



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑪ CH 654 118 A5

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: G 03 C 1/02

**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

⑫ **FASCICULE DU BREVET** A5

⑳ Numéro de la demande: 6526/82

㉔ Date de dépôt: 09.11.1982

㉓ Priorité(s): 12.11.1981 US 320909  
30.09.1982 US 431913

㉒ Brevet délivré le: 31.01.1986

㉑ Fascicule du brevet  
publié le: 31.01.1986

㉒ Titulaire(s):  
Eastman Kodak Company, Rochester/NY (US)

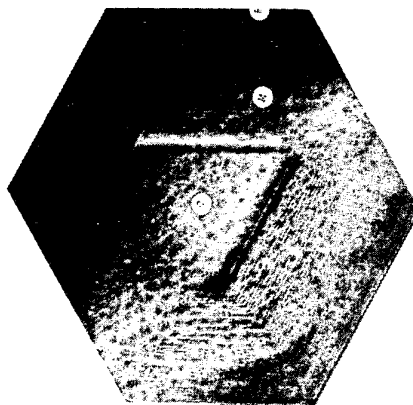
㉒ Inventeur(s):  
Solberg, John Carl, Rochester/NY (US)  
Wilgus, Herbert Sedgwick, III, Conesus/NY (US)  
Piggin, Roger Hugh, Abbots Langley/Herts (GB)

㉒ Mandataire:  
Kirker & Cie SA, Genève

⑤④ **Produits photographiques au bromoiodure d'argent.**

⑤⑦ On décrit un produit photographique contenant au moins une couche d'émulsion au bromoiodure d'argent dont les grains sont tabulaires.

Les grains tabulaires de bromoiodure d'argent ont 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 supérieur à 8:1; la teneur en iode est plus faible dans la région centrale des grains que dans la région périphérique. Ces grains tabulaires représentent au moins 50% de la surface projetée totale des grains de bromoiodure d'argent.



## REVENDECATIONS

1. Produit photographique comprenant un support et au moins une couche d'émulsion photosensible formée d'un milieu dispersant et de grains tabulaires de bromo-iodure d'argent, caractérisé en ce qu'au moins 50% de la surface projetée totale des grains de bromo-iodure d'argent est constituée par des grains tabulaires ayant deux faces principales opposées parallèles, une épaisseur inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , un diamètre d'au moins 0,6  $\mu\text{m}$ , le diamètre du grain étant défini comme le diamètre d'un cercle dont la surface est égale à la surface projetée du grain, et un indice de forme moyen, défini comme le rapport du diamètre du grain à son épaisseur, supérieur à 8:1, au moins une partie de ces grains de bromo-iodure d'argent tabulaires comprenant une région centrale comprise entre les faces principales, contenant une proportion d'iodure plus faible qu'au moins une région périphérique comprise aussi entre les faces principales.
2. Produit photographique conforme à la revendication 1, caractérisé en ce qu'au moins 50% de la surface projetée totale est constituée par des grains tabulaires de bromo-iodure d'argent dont l'épaisseur est inférieure à 0,3  $\mu\text{m}$ .
3. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent ont un indice de forme moyen d'au moins 12:1.
4. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent ont un indice de forme moyen d'au moins 20:1.
5. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 4, dans lequel les teneurs en iodure dans la région centrale et dans la région périphérique diffèrent d'au moins 1% en moles.
6. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la région centrale contient de 0 à 5% en moles d'iodure et la région périphérique contient jusqu'à 20% en moles d'iodure.
7. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la région centrale contient de 0 à 5% en moles d'iodure, excepté dans des zones contiguës aux faces principales, zones contiguës dont l'épaisseur est inférieure à 0,035  $\mu\text{m}$ .
8. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la région périphérique est une région annulaire entourant la région centrale, et la concentration en iodure dans les grains tabulaires augmente progressivement de la région centrale vers la région annulaire.
9. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'iodure présent dans les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent augmente de façon brusque à l'interface de la région centrale et des régions périphériques.
10. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent représentent au moins 70% de la surface projetée totale des grains de bromo-iodure d'argent.
11. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent représentent au moins 90% de la surface projetée totale des grains de bromo-iodure d'argent.
12. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'intérieur des grains tabulaires de bromo-iodure d'argent est dopé.
13. Produit photographique conforme à la revendication 12, caractérisé en ce que l'intérieur des grains tabulaires de bromo-iodure d'argent est dopé avec un métal du groupe VIII de la Classification périodique des éléments.
14. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent sont sensibilisés chimiquement en surface avec un métal noble, un chalcogène, un sensibilisateur par réduction, ou une association de ces sensibilisateurs.
15. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent sont sensibilisés chimiquement en présence d'un agent de maturation.
16. Produit photographique conforme à la revendication 15, caractérisé en ce que l'agent de maturation contient du soufre.
17. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent sont sensibilisés spectralement dans le minuscule bleu du spectre.
18. Produit photographique conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que la région périphérique est une région annulaire entourant la région centrale et contenant au moins 6 mol% d'iodure.
19. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'un sensibilisateur spectral dans le bleu ou dans le minuscule bleu est adsorbé à la surface des grains de bromo-iodure d'argent.
20. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent sont sensibilisés chimiquement de façon optimale 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 minuscule bleu du spectre.
21. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce que les grains tabulaires ont un indice de forme moyen compris entre 20:1 et 100:1.
22. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que les grains sont sensibilisés chimiquement en présence d'au moins une partie du colorant sensibilisateur spectral.
23. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'un halogénure d'argent supplémentaire est présent à la surface des grains de bromo-iodure d'argent, en quantité suffisante pour augmenter la sensibilité.
24. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 23, caractérisé en ce que la couche d'émulsion photosensible formée d'un milieu de dispersion et de grains tabulaires de bromo-iodure d'argent est placée pour recevoir de la lumière transmise sans diffusion.
25. Produit photographique conforme à l'une des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent ont un diamètre moyen d'au moins 2  $\mu\text{m}$ .
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 bromo-iodure d'argent sont, de façon optimale, sensibilisés chimiquement et spectralement, de façon orthochromatique ou panchromatique.
27. 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 de bromo-iodure d'argent est au-dessus d'une autre couche d'émulsion aux halogénures d'argent formatrice d'images et est disposée de façon à recevoir pendant l'exposition de la lumière qui n'a pas été diffusée par une couche transmettant la lumière placée au-dessus.
28. Produit conforme à la revendication 27 pour la photographie en noir et blanc, caractérisé en ce que la couche d'émulsion contenant les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent est la couche la plus externe du produit photographique.
29. Produit conforme à l'une des revendications 26 à 28, pour la photographie en noir et blanc, caractérisé en ce que les grains de bromo-iodure d'argent sont sensibilisés chimiquement avec au moins un sensibilisateur à l'or, au soufre ou au sélénium, en présence d'un thiocyanate comme agent de maturation.
30. Produit conforme à l'une des revendications 1 à 25, pour la photographie en couleurs, caractérisé en ce qu'il est formé d'un support et de couches d'émulsions pour enregistrer séparément le bleu,

le vert et le rouge, formées chacune d'un milieu dispersant et de grains de bromo-iodure d'argent, les couches d'émulsion enregistrant le vert et le rouge contenant respectivement des colorants sensibilisateurs spectraux pour le vert et pour le rouge, et au moins une des couches d'émulsion enregistrant le vert et le rouge contenant des grains tabulaires de bromo-iodure d'argent.

31. Produit conforme à la revendication 30, caractérisé en ce que l'une des couches d'émulsion contenant les grains tabulaires de bromo-iodure 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 bromo-iodure d'argent est placée pour recevoir de la lumière transmise sans diffusion, et située au-dessus d'au moins une autre couche d'émulsion du produit photographique.

33. Produit conforme à l'une des revendications 30 à 32, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent ont un diamètre moyen d'au moins 2  $\mu\text{m}$ .

34. Produit conforme à la revendication 30, caractérisé en ce que la couche d'émulsion enregistrant le bleu est formée de grains tabulaires de bromo-iodure d'argent sensibilisés chimiquement et spectralement tels que définis dans l'une des revendications 1 et 3 à 25.

35. Produit conforme à l'une des revendications 30 à 34, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent sont sensibilisés chimiquement en surface avec un sensibilisateur à l'or et au moins un sensibilisateur au soufre ou au sélénium.

36. Produit conforme à l'une des revendications 30 à 35, caractérisé en ce qu'au moins une des couches d'émulsion contenant les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent est placée pour recevoir, pendant l'exposition du produit 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 cette 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 cette couche est destinée à enregistrer, et

$\log E_B$  étant le logarithme de l'exposition à la lumière bleue que reçoit en même temps cette même couche d'émulsion.

37. Produit conforme à la revendication 36, 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 les grains tabulaires.

38. Produit conforme à l'une des revendications 36 ou 37, caractérisé en ce qu'au moins une des couches contenant les grains tabulaires est placée pour recevoir la radiation d'exposition avant la couche d'émulsion enregistrant le bleu.

39. Produit conforme à l'une des revendications 36 ou 37, caractérisé en ce qu'une des couches contenant les grains tabulaires est placée pour recevoir la radiation d'exposition avant toutes les autres couches d'émulsions aux halogénures d'argent du produit photographique.

40. Produit conforme à l'une des revendications 30 à 39, caractérisé en ce que les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent sont présents dans la couche d'émulsion enregistrant le vert et/ou la couche d'émulsion enregistrant le rouge.

41. Produit conforme à l'une des revendications 30 à 40, formé d'un support et d'éléments de couches formateurs de colorant enregistrant séparément le bleu, le vert et le rouge, caractérisé par les points suivants:

les éléments de couches sont choisis de telle sorte qu'après exposition à une température de couleurs de 5500°K à travers une échelle de densités spectralement non sélective, et traitement, ils présentent, par rapport à leur contraste et à leur 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 bleue, verte et rouge, conformément à la norme américaine PH2.1-1952;

chacun des éléments comprend au moins une couche d'émulsion formée d'un milieu dispersant et de grains de bromo-iodure d'argent;

les grains de bromo-iodure d'argent d'un ensemble de trois couches d'émulsions enregistrant séparément le bleu, le vert et le rouge, sont placés pour recevoir le rayonnement d'exposition avant toute autre couche d'émulsion, et ont un diamètre moyen d'au moins 0,7  $\mu\text{m}$ ;

les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent dans les couches d'émulsion enregistrant le vert et le rouge dudit ensemble de trois émulsions ont deux faces principales parallèles opposées avec, comprise entre les faces principales, une région centrale comprenant moins de 3% en moles d'iodure et une région périphérique contenant au moins 6% en moles d'iodure, ont une épaisseur de moins 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 bromo-iodure 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 ou au sélénium;

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

42. Produit conforme à la revendication 41, caractérisé en ce que les éléments formateurs de colorant enregistrant le vert et le rouge d'un ensemble de trois éléments présentent une rapidité dans le minus bleu supérieure à au moins dix fois leur rapidité dans le bleu.

43. Produit conforme à la revendication 41, 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 vingt fois supérieure à leur rapidité dans le bleu.

44. Produit conforme à la revendication 41, 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 minus bleu fourni par le produit.

45. Produit conforme à l'une des revendications 41 ou 42, caractérisé en ce que la rapidité dans le bleu de l'enregistrement du bleu fourni par le produit est au moins dix fois supérieure à la rapidité dans le bleu de l'enregistrement du minus bleu fourni par le produit.

46. Produit conforme à l'une des revendications 41 à 45, caractérisé en ce que les éléments de couches formateurs de colorant enregistrant séparément le bleu, le vert et le rouge contiennent des coupleurs formateurs de colorants respectivement jaune, magenta et bleu-vert.

47. Produit conforme à l'une des revendications 41 à 46, caractérisé en ce que la couche d'émulsion enregistrant le bleu d'un ensemble de trois éléments contient un pourcentage en moles d'iodure plus élevé que les couches d'émulsions enregistrant le vert et le rouge d'un ensemble de trois éléments.

48. Produit conforme à l'une des revendications 36 à 47, formé d'un support et d'éléments de couches formateurs de colorant enregistrant séparément le bleu, le vert et le rouge, contenant des formateurs de colorants respectivement jaune, magenta et bleu-vert, et contenant au moins une couche d'émulsion aux halogénures d'argent, caractérisé par les points suivants:

les éléments sont 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, ils présentent, par rapport à leur contraste et à leur 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 bleue, verte et rouge, conformément à la norme américaine PH2.1-1952;

un ensemble de trois couches d'émulsion enregistrant séparément le bleu, le vert et le rouge est placé de façon à recevoir le rayonnement d'exposition avant toute autre couche d'émulsion;

au moins une des couches d'émulsion enregistrant le vert et le rouge dudit ensemble est placée pour recevoir le rayonnement d'exposition, transmis pratiquement sans diffusion avant au moins une autre couche d'émulsion, et 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 ladite couche d'émulsion étant inférieur à 0,6, où:

$$\Delta \log E = \log E_r - \log E_b$$

$\log E_r$  étant le logarithme de l'exposition à la lumière rouge ou verte que ladite couche d'émulsion est destinée à enregistrer, et  $\log E_b$  étant le logarithme de l'exposition à la lumière bleue que reçoit en même temps ladite couche d'émulsion, et

il contient des grains de bromo-iodure d'argent ayant un diamètre moyen d'au moins 1,0  $\mu\text{m}$  dont certains sont des grains de bromo-iodure d'argent tabulaires sensibilisés chimiquement et spectralement de façon optimale, ayant des faces principales parallèles opposées, avec entre ces faces principales une région centrale contenant moins de 3% en moles d'iodure et une région périphérique contenant au moins 6% en moles d'iodure, 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, représentant au moins 70% de la surface totale projetée des grains de bromo-iodure d'argent.

La présente invention concerne un produit photographique comprenant un support et au moins une couche d'émulsion photosensible formée d'un milieu de dispersion et de grains de bromo-iodure d'argent tabulaires.

#### A. Grains de bromo-iodure d'argent

Les émulsions sensibles aux radiations utilisées en photographie sont formées d'un milieu de dispersion, habituellement de la gélatine, contenant des microcristaux (connus sous le nom de grains) d'halogénure d'argent photosensible. Les émulsions autres que celles au bromo-iodure d'argent n'ont guère d'utilité pour les produits photographiques destinés à la prise de vue. La dénomination de bromo-iodure d'argent ne désigne pas de cristaux de bromure d'argent, d'une part, et de cristaux d'iodure d'argent, d'autre part, mais des cristaux qui contiennent à la fois du bromure et de l'iodure. Habituellement, en photographie, les grains de bromo-iodure d'argent sont formés d'un réseau cristallin de bromure d'argent dans lequel l'iodure d'argent peut être incorporé jusqu'à sa limite de solubilité dans le bromure d'argent, c'est-à-dire jusqu'à environ 40 mol% d'iodure, suivant la température de formation du grain. Sauf indication contraire, tous les pourcentages d'halogénure sont donnés par rapport à l'argent présent dans l'émulsion, le grain, ou la région du grain considérés; par exemple, un grain de bromo-iodure d'argent contenant 40 mol% d'iodure contient aussi 60 mol% de bromure. Les concentrations en iodure dans les émulsions de bromo-iodure d'argent représentent un compromis pratique entre, d'une part, les avantages procurés par l'iodure, telles une meilleure formation de l'image latente, une meilleure sensibilité naturelle et une meilleure adsorption des additifs, et, d'autre part, les inconvénients inhérents à des concentrations élevées en iodure, telles l'inhibition du développement et la résistance à la sensibilisation chimique.

Duffin, dans l'ouvrage «Photographic Emulsion Chemistry», Focal Press, 1966, p. 18, écrit:

«Un facteur important à considérer dans le cas des émulsions d'iodobromure est la place de l'iodure, qui peut être principalement au centre du grain, être réparti dans tout le grain, ou être principale-

ment sur la surface externe du grain. La localisation de l'iodure est déterminée par les conditions de préparation et exerce évidemment une influence sur les propriétés physiques et chimiques du cristal.»

L'iodure d'argent est beaucoup moins soluble que le bromure d'argent; par suite, dans une précipitation à simple jet où le bromure et l'iodure sont l'un et l'autre initialement entièrement présents dans le réacteur, et où le sel d'argent est ajouté dans le réacteur pour former les grains de bromo-iodure d'argent, l'iodure d'argent tend à précipiter en premier et à se concentrer au centre des grains. Dans une précipitation à double jet, où l'iodure et le bromure sont ajoutés ensemble dans le réacteur, en même temps que le sel d'argent, il est possible de répartir l'iodure d'argent dans tout le grain. En continuant l'addition de l'iodure tandis qu'on arrête ou qu'on diminue l'addition du bromure, il est possible de former sur les grains une coque d'iodure d'argent ou de bromo-iodure d'argent ayant une teneur en iodure plus élevée. Des procédés pour obtenir une localisation sélective de l'iodure d'argent dans les grains sont décrits aux brevets des EUA N°s 3206313, 3317322, 3505068, 4210450, et aux brevets britanniques N°s 1027146 et 1477901.

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, 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 EUA N° 3894871 et par Zelikman et Levi dans «Making and Coating Photographic Emulsions», Focal Press, 1964, pp. 221-223. On 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 ions argent) des émulsions a été modifié pendant la précipitation, comme cela est le cas par exemple dans les procédés de précipitation par 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 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 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 and 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 5:1 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 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.

Des émulsions à grains tabulaires de bromo-iodure d'argent ont été décrites dans la technique antérieure, mais aucune de ces émulsions ne présente en fait un indice de forme moyen élevé. La question des grains tabulaires de bromo-iodure 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, juillet 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. Gutoff, dans «Nucleation and Growth Rates During the Precipitation of Silver Halide Photographic Emulsions», «Photographic Sciences and Engineering», vol. 14, N° 4, juillet-août 1960, pp. 248-257, décrit la préparation d'émulsions de bromure et de bromo-iodure 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 tabulaires ont récemment été décrits dans des publications. Le brevet des EUA N° 4063951 décrit la formation de cristaux d'halogénures d'argent de forme tabulaire limités par des faces cubiques (100) et dont l'indice de forme (calculé par rapport à la longueur d'arête) est compris entre 1,5 et 7:1. Les grains tabulaires présentent une forme carrée ou rectangulaire caractéristique des faces cristallines (100). Le brevet des EUA N° 4067739 décrit la préparation d'émulsions aux halogénures d'argent constituées en majeure partie de cristaux maclés de type octaédrique; 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 négatif de la concentration en ions bromure). Les brevets des EUA N°s 4150994, 4184877 et 4184878, ainsi que le brevet anglais N° 1570581 et les publications de demandes de brevets allemands N°s 2905655 et 2921077 concernent la formation de grains d'halogénures d'argent maclés tabulaires de forme octaédrique à partir de germes d'ensemencement cristallins dont la teneur en iode est au moins de 90% en moles. 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 vue en noir et blanc et en couleurs. Selon le brevet des EUA N° 4063951, 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, que les indices de forme des grains obtenus selon les autres références citées ci-dessus sont eux aussi inférieurs à 7:1. La demande de brevet japonais N° 142329, publiée le 6 novembre 1980, reprend apparemment les mêmes éléments que ceux du brevet des EUA N° 4150994, bien que n'étant pas limitée à l'utilisation de germes d'ensemencement cristallins d'iodure d'argent.

### B. Rapidité, granularité et sensibilisation

La photographie au moyen d'halogénures d'argent utilise, ainsi qu'on l'a indiqué, des 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.

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 bru-

taile de la discrimination d'image (densité maximale moins densité minimale). Cette baisse résulte d'une augmentation du voile (densité minimale). La sensibilisation chimique optimale consiste donc à trouver le meilleur compromis entre la rapidité, la discrimination d'image et la densité minimale, 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 en général 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 cela 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 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 fig. 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, 4 et 5 de même composition qui diffèrent chacune par la taille des grains, tout en étant par ailleurs sensibilisées, couchées et traitées de façon identique. Les émulsions présentent respectivement une rapidité maximale et une granularité différente, 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 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 rapidité/granularité meilleure que celle de n'importe laquelle des émulsions

sions 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 identique à celle de l'émulsion 2, mais avec une granularité très inférieure. L'émulsion 7 présente une rapidité supérieure 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 ligne A, présente la relation rapidité/granularité la plus mauvaise de la fig. 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 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 précision les relations rapidité/granularité d'une série d'émulsions 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/granularité de produits photographiques dont les courbes caractéristiques sont similaires. Toutefois, des comparaisons quantitatives de relations rapidité/granularité 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 que les autres caractéristiques photographiques deviennent différentes. En outre, des comparaisons de relations rapidité/granularité entre des produits photographiques formant des images argentiques, par exemple des produits pour la photographie en noir et blanc, et des produits qui forment des images en couleurs, font intervenir de nombreuses considérations autres que celles relatives à la 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. 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, 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, 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. Le brevet des EUA N° 3320069 décrit une émulsion de bromo-iodure d'argent dont la teneur en iodure est comprise entre 1 et 10% en moles 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). L'émulsion est sensibilisée au soufre, au sélénium ou au tellure. Elle 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'intensités et traitée à 20°C dans le révélateur Kodak DK-50 (révélateur au N-méthyl-p-aminophénol et au sulfate d'hydroquinone) pendant 5 min. 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 200. 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 EUA N°s 2221805, 2222264 et 2642361. Les émulsions du brevet des EUA N° 3320069 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 quelles 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 Speed and 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 bromo-iodure et de bromure d'argent en l'absence de sensibilisation spectrale. Lorsque la surface projetée 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 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, cela 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 photochimique. Tani suggère qu'une possibilité, pour améliorer la relation rapidité/granularité de grains d'halogénures d'argent de grande taille, serait de préparer des émulsions à cœur 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 EUA N° 3979213.)

### C. 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, 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'halogénures 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 fig. 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.

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 EUA N° 3402046 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 de deux couches est responsable d'une perte de netteté dans la couche sensible au vert. Selon le brevet des EUA N° 3402046, 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.

#### D. Séparation des rapidités dans le bleu et le minus bleu

La sensibilité naturelle des émulsions de bromo-iodure 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 pour des expositions à la lumière verte et/ou rouge (minus bleu), elle sont sensibilisées spectralement en conséquence. En ce qui

concerne la photographie en noir et blanc et la photographie monochromatique (chromogène), 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 bromo-iodure d'argent pour les émulsions 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 inconvénient. En effet, dans ces couches d'émulsion, les 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 bromo-iodure d'argent, la question de l'altération des 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 bromo-iodure 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 bromo-iodure 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 des couches d'émulsion derrière une couche filtrante 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 bromo-iodure 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'émul-

sion 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 fréquemment 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. Cela 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 réfléchiée 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 N° 1560963; 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 EUA N° 2344084 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 EUA N°s 2388859 et 2456954, on propose d'éliminer la contamination due à 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 respectivement bleue, verte et rouge 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 EUA N°s 2388859 et 2456954, on utilise des grains de bromo-iodure 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 des grains. Mais, là encore, si le but recherché est d'obtenir des couches d'émulsion enregistrant le minus bleu, qui possèdent une rapidité photographique excédant un niveau très moyen, l'obtention d'une couche d'émulsion enregistrant le bleu, dont la rapidité sera au moins dix fois supérieure, n'est pas possible en maintenant un niveau de grain acceptable, même en aug-

mentant le pourcentage en iodure dans la couche d'émulsion enregistrant le bleu.

Les filtres jaunes, bien qu'ils soient utilisés pour 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 séparation des sensibilités dans le bleu et le minus bleu des couches d'émulsion de bromo-iodure d'argent destinées à enregistrer le minus bleu du spectre.

La présente invention a pour objet un produit photographique constitué d'un support, et d'au moins une couche d'émulsion sensible aux radiations formée d'un milieu de dispersion et de grains tabulaires de bromo-iodure d'argent; ces produits: a) présentent une meilleure séparation entre les rapidités dans la partie du spectre à laquelle les grains de bromo-iodure d'argent sont naturellement sensibles et dans la partie du spectre pour laquelle les grains de bromo-iodure d'argent ont été sensibilisés spectralement, b) ont une meilleure relation rapidité/granularité, et c) présentent une netteté accrue.

Le produit photographique selon l'invention, présentant les propriétés ci-dessus, est caractérisé en ce qu'au moins la moitié de la surface totale projetée des grains de bromo-iodure d'argent est constituée par des grains tabulaires ayant deux faces principales opposées parallèles, une épaisseur inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , un diamètre d'au moins 0,6  $\mu\text{m}$  (le diamètre du grain étant défini comme le diamètre d'un cercle dont la surface est égale à la surface projetée du grain), et un indice de forme moyen, défini comme le rapport du diamètre du grain à son épaisseur, supérieur à 8:1; en outre, ces grains tabulaires de bromo-iodure d'argent comprennent au moins une région centrale, comprise entre les deux faces principales, contenant une proportion d'iodure plus faible que dans au moins une région périphérique comprise aussi entre les deux faces principales.

La présente invention offre des avantages uniques et totalement inattendus. Si on compare des produits photographiques selon l'invention à des produits photographiques contenant des émulsions classiques au bromo-iodure d'argent ou des émulsions à grains tabulaires de faible indice de forme décrites antérieurement, on constate qu'on obtient de bien meilleures relations rapidité/granularité, par exemple la rapidité photographique est plus élevée pour une granularité comparable, ou la granularité est réduite pour une rapidité comparable. En outre, les émulsions de l'invention sont supérieures, en ce qui concerne ces mêmes propriétés photographiques, à des émulsions à cœur et à coque, avec des concentrations superficielles en iodure comparables, mais constituées de grains non tabulaires. Les émulsions selon l'invention sont particulièrement avantageuses quand elles sont sensibilisées spectralement et utilisées pour produire des images en couleurs; de façon inattendue, ces émulsions fournissent des rendements en colorant accrus quand on les utilise avec des révélateurs chromogènes et des coupleurs formateurs de colorant.

Les produits photographiques selon l'invention utilisant des émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé augmentent la netteté des couches d'émulsions sous-jacentes lorsque ces émulsions sont disposées pour recevoir la lumière sans diffusion notable. Les émulsions selon l'invention sont particulièrement efficaces à cet égard lorsqu'elles sont disposées de façon à être dans les couches les plus proches de la source d'exposition. Si les émulsions selon l'invention sont sensibilisées spectralement hors de la partie bleue du spectre, on constate une grande séparation entre la sensibilité dans la région bleue du spectre et la sensibilité dans la région du spectre à laquelle elles ont été spectralement sensibilisées. Les émulsions de bromo-iodure d'argent à grains tabulaires sensibilisées dans le minus bleu sont beaucoup moins sensibles à la lumière bleue qu'à la lumière du minus bleu, et elles ne nécessitent aucun filtre de protection pour donner des enregistrements acceptables du minus bleu quand on les expose avec de la lumière neutre, par exemple la lumière du jour à 5500°K. Les augmentations de sensibilité au bleu obtenues en utilisant des sensibilisateurs spectraux pour le bleu avec les émul-



sions de bromo-iodure d'argent de la présente invention, sont très fortes si on les compare avec la rapidité naturelle de ces émulsions dans le bleu.

La comparaison de produits photographiques formés de produits photographiques selon l'invention avec des produits radiographiques semblables contenant des émulsions classiques montre que l'exposition à travers le support est réduite grâce aux émulsions selon l'invention. On peut aussi obtenir un niveau d'exposition à travers le support comparable à celui des produits classiques avec les émulsions de l'invention, mais avec un titre en argent plus faible.

Les émulsions de l'invention peuvent aussi être utilisées dans les produits pour la photographie par transfert d'image. On obtient ainsi des produits photographiques par transfert d'image qui peuvent présenter un meilleur rapport rapidité/titre argentique (quantité d'halogène d'argent par unité de surface), un accès plus rapide à une image transférée visible et un contraste plus fort de l'image transférée pour un temps de développement plus court.

Les fig. 1, 12 et 13 sont des graphiques représentant la variation de la rapidité en fonction de la granularité.

Les fig. 2 et 4 sont des schémas relatifs à la diffusion de la lumière.

Les fig. 3 et 6 sont des reproductions de photomicrographies d'émulsions de bromo-iodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, selon l'invention.

La fig. 5 est un graphique représentant la variation de la teneur en iode en fonction du nombre de moles de bromo-iodure d'argent précipité.

Les fig. 7 à 11 sont des reproductions de photomicrographies de grains tabulaires d'indice de forme élevé, selon l'invention.

Le terme indice de forme élevé appliqué aux émulsions de bromo-iodure d'argent de l'invention signifie que les grains de bromo-iodure d'argent dont l'épaisseur est inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieure à 0,3  $\mu\text{m}$ , et de façon optimale inférieure à 0,2  $\mu\text{m}$ , et dont le diamètre est au moins de 0,6  $\mu\text{m}$ , ont un indice de forme moyen supérieur à 8:1 et représentent au moins 50% de la surface projetée totale des grains d'halogénures d'argent. Les grains tabulaires qui satisfont individuellement aux critères de diamètre et d'épaisseur indiqués ci-dessus sont désignés ci-après par l'expression grains tabulaires d'indice de forme élevé. (Cette expression est appliquée de la même façon à des émulsions et à des grains de compositions en halogénure différentes.)

Les avantages qu'on obtient avec les émulsions à grains tabulaires ainsi définies sont attribuables à la localisation unique de l'iodure à l'intérieur des grains. Les grains tabulaires d'indice de forme élevé sont caractérisés par deux faces principales opposées parallèles et par une région centrale comprise entre les deux faces principales contenant une proportion d'iodure plus faible que dans au moins une région périphérique du même grain, comprise aussi entre les deux faces principales. Sous une forme préférée, la région périphérique est une région annulaire entourant la région centrale. La région centrale forme habituellement la partie du grain précipitée la première. Toutefois, on peut introduire la région centrale au cours de la précipitation; par exemple, dans certains cas, la région centrale peut elle-même entourer une région préalablement précipitée, ayant une teneur plus élevée en iode.

La région centrale peut être formée essentiellement de bromure d'argent ou de bromo-iodure d'argent; de préférence, sa teneur en iode est inférieure à 5% en moles (de façon optimale, inférieure à 3% en moles), et plus faible d'au moins 1 mol% que celle de la région latérale. La teneur en iode dans la région périphérique peut atteindre la limite de saturation de l'iodure d'argent dans le réseau cristallin de bromure d'argent à la température de précipitation, soit environ 40% en moles pour une température de précipitation de 90°C. La région périphérique contient de préférence de 6 à 20% en moles d'iodure.

La région centrale forme une partie du grain tabulaire dont l'importance peut varier suivant un certain nombre de facteurs tels que les épaisseurs et les indices de forme des grains, les concentrations en

iodure dans la région latérale, la nature du révélateur, les additifs et l'utilisation photographique finale. On évalue de façon classique l'importance de la partie centrale des grains tabulaires. En fonction d'un certain nombre de facteurs, parmi lesquels ceux indiqués ci-dessus, la région centrale peut constituer de 1 à 99% en masse des grains tabulaires d'indice de forme élevé. Dans beaucoup d'applications, par exemple celles dans lesquelles les épaisseurs et les indices de forme des grains ont les valeurs préférées, la teneur en iode varie progressivement et la région latérale est annulaire, la région centrale constitue de 2 à 50% et, de façon optimale, de 4 à 15%, des grains tabulaires d'indice de forme élevé. Au contraire, lorsque la variation de concentration en iode entre les régions centrale et latérale est brusque, la région centrale constitue de préférence de 97 à 75% des grains tabulaires.

On peut obtenir la localisation spécifique de l'iodure simplement en augmentant la proportion d'iodure présent au cours de la croissance des grains tabulaires. Il est connu que, durant la croissance des grains tabulaires, l'halogénure d'argent se dépose de façon prédominante, sinon entièrement, sur les bords des grains. En choisissant convenablement les conditions de précipitation, l'épaisseur des grains tabulaires augmente peu, et même pas du tout, après la nucléation initiale. En changeant brutalement la concentration en iode présent pendant la précipitation des grains, il est possible de produire une augmentation brutale de la concentration en iode dans une ou plusieurs régions périphériques vers les bords du grain par rapport à la région centrale. Dans certains cas, ces régions périphériques apparaissent crénelées. Il est possible aussi d'augmenter progressivement la concentration en iode de façon à obtenir une variation continue depuis la région centrale vers une région annulaire. Il est aussi possible, bien que ce ne soit pas habituellement avantageux, d'abaisser la concentration en iode dans la partie la plus externe des grains tabulaires.

La limitation de la région centrale par les faces principales opposées des grains tabulaires est une caractéristique importante de l'invention. Il n'est pas nécessaire que la teneur en iode soit uniforme dans la région centrale. Par exemple, la teneur en iode peut être plus forte, et habituellement est effectivement plus forte au voisinage des faces principales des grains tabulaires. Ainsi, par concentration en iode dans la région centrale ou dans la région périphérique d'un grain tabulaire, on désigne la concentration moyenne dans ces régions. Les régions centrale et périphérique peuvent présenter la même concentration superficielle en iode sur les faces principales, mais il est avantageux que la différence de concentration en iode entre la région centrale et la région périphérique soit celle indiquée ci-dessus à partir d'une profondeur de 0,035  $\mu\text{m}$ , et de préférence à partir d'une profondeur de 0,025  $\mu\text{m}$  dans l'épaisseur du grain, ces distances étant mesurées perpendiculairement aux faces principales. En d'autres termes, dans la région centrale, l'épaisseur de la zone superficielle où la concentration en iode peut être celle de la région périphérique n'excède pas 0,035  $\mu\text{m}$  et de préférence 0,025  $\mu\text{m}$ .

Les grains tabulaires de bromo-iodure d'argent d'indice de forme élevé selon la présente invention sont ceux dont l'épaisseur est inférieure à 0,3  $\mu\text{m}$ , 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 de 20:1. On peut obtenir des indices de forme moyens très élevés (100:1 et même 200:1 ou davantage). 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'halogénures d'argent.

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 0,05  $\mu\text{m}$ , bien qu'en principe des grains tabulaires encore plus minces puissent être utilisés. Pour certaines applications particulières, par exemple 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 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 l'invention ne doit pas excéder 0,3  $\mu\text{m}$ .

Les caractéristiques des grains des émulsions aux halogénures d'argent indiquées 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 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 photomicrographie 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 chaque grain et d'identifier ceux des grains tabulaires dont l'épaisseur est inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , et 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 tabulaires de l'échantillon dont l'épaisseur est inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$ , et 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 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 moins de 0,3  $\mu\text{m}$ , et un diamètre d'au moins 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 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 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 référence a été choisi; ce grain a une épaisseur de moins de 0,5  $\mu\text{m}$  et de préférence de moins de 0,3  $\mu\text{m}$ . 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 fig. 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 fig. 3 sont des grains tabulaires dont l'épaisseur et le diamètre remplissent ces conditions. L'indice de forme moyen de ces grains est de 16:1. 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 0,3  $\mu\text{m}$ . Le grain 105 constitue un exemple de grain fin qui ne remplit pas les conditions relatives au diamètre. En fonction des conditions de préparation de l'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 présentes 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 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.

On peut préparer des émulsions au bromo-iodure d'argent d'indice de forme élevé, en régulant l'introduction de l'iodure, 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 bromo-iodure 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 bromo-iodure d'argent, suivant les indications du brevet belge N° 886645 et du brevet français N° 2471620; le volume de milieu de dispersion présent au départ dans le réacteur peut donc être égal ou même légèrement supérieur au volume de l'émulsion de bromo-iodure 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 agents de maturation des halogénures d'argent et/ou des 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 du bromo-iodure 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 bromo-iodure d'argent, est présente au départ dans le réacteur pour ajuster la concentration en ions bromure au commencement de la précipitation du bromo-iodure 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, cela 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 moles par rapport à la quantité totale d'halogénures présent 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 bromo-iodure 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 bromo-iodure d'argent qui ne sont pas 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 pI, le pAg sont respectivement définis de la même façon pour les concentrations en ions hydrogène, iodure et argent.

Pendant la précipitation, les sels d'argent, le bromure et l'iodeure sont ajoutés au réacteur selon des techniques bien connues. En général, on introduit dans le réacteur une 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'iodeure. Le bromure et l'iodeure sont aussi introduits sous forme de solution aqueuse d'un ou plusieurs sels d'ammonium ou de métaux alcalins, par exemple de sodium ou 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'iodeure. L'iodeure et le bromure peuvent être ajoutés au réacteur séparément ou sous la forme d'un mélange.

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'argent et l'iodeure d'argent au fur et à mesure que l'addition du sel d'argent, de bromure et d'iodeure se poursuit. La précipitation de bromure et d'iodeure d'argent sur les germes existants constitue la phase de croissance de la formation des grains. L'indice de forme des grains tabulaires formés selon la présente invention est moins influencé par la concentration en iodeure 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'introduction 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 des émulsions à polydispersité élevée. Si le pBr s'élève au-dessus de 2,2 pendant la croissance des grains tabulaires, cela 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 supérieure à 8:1.

Une variante pour l'introduction des sels d'argent, du bromure et de l'iodeure 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 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 grains maximal utile dépend des conditions spécifiques régnant dans le réacteur, par exemple la température et la présence d'agent de solubilisation ou de maturation. On peut ainsi introduire des grains de bromure d'argent, d'iodeure d'argent et/ou de bromo-iodeure d'argent; étant donné que le bromure et/ou l'iodeure précipite de façon préférentielle au chlorure, il est aussi possible d'utiliser des grains de chlorobromure d'argent et de chlorobromo-iodeure 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 de la concentration en iodeure et des conditions relatives au pBr énoncées ci-dessus, la concentration et le débit des jets de sels d'argent, de bromure et d'iodeure 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 mol/l, bien que des intervalles plus larges puissent être envisagés, allant de 0,01 mol/l à la saturation. Les techniques de précipitation 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 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 les indications données aux brevets des EUA N°s 3672900, 3650757, 4242445, ainsi qu'à la publication de la demande de brevet allemand N° 2107118, à la demande de brevet européen N° 80102242 et par Wey dans «Photographic Science and Engineering», vol. 21, N° 1, janvier-février 1977,

p. 14 ss. En évitant la formation de germes supplémentaires dans l'étape de croissance, on peut obtenir des populations relativement monodispersées de grains tabulaires d'halogénures d'argent. Des émulsions dont les coefficients de variation sont inférieurs à environ 30% peuvent être préparées. On 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 de variation est sensiblement plus élevé.

La préparation des émulsions de bromo-iodeure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé a été décrit en se référant à un procédé fournissant des émulsions qui sont neutres ou non amoniales; 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 EUA N° 4150994, ainsi que dans les publications des demandes allemandes N°s 2985655 et 2921077. Selon une forme préférée, on abaisse la concentration en iodeure d'argent dans le réacteur en dessous de 0,05 mol/l et le diamètre maximal des grains d'iodeure d'argent initialement présent dans le réacteur en dessous de 0,05  $\mu\text{m}$ .

On peut obtenir la localisation et la concentration de l'iodeure que l'on souhaite dans les grains tabulaires de bromo-iodeure d'argent selon l'invention en réglant l'introduction de l'iodeure. Pour obtenir une concentration en iodeure limitée dans la région centrale, on peut retarder ou limiter l'introduction initiale d'iodeure jusqu'à ce que la région centrale du grain soit formée. L'iodeure d'argent étant beaucoup moins soluble que les autres halogénures d'argent, il y a beaucoup moins d'iodeure en solution pendant la précipitation, même si les vitesses d'addition du bromure et de l'iodeure sont égales; presque tout l'iodeure introduit précipite immédiatement, tandis que l'ion halogénure en solution est principalement du bromure. En d'autres termes, l'iodeure s'incorpore à la partie du grain en croissance au fur et à mesure qu'il est ajouté dans le réacteur. Toutefois, il peut quand même se produire une certaine migration de l'iodeure à l'intérieur du grain. On constate, par exemple, que la proportion d'iodeure présent dans la région centrale est légèrement supérieure à celle qu'on peut normalement espérer d'après la concentration en bromure et en iodeure introduits simultanément pendant la formation de la région centrale des grains. On compense cette migration de l'iodeure à l'intérieur du grain par des ajustements mineurs à la portée du technicien.

En ajustant la proportion d'iodeure dans les halogénures qu'on introduit au cours de la précipitation, il est possible d'augmenter, graduellement ou brutalement, la teneur en iodeure dans les régions périphériques des grains tabulaires. Dans une variante, on propose d'arrêter l'addition de l'iodeure, ou du bromure et de l'iodeure, dans le réacteur, avant la fin de l'addition du sel d'argent, de façon que le sel d'argent réagisse avec les ions bromure en solution; il en résulte la formation d'une coque de bromure d'argent sur les grains tabulaires de bromo-iodeure d'argent.

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 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), d'or et des métaux nobles du groupe VIII, selon les indications données aux brevets des EUA N°s 1195432, 1951933, 2448060, 2628167, 2950972, 3488709, 3737313, 3772031, 4269927, et dans la revue «Research Disclosure», vol. 134, juin 1975, publication 13452. La revue «Research Disclosure» et le titre qui l'a précédé, «Product Licensing Index», sont publiés par 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 coll. dans «Journal of Photographic Science», vol. 25, 1977, pp. 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 EUA N°s 3821002 et 3032304, et par Claes dans «Photographische Korrespondenz», vol. 102, N° 10, 1967, p. 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 EUA N°s 2996287, 3342605, 3415650, 3785777, 4147551 et 4171224, à la demande de brevet britannique N° 2022431A, aux demandes de brevets allemands N°s 2555364 et 2556885, et dans «Research Disclosure», vol. 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/mol d'halogénures d'argent, de préférence environ de 10 à 30 g/mol d'halogénures d'argent. On peut ajouter plus tard un véhicule supplémentaire pour porter la concentration jusqu'à 1000 g/mol d'halogénures d'argent. Avantageusement, dans l'émulsion terminée, on trouve plus de 50 g de véhicule/mol d'halogénures 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.

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

Le véhicule, en particulier les colloïdes hydrophiles, ainsi que les substances hydrophobes utiles combinées avec elles, 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 surcouches, des intercouches et des couches placées en dessous des couches d'émulsion.

La préparation des émulsions au bromo-iodure d'argent selon l'invention peut comprendre une étape de maturation des grains. On utilise des solvants des halogénures d'argent connus pour favoriser la maturation, tels que par exemple un excès d'ions bromure dans le réacteur. Il est connu par exemple que la solution de 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.

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/mol d'halogénure d'argent. L'utilisation de thiocyanate comme agent de maturation est décrite aux brevets des EUA N°s 2222264, 2448534 et 3320069.

On peut aussi utiliser, de façon classique, des thioéthers, tels que ceux décrits aux brevets des EUA N°s 3271157, 3574628 et 3737313.

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, 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.

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 cœur 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 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 EUA N°s 3367778, 3206313, 3317322, 3917485 et 4150994. Les 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 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 cœur et une 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 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'halogénures d'argent; mais on peut obtenir des avantages supplémentaires 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 soient représentés par des grains d'halogénures d'argent tabulaires répondant aux critères d'épaisseur et de diamètre. Bien que la présence 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 plats. On peut séparer mécaniquement les grains d'halogénures d'argent tabulaire 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 EUA N° 3326641.

Il est en général plus pratique de préparer des émulsions de bromo-iodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé selon l'invention dans lesquelles pratiquement tous les grains, et particulièrement ceux qui répondent aux critères de diamètre et d'épaisseur indiqués ci-dessus, comprennent une région centrale, et au moins une région périphérique ayant une teneur en iodure plus élevée. On peut ensuite mélanger une telle émulsion une fois préparée avec une autre émulsion aux halogénures d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, telle une émulsion de bromo-iodure d'argent ayant

une concentration en iode pratiquement uniforme, ou dans laquelle l'iodure est concentré au voisinage de la région centrale des grains. Les émulsions mélangées obtenues présentent en général une réponse photographique améliorée en relation directe avec la proportion de bromo-iodure d'argent présent sous la forme de grains tabulaires selon l'invention dont la concentration en iode est plus faible dans la région centrale que dans les régions périphériques. Les émulsions définies selon la présente invention peuvent ne contenir que la quantité de grains tabulaires de bromo-iodure d'argent d'indice de forme élevé ayant une teneur plus élevée en iode dans au moins une région périphérique que dans la région centrale, suffisante pour produire une amélioration de la réponse photographique, mais il est avantageux qu'au moins 50%, et de façon optimale au moins 90%, en masse, des grains tabulaires de bromo-iodure d'argent d'indice de forme élevé aient une région centrale contenant une proportion d'iodure plus faible que les régions périphériques.

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 chimiquement avec de la gélatine active, comme cela est indiqué par T.H. James, «The Theory of the Photographic Process», 4<sup>e</sup> éd., 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 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 et 80°C, suivant les indications données dans «Research Disclosure», vol. 120, avril 1974, § 12008, «Research Disclosure», vol. 134, juin 1975, § 13452, aux brevets des EUA N<sup>os</sup> 1623499, 1673522, 2399083, 2642361, 3297447, 3297446; au brevet anglais N<sup>o</sup> 1315755; aux brevets des EUA N<sup>os</sup> 3772031, 3761267, 3857711, 3565633, 3901714 et 3904415, et au brevet anglais N<sup>o</sup> 1396696; la sensibilisation chimique est éventuellement réalisée en présence de thiocyanates, comme cela est décrit dans le brevet des EUA N<sup>o</sup> 2642361, en présence de composés contenant du soufre, tels que ceux décrits aux brevets des EUA N<sup>os</sup> 2521926, 3021215 et 4054457. Les émulsions peuvent être sensibilisées chimiquement en présence de modifications 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 aza-indènes, des azapyridazines, des azapyrimides, des sels de benzothiazolium et des sensibilisateurs ayant un ou plusieurs noyaux hétérocycliques. Des exemples de modificateur sont donnés dans les brevets des EUA N<sup>os</sup> 2131038, 3411914, 3554757, 3565631, 3901814, ainsi qu'au brevet canadien N<sup>o</sup> 778723 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 EUA N<sup>os</sup> 3891446 et 3984249, ou encore en les soumettant à des conditions réunissant un bas pAg, par exemple inférieur à 5 et/ou à un pH élevé, par exemple supérieur à 8, ou au moyen de différents agents réducteurs tels que le chlorure stanneux, le dioxyde de thio-urée, les polyamines et les amines boranes, comme cela est décrit aux brevets des EUA N<sup>os</sup> 2983609, 2518698, 2739060, 2743182, 2743183, 3026203, 3361564, 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 EUA N<sup>os</sup> 3917485 et 3966476.

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 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 maximale dans le bleu et le minus bleu, c'est-à-dire dans le

rouge et dans le vert du spectre visible. En 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 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-, 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 sels quaternaires de quinolinium, pyridinium, isoquinolinium, 3H-indolium, benz[e]indolium, oxazolium, oxazolinium, thiazolinium, thiazolium, sélénazolium, sélénazolinium, imidazolium, imidazolinium, benzoxazolium, benzothiazolium, benzosélénazolium, benzimidazolium, naphthoxazolium, naphthothiazolium, naphtosélénazolium, dihydronaphthothiazolium, 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 dans la formule des cyanines et un noyau acide dérivé par exemple de l'acide barbiturique, l'acide 2-thiobarbiturique, la rhodanine, l'hydantoïne, la 2-thiohydantoïne, la 4-thiohydantoïne, 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'alkylsulfonyleacétonitrile, 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 forme très différentes. Le choix et les proportions relatives de colorants dépendent 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 de plusieurs 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 accélérateurs de développement ou des inhibiteurs, des adjuvants de couchage, des agents d'avivage optique et des antistatiques. Des mécanismes permettant d'expliquer la sursensibilisation et des composés permettant de 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 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 EUA N<sup>os</sup> 2131038 et 3930860.



Parmi les sensibilisateurs spectraux utiles pour sensibiliser les émulsions au bromo-iodure d'argent, on peut citer ceux décrits dans «Research Disclosure», vol. 176, décembre 1978, publication 17643, section III.

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 maximal des avantages offerts par la présente invention, il est préférable d'adsorber une quantité optimale 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 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 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'halogénures d'argent à sensibilité superficielle, comme cela est décrit par exemple par West 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 brevet des EUA N° 3979213. Les quantités et les concentrations optimales de colorants peuvent être déterminées 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 les couches d'émulsion, on se contente en général d'utiliser la sensibilité naturelle dans le bleu du bromo-iodure d'argent, mais on peut obtenir des avantages appréciables en utilisant des sensibilisateurs spectraux, pour le bleu. Lorsqu'on prévoit d'exposer les émulsions de la présente invention dans la région de leur sensibilité naturelle, on peut obtenir des grains de sensibilité 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 d'image. Suivant un mode de réalisation préféré de l'invention, les émulsions sont constituées de bromo-iodure d'argent sensibilisés pour le bleu, dont les grains tabulaires ont une épaisseur inférieure à 0,5 µm, d'un diamètre au moins égal à 0,6 µm et un indice de forme 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%.

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. 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 aux brevets des EUA N°s 3628960 et 4225666. Le brevet des EUA N° 4225666 prévoit de façon spécifique d'introduire le colorant sensibilisateur spectral dans l'émulsion par étapes, de façon qu'une partie de ce colorant soit présente 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 EUA N° 4225666, il est possible, selon la présente invention, d'ajouter le sensibilisateur spectral après que 80% de l'halogénure d'argent a 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 pAg est donné dans «Research Disclosure», vol. 181, mai 1979, publication 18155.

Les émulsions de bromo-iodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, sensibilisées chimiquement et spectralement, présentent une meilleure relation rapidité/granularité que celle obtenue jusqu'à présent avec des émulsions de bromo-iodure d'argent contenant des grains tabulaires de faible indice de forme et/ou présentant les meilleures relations rapidité/granularité connues. On obtient les meilleurs résultats en utilisant des colorants sensibilisateurs spectraux dans le minus bleu.

Selon un mode de réalisation avantageux, on incorpore les sensibilisateurs spectraux dans les émulsions de l'invention avant la sensibilisation chimique. On a aussi obtenu dans certains cas des résultats semblables en introduisant d'autres substances adsorbables, telles que des agents modificateurs de maturation, dans les émulsions avant la sensibilisation chimique.

Indépendamment de l'incorporation préalable de substances adsorbables, il est avantageux d'utiliser des thiocyanates pendant la sensibilisation chimique à des concentrations comprises entre environ 0,002 et 2% en moles par rapport à l'argent, comme cela est décrit au brevet des EUA N° 2642361 déjà cité. On peut utiliser d'autres agents de maturation pendant la sensibilisation chimique.

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 d'argent 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 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'halogénures d'argent fins (c'est-à-dire du bromure, de 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 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 surfaces cristallographiques différentes de ces grains.

Les sensibilisations chimiques avantageuses pour obtenir les meilleures relations rapidité/granularité sont la sensibilisation à l'or et au soufre, la sensibilisation 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 bromo-iodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé contiennent du chalcogène, tel que le soufre et/ou le sélénium, qui peut ne pas être décelable, et de l'or qui est 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. Dans les divers modes de réalisation indiqués ci-dessus, la surface des grains tabulaires de bromo-iodure 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 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 de fabrication. Cela 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 des conditions prévues d'utilisation et 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'halogénures d'argent d'un produit, il est possible d'estimer, à partir d'au-



tres analyses faites 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 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.

Une fois qu'on a produit des émulsions à grains 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. Cela 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 incubé le produit photographique à 38°C pendant 3 d 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 min, 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 différentes forces 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, § K, concernant particulièrement le traitement des produits radiographiques.

Des tannants incorporés ou prétannants habituellement utiles sont décrits dans «Research Disclosure», vol. 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», vol. 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», 2<sup>e</sup> éd., MacMillan, 1954, pp. 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», vol. 176, décembre 1978, publication 17643. On peut introduire des agents d'avivage optique, tels que décrits dans la publication 17643 au § 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 § VIII. On peut ajouter des adjuvants de couchage décrits au § XI, et des plastifiants et des

lubrifiants décrits au § XII. On peut ajouter des couches antistatiques décrites au § XIII. Des procédés d'introduction des additifs sont décrits au § XIV. On peut incorporer des agents de matage décrits au § XVI. On peut, si on le souhaite, incorporer des développeurs et des modificateurs de développement décrits aux § XX et XXI. Quand les produits photographiques selon l'invention doivent servir pour des applications en radiographie, l'émulsion 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 classiques aux halogénures d'argent, des intercouches, des surcouches et des substratums, si le produit selon l'invention en contient, peuvent être appliquées et séchées comme cela est décrit dans «Research Disclosure», vol. 176, décembre 1978, publication 17643, § XV.

Selon une pratique courante dans la technique, il est 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 ajuster la courbe caractéristique d'un produit photographique dans un but déterminé. On peut utiliser le mélange pour augmenter ou diminuer les densités maximales obtenues par exposition et traitement, pour diminuer ou augmenter la densité minimale, et pour ajuster la forme de la courbe caractéristique entre le pied et l'épaule. On peut mélanger les émulsions utilisées selon l'invention avec des émulsions classiques aux halogénures d'argent telles que celles décrites par «Research Disclosure», vol. 176, décembre 1979, publication 17643, § I, particulièrement à l'alinéa F, § 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 EUA N<sup>os</sup> 3140179 et 3152907.

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, pp. 234 à 238, et dans le brevet des EUA N<sup>o</sup> 3663228 et le brevet britannique N<sup>o</sup> 923045. 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, 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», vol. 176, décembre 1978, publication 17643, section XVII.

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 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 dans la demande de brevet PCT N° W080/01614 publiée le 7 août 1980 et dans le brevet belge correspondant N° 881513, ainsi que dans le brevet des EUA N° 4307165. La largeur des microcellules peut être comprise entre 1 et 200 µm et la profondeur atteindre 1000 µm. Il est en général avantageux que les microcellules aient une largeur d'au moins 4 µm et une profondeur inférieure à 200 µm, les dimensions optimales étant comprises entre 10 et 100 µm en largeur et en profondeur, pour des applications ordinaires de photographie en noir et blanc, particulièrement quand l'image photographique doit être agrandie.

On peut exposer photographiquement les produits photographiques selon l'invention de toute manière habituelle. Voir en particulier «Research Disclosure», publication 17643, citée ci-dessus, § 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 les sensibilisateurs spectraux inclus présentent des maxima d'absorption. Quand les produits photographiques sont prévus pour enregistrer des expositions bleues, vertes, rouges ou infrarouges, des sensibilisateurs spectraux absorbant dans les parties bleues, vertes, rouges ou infrarouges 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 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 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 microseconde, des expositions par solarisation, comme cela est décrit par T.H. James, «The Theory of the Photographic Process», 4<sup>e</sup> éd., MacMillan, 1977, chap. 4, 6, 17, 18 et 23.

Après l'exposition, on peut traiter de façon classique l'halogénure d'argent photosensible contenu dans des produits 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 photographique, 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 traitement plus courtes.

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», vol. 176, décembre 1978, publication 17643, section XIX, § 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 plus rapide.

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», vol. 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 inerte 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 den-

sité 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.

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 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.

Suivant un mode de réalisation préféré, une émulsion de bromo-iodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, sensibilisée par 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:

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

$\log E_T$  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 logarithme de l'exposition à la lumière bleue que ces grains tabulaires reçoivent également (dans chaque cas,  $E$  est exprimé en lux-seconde, 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 polychrome. Cela constitue un fait surprenant si l'on considère la proportion élevée de grains de l'émulsion selon l'invention qui possède un diamètre supérieur à 0,7  $\mu\text{m}$ . Avec une émulsion d'halogénures d'argent comparable, mais non tabulaire 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.

Suivant un mode spécifique et préféré de réalisation, un produit selon l'invention comprend un ensemble de trois émulsions enregistrant le bleu, le vert et le rouge dont au moins celles enregistrant le

minus bleu sont des émulsions de bromo-iodure d'argent conformes à la présente invention. La couche d'émulsion enregistrant le bleu de cet ensemble 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 cet ensemble de trois éléments possèdent une 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 toute 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 bromo-iodure 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, citée ci-dessus, § I. Suivant un mode de réalisation préféré de la présente invention, toutes les couches d'émulsion contiennent des grains de bromo-iodure d'argent. En particulier, au moins une couche d'émulsion enregistrant le vert et au moins une couche d'émulsion enregistrant le rouge sont constituées de grains tabulaires d'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 consiste en 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 façon avantageuse être constituées de grains tabulaires tels que ceux décrits ci-dessus, bien que cela ne soit pas nécessaire pour la mise en œuvre de la présente invention.

La présente invention s'applique parfaitement aux produits pour la photographie en couleurs tels que décrits ci-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 bromo-iodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, sensibilisées spectralement dans le 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 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 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 5500°K (lumière du jour). L'expression contraste à peu près harmonisé signifie que le contraste des enregistrements bleu, vert et rouge diffère 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°K à travers une échelle de densités 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 nm, de la lumière verte à une longueur d'onde de 546,1 nm et de la lumière rouge à une longueur d'onde de 643,8 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 réfléchissant plutôt qu'un support transparent, on effectue à la place des mesures de densité par réflexion. A partir des courbes caractéristiques bleue, 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 enregistrements bleu, vert et rouge fait l'objet de mesure identiques afin de permettre des comparaisons. De nombreuses techniques de mesures sensimétriques normalisées pour les produits photographiques en couleurs destinés 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 bromo-iodure 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 la rapidité dans le bleu des couches d'émulsion 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 la plus rapide dans la position la plus éloignée par rapport à la source d'exposition; dans ce cas, la différence de rapidité 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 sépa-

rées 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 la façon dont 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, cela 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'éclairement équilibrés, tout en permettant un choix plus large dans la réalisation du produit photographique, par 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 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 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 formateurs de colorant; elles peuvent être fournies entièrement à partir de 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 développeur 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'électrons oxydés entre 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 les indications du brevet des EUA N° 2937086, et/ou dans des intercouches entre chaque élément formateur de colorant, selon les indications du brevet des EUA N° 2336327.

Chaque élément formateur de colorant peut ne contenir 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 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 bromo-iodure 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 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 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 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 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 d'émulsion à grains tabulaires d'indice de forme élevé, sensibilisées au minus bleu et disposées de façon à recevoir l'exposition avec les autres couches d'émulsion. Toutefois, dans la plupart des cas, on préfère remplacer une ou plusieurs couches d'émulsion classiques enregistrant le minus 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	Structure II	Structure III
Exposition ↓	Exposition ↓	Exposition ↓
B	TFB	TV
I	I	I
TV	TFV	TR
I	I	I
TR	TFR	B
	I	
	LB	
	I	
	LV	
	I	
	LR	

Structure IV	Structure V	Structure VI
Exposition ↓	Exposition ↓	Exposition ↓
TFV	TFV	TFR
I	I	I
TFR	TFR	TB
I	I	I
TLV	TFB	TFV
I	I	I
TLR	TLV	TFR
I	I	I
B	TLR	LV
	I	I
	LB	LR

Structure VII	Structure VIII	Structure IX
Exposition ↓	Exposition ↓	Exposition ↓
TFR	TFR	TFR
I	I	I
TFV	FB	FB
I	LB	LB
TB	I	I
I	FV	FV
TFV	LV	I
I	I	FR
TLV	FR	I
I	LR	LV
TFR		I
I		LR
TLR		

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

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 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.

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.

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 diffusée, 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 source d'exposition et n'importe quelle couche formatrice de couleur enregistrant une radiation pour laquelle le support 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 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 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 rouge diffèrent 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 3 couches d'émulsion ou davantage dans la structure I dont le contraste est ainsi fixé et dont les rapidités pré-

sentent 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 bromo-iodure 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 bromo-iodure d'argent selon l'invention. Les éléments les 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, bénéficient 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 bromo-iodure 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 EUA N° 4184876 ainsi que celles des publications de demandes allemandes N°s 2704797, 2622923, 2622924 et 2704826.

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 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 bromo-iodure 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 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 rapide que le premier élément rapide enregistrant le rouge, cela 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 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.

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 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.

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 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.

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 cela n'est pas indispensable.

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 de ce type sont donnés aux brevets des EUA N°s 2698794 et 2843489.

C'est grâce à la séparation relativement importante entre les sensibilités dans le bleu et le vert des éléments enregistrant le vert et le rouge et constitués d'émulsions de bromo-iodure 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 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 densités avec une lumière neutre, c'est-à-dire avec une lumière d'une température de couleur de 5500°K, puis à 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 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:

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

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

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;

$B_{W98}$  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;

$V_N$  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.

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 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 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 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 bromo-iodure d'argent constituées de grains tabulaires à indice de forme élevé.

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 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 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

$R_{W9}$  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.

Les éléments enregistrant le rouge et le vert et contenant des émulsions de bromo-iodure 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 rapport 20 (1,3 log E). Cela 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 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 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 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 des valeurs pratiquement identiques pour les relations B et D par rapport 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 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 générique sous le nom de rapidité dans le minus bleu.

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 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 fig. 2, il est bien connu que la netteté de l'image diminue lorsque s'accroît l'épaisseur d'une ou plusieurs couches d'émulsions aux halogénures d'argent. Toutefois, la fig. 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 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 angles. On peut donner de cela une démonstration quantitative. Selon ce qui est représenté à la fig. 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/m<sup>2</sup>. De préférence, l'émulsion et son support sont plongés dans un liquide (non représenté 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 une 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 cas, jusqu'à 80° et davantage; cette comparaison montre que la quantité de lumière diffusée est plus faible avec les émulsions selon l'invention. Dans la fig. 4, l'angle  $\theta$  est complémentaire de l'angle  $\phi$ . La diffusion est donc 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 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 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.

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 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 à la surface plane du support sur lequel la couche est appliquée. Ainsi, la 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 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 minimal est au moins de 1  $\mu\text{m}$ , 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 maximaux puissent varier selon la granularité tolérable dans une application déterminée, les diamètres moyens maximaux des grains d'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 classiques dont le titre en argent est plus élevé, ce qui constitue un inconvénient pratique indéniable, le grain obtenu avec une émulsion classique constituée de grains de diamètre moyen important est supérieur au grain obtenu avec des émulsions selon l'invention constituées de grains dont le diamètre moyen est le même. D'autres part, si les émulsions classiques à gros grains sont utilisées avec ou sans augmentation du titre argentique, cela conduit à préparer des couches plus épaisses pour tenir compte des épaisseurs importantes de ces grains de grand diamètre. Toutefois, l'épaisseur des 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, cela 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 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 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 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'émulsion 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 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, de préférence une lumière transmise de façon pratiquement spéculaire. En d'autres termes, dans les produits photographiques selon 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 une diffusion de la lumière. Par exemple, si une couche d'émulsion enregistrant le vert, constituée de grains d'indice de forme élevé selon l'invention, est disposée sur une couche d'émulsion enregistrant le rouge et sous une couche d'émulsion Lipmann et/ou une couche d'émulsion enregistrant le bleu à grains tabulaires d'indice de forme élevé selon l'invention, la netteté de la couche enregistrant le rouge sera améliorée par la présence des cou-

ches d'émulsion à grains tabulaires qui se trouvent au-dessus. 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 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.

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 constituée 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 disposée 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 couche II à VII décrites ci-dessus constituent des exemples de produits pour la photographie 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 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 les plus près des sources d'exposition, on améliore la netteté des couches d'émulsion sous-jacentes.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

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.

#### Exemple 1:

On prépare une émulsion à grains tabulaires de bromo-iodure d'argent ayant un diamètre moyen de grain de  $1,7 \mu\text{m}$  (teneur moyenne totale en iode: 8,9% en moles), par précipitation en double jet à débit accéléré.

A 4,5 l d'une solution aqueuse de gélatine (solution A, 1,5% en masse de gélatine d'os, 0,17M en bromure de potassium) à  $55^\circ\text{C}$  et à pBr 0,77, on ajoute, par double jet et en agitant, avec des débits égaux et constants pendant 2 min, une solution aqueuse de bromure de potassium (solution C, 2,15M) et une solution aqueuse de nitrate d'argent (solution F, 2,0M). (On consomme 1,36% du nitrate d'argent total.) Simultanément, au même débit, on verse une solution aqueuse de bromure de potassium (solution B, 2,15M) dans la solution C. On arrête l'addition des solutions B et C au bout de 2 min; on ajuste le pBr à 1,14 avec la solution F à  $55^\circ\text{C}$ . On verse simultanément dans la solution C une solution aqueuse (solution D) 1,87M en bromure de potassium et 0,24M en iode de potassium, à débit accéléré (les débits sont multipliés par 3,2 du début à la fin de la précipitation) pendant 21,4 min. En même temps, on ajoute dans le réacteur, par double jet, la solution C et la solution F, en utilisant le même débit accéléré (on consomme 83,7% du nitrate d'argent total) et en maintenant le pBr à 1,14. On arrête l'addition des solutions D, C et F.

On ajoute ensuite par double jet des solutions aqueuses d'iodure de potassium (solution E, 0,34M) et de nitrate d'argent (solution G, 2,0M) au même débit, jusqu'à ce que le pBr atteigne 2,83 à  $55^\circ\text{C}$  (on consomme 15,0% du nitrate d'argent total). On utilise 5,88 mol de nitrate d'argent pour préparer cette émulsion.

On refroidit l'émulsion à  $35^\circ\text{C}$ , on ajoute une solution aqueuse de gélatine phthalylée (1,2 l à 11,5%) (cf. brevets des EUA N<sup>os</sup> 2614928 et 2614929), et on lave l'émulsion deux fois par coagulation.

La fig. 3 est une micrographie électronique d'une réplique de carbone de l'émulsion préparée dans cet exemple, grossie 10000 fois. Le diamètre moyen des grains est  $1,7 \mu\text{m}$  et leur épaisseur moyenne est  $0,11 \mu\text{m}$ . Les grains tabulaires ont un indice de forme moyen de 16:1 et représentent plus de 80% de la surface totale projetée des grains de bromo-iodure d'argent.

La fig. 5 représente un graphique donnant, en abscisse, le nombre total de moles de bromo-iodure d'argent précipité et, en ordonnée, la teneur en iode en moles %. Initialement, l'iodure représente un très faible pourcentage de l'halogénure total. A la fin de la précipitation, l'iodure représente 12% en moles de l'halogénure total, et ainsi la concentration en iode augmente à partir d'une valeur très faible dans la région centrale jusqu'à une valeur beaucoup plus élevée dans une région annulaire entourant la région centrale.

#### Exemple 2:

On prépare une émulsion à grains tabulaires de bromo-iodure d'argent ayant un diamètre moyen de grain d'environ  $1,7 \mu\text{m}$  (teneur moyenne totale en iode: 7% en moles), par précipitation en double jet à débit accéléré.

A 4,5 l d'une solution aqueuse de gélatine d'os (solution A, bromure de potassium 0,17M, gélatine: 1,5% en masse) à  $55^\circ\text{C}$  et pBr 0,77, on ajoute par double jet, en agitant, une solution aqueuse de bromure de potassium (solution B, 2,33M) et une solution aqueuse de nitrate d'argent (solution D, 2,0M), au même débit, pendant 2 min (on consomme 1,58% du nitrate d'argent total). A la fin des 2 min, on arrête l'addition de la solution B, et on ajoute la solution D à débit constant pendant 10,7 min (on consomme 8,43% du nitrate d'argent total) jusqu'à ce que le pBr atteigne 1,14 à  $55^\circ\text{C}$ .

On ajoute la solution C (KBr 1,94M et KI 0,18M) et la solution D au réacteur par double jet à débit accéléré (les débits sont multipliés par 4,3 du début à la fin de l'addition) en 22 min (on consomme 88,4% du nitrate d'argent total) à pBr 1,14. On ajoute ensuite la solution E ( $\text{AgNO}_3$ , 2,0M) à débit constant jusqu'à ce que le pBr atteigne 2,83 (on consomme 1,61% du nitrate d'argent total).

On utilise 5,08 mol de nitrate d'argent pour préparer cette émulsion. On refroidit l'émulsion à  $35^\circ\text{C}$ , on y ajoute 0,5 l d'une solution aqueuse de gélatine phthalylée (25% en masse de gélatine) et on lave 2 fois par coagulation.

La fig. 6 représente une micrographie électronique d'une réplique de carbone de l'émulsion préparée dans cet exemple, grossie 10000 fois. Le diamètre moyen des grains est  $1,7 \mu\text{m}$  et leur épaisseur moyenne est environ  $0,06 \mu\text{m}$ . Les grains tabulaires ont un indice de forme moyen d'environ 28:1 et représentent plus de 70% de la surface totale projetée des grains de bromo-iodure d'argent.

#### Exemple 3:

On prépare une émulsion au bromo-iodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, ayant une répartition pratiquement uniforme en iode dans les grains. Cette émulsion sera désignée émulsion témoin 1. Pour la préparer, on utilise un mode opératoire semblable à celui de l'exemple 2, mais l'iodure est présent dans le réacteur depuis le début de la précipitation, et il est uniformément réparti dans chaque grain de bromo-iodure d'argent, à une concentration moyenne de 9,0% en moles. Le diamètre moyen des grains est de  $2,8 \mu\text{m}$ , leur épaisseur moyenne est de  $0,12 \mu\text{m}$ . Les grains tabulaires ont un indice de forme moyen d'environ 23:1 et représentent plus de 80% de la surface totale projetée des grains de bromo-iodure d'argent.

On sensibilise chimiquement l'émulsion témoin 1, pendant 15 min à 65°C, avec 100 mg de thiocyanate de sodium/mol d'argent, 7 mg de thiosulfate de sodium pentahydraté/mol d'argent, 3 mg de tétrachloroaurate de potassium/mol d'argent, et 30,4 mg d'iode de 3-méthylbenzothiazolium/mol d'argent, et on la sensibilise spectralement avec 695 mg/mol d'argent du sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfo-  
propyl)oxocarbocyanine, appelé ci-après sensibilisateur A, et avec 670 mg/mol d'argent du sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-11-éthyl-1,1'-bis(3-sulfo-  
propyl)naph-[1,2-d]-oxazolocarbocyanine, appelé ci-après sensibilisateur B.

On prépare une seconde émulsion témoin, désignée émulsion témoin 2, de bromo-iodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, ayant une répartition en iode pratiquement uniforme dans chaque grain. Le procédé de préparation est semblable à celui utilisé pour l'émulsion témoin 1, sauf que la concentration pratiquement uniforme en iode dans les grains de bromo-iodure d'argent est de 12% en moles. Le diamètre moyen des grains est de 3,2 µm et leur épaisseur moyenne est de 0,12 µm. Les grains tabulaires ont un indice de forme moyen de 27/1 et représentent plus de 80% de la surface totale projetée des grains de bromo-iodure d'argent.

On sensibilise chimiquement et spectralement l'émulsion témoin 2, de la même manière que l'émulsion témoin 1, sauf que la teneur en thiosulfate de sodium pentahydraté est de 18 mg/mol Ag, la teneur en tétrachloroaurate de potassium est de 10 mg/mol Ag, la teneur en iode de 3-méthylbenzothiazolium est de 15,2 mg/mol Ag, la maturation a lieu en 5 min au lieu de 15 min, à 65°C; la teneur en sensibilisateur A est de 870 mg/mol Ag et la teneur en sensibilisateur B est de 838 mg/mol Ag.

On prépare comme à l'exemple 1 une émulsion utile dans un produit photographique conforme à l'invention, désignée ci-après exemple 3. Les grains de bromo-iodure d'argent tabulaires d'indice de forme élevé obtenus ont une concentration superficielle en iode de 12% en moles et une concentration moyenne en iode de 8,9% en moles, ce qui reflète la concentration beaucoup plus faible en iode dans la région centrale que dans la région annulaire latérale entourant la région centrale. Le diamètre moyen des grains est de 2,1 µm et leur épaisseur moyenne est de 0,12 µm. Les grains tabulaires ont un indice de forme moyen d'environ 17/1 et représentent plus de 80% de la surface totale projetée des grains. On sensibilise l'émulsion chimiquement et spectralement de façon optimale, d'une manière semblable à l'émulsion témoin 1, sauf que la concentration en sensibilisateur A est de 870 mg/mol Ag, celle du sensibilisateur B est de 838 mg/mol Ag, et la durée de la maturation chimique est de 5 min à 65°C. Si les émulsions témoins 1 et 2 avaient été sensibilisées chimiquement et spectralement de façon identique à l'émulsion de l'exemple 3, leur sensibilisation aurait été inférieure à la sensibilisation optimale pour les sensibilisateurs chimiques et spectraux utilisés, et leurs propriétés photographiques (par exemple la relation rapidité/granularité) auraient été altérées.

Si on compare l'émulsion de l'exemple 3 avec les émulsions témoins 1 et 2, on peut voir que l'émulsion témoin 1 a environ le même pourcentage d'iode que l'émulsion de l'exemple 3, mais uniformément réparti dans tout le grain. L'émulsion témoin 2 a environ la même concentration superficielle en iode que l'émulsion de l'exemple 3, mais uniformément répartie dans tout le grain. On dispose ainsi d'une comparaison directe entre une répartition uniforme de l'iode dans les grains, d'une part, et à la fois la concentration moyenne et la concentration superficielle en iode dans les grains conformes à l'invention, d'autre part. (Les différences de détail dans la sensibilisation chimique et spectrale ne suffisent pas à expliquer les différences importantes de performance photographique.)

On applique séparément l'émulsion de l'exemple 3 et les témoins 1 et 2 sur un support de triacétate de cellulose, à raison de 1,07 g/m<sup>2</sup> d'argent et de 2,5 g/m<sup>2</sup> de gélatine, pour former un produit monochrome magenta à une seule couche. Chaque produit contient aussi 0,75 g/m<sup>2</sup> du coupleur magenta A. 1-(6-chloro-2,4-diméthylphényl)-3-[α-(m-pentadécylphénoxy)butyramido]-5-pyrazolone,

3,2 g/mol Ag de 5-sec.-octadécylhydroquinone-2-sulfonate de potassium, et 3,6 g/mol Ag de 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a,7-tétraza-indène. Les produits comprennent une surcouche de gélatine à raison de 0,90 g/m<sup>2</sup>, et sont tannés avec 0,46% en masse par rapport à la teneur en gélatine totale de bis(vinylsulfonylméthyl)éther. On expose pendant 1/100 s sous une échelle sensitométrique de densité 0 à 4,0 (plus un filtre Wratten N° 9 et un filtre de densité neutre 1,75) à une source de lumière au tungstène de 600 W et 3000°K. On traite à 37,7°C dans un développeur chromogène du type décrit dans la revue «British Journal of Photography Annual», 1979, pp. 204-206; on utilise des durées de développement de 3¼ min et de 4¼ min, de façon à obtenir des contrastes égaux pour les différents échantillons, pour faciliter les comparaisons de granularité.

On détermine la sensibilité relative dans le vert et la granularité RMS de chacun des produits photographiques traités. (On mesure la granularité RMS par le procédé décrit par H.C. Schmidt, Jr et J.H. Altman, «Applied Optics», 9, pp. 871-874, avril 1970.) On détermine la granularité à une densité de 0,60 au-dessus du voile. Les émulsions ont pratiquement une granularité semblable, mais l'émulsion de l'exemple 3 selon l'invention a une rapidité supérieure. La relation rapidité/granularité de l'émulsion de l'invention est donc supérieure à celle des témoins. (Les relations rapidité/granularité des témoins sont pratiquement les mêmes.) Spécifiquement, on estime que la relation rapidité/granularité de l'exemple 3 est de +15 à +20 unités logarithmiques de rapidité plus élevée que le témoin 1 ou le témoin 2. Le logarithme de la rapidité est égal à 100 (1 - log E), log E étant mesuré à une densité de 0,6 au-dessus du voile. L'émulsion de l'exemple 3 présente une rapidité plus élevée que les émulsions témoins pour une granularité comparable, mais on peut se rendre compte d'après la discussion de la rapidité et de la granularité, que les émulsions telles que définies ici peuvent aussi bien présenter une granularité plus faible pour une rapidité comparable, ou la combinaison d'une meilleure rapidité et d'une meilleure granularité. En d'autres termes, ce n'est pas seulement la rapidité, mais la relation rapidité/granularité qui est améliorée dans les émulsions de la présente invention.

Il faut noter que les émulsions témoins ne représentent pas la technique antérieure, mais ont été prévues pour démontrer l'importance de la répartition de l'iode dans les grains.

#### Exemples 4 et 5:

On prépare deux émulsions de bromo-iodure d'argent à grains tabulaires d'indice de forme élevé, telles que définies ici. On précipite l'émulsion de l'exemple 4 de telle sorte que la concentration en iode augmente brusquement pendant la croissance des grains. On précipite l'émulsion de l'exemple 5 dans des conditions telles que la concentration en iode augmente progressivement pendant la précipitation.

On prépare l'émulsion de l'exemple 4 de la manière suivante:

A 4,5 l d'une solution aqueuse de gélatine d'os (solution A, bromure de potassium 0,17M, 1,5% en masse de gélatine) à 55°C et pBr 0,77, on ajoute par double jet, en agitant, au même débit, pendant 2 min, une solution aqueuse de bromure de potassium (solution B-1, 3,3M) et une solution aqueuse de nitrate d'argent (solution C-1, 3,00M). (On consomme 0,95% du nitrate d'argent total.)

Au bout de 2 min, on arrête l'addition de la solution B-1. On continue l'addition de la solution C-1 à débit constant jusqu'à ce que le pBr atteigne 1,14 à 55°C. On ajoute ensuite des solutions aqueuses de bromure de potassium (solution B-2, 3,00M), d'iode de potassium (solution B-3, 0,37M) et de nitrate d'argent (solution C-1) par triple jet, à pBr 1,14, et à débit accéléré (le débit est multiplié par 10 du début à la fin), jusqu'à épuisement de la solution C-1 (environ 34 min; on consomme 89,5% du nitrate d'argent total).

On ajoute ensuite par double jet, à débit constant, une solution aqueuse de nitrate d'argent (solution C-2, 3,00M) et la solution B-3, jusqu'à ce que le pBr atteigne 2,83 à 55°C (9,53% du nitrate d'argent total est consommé). On utilise environ 6,3 mol de nitrate d'argent pour préparer cette émulsion.

On refroidit l'émulsion à 35°C, on ajoute 0,90 l d'une solution aqueuse de gélatine phthalylée (18,1% en masse de gélatine), et on lave 2 fois par coagulation.

L'émulsion obtenue a un diamètre moyen de grains de 2,4 µm, une épaisseur moyenne de grains de 0,09 µm, et un indice de forme moyen de 26,6:1; les grains tabulaires représentent plus de 80% de la surface totale projetée des grains de bromo-iodure d'argent.

On prépare l'émulsion de l'exemple 5 de la manière suivante:

A 6,0 l d'une solution aqueuse de gélatine d'os (solution A, bromure de potassium 0,17M, 1,5% en masse de gélatine) à 55°C et pBr 0,77, on ajoute par double jet pendant 2 min une solution aqueuse de bromure de potassium (solution B, 2,14M) et une solution aqueuse de nitrate d'argent (solution F, 2,01M). (On consomme 0,96% du nitrate d'argent total.) Simultanément, on introduit dans la solution B, au même débit, une solution aqueuse de bromure de potassium (solution C, 2,35M).

Après ces 2 min initiales, on arrête l'addition des solutions B et C. On continue l'addition de la solution F jusqu'à ce que le pBr atteigne 1,14 à 55°C (environ 16 min). (On consomme 7,71% du nitrate d'argent total.) On ajoute ensuite les solutions B et F dans le réacteur, par double jet, à débit accéléré (le débit est multiplié par 4,43 du début à la fin) à pBr 1,14 et à 55°C jusqu'à épuisement de la solution F. (On consomme 80,6% du nitrate d'argent total.) Simultanément, on ajoute à la solution B, au même débit accéléré, une solution aqueuse (solution D) de bromure de potassium (1,89M) et d'iodure de potassium (0,25M).

Quand la solution F est épuisée, on ajoute simultanément, à débit constant, dans le réacteur des solutions aqueuses d'iodure de potassium (solution E, 0,24M) et de nitrate d'argent (solution G, 2,00M) jusqu'à ce que le pBr atteigne 2,83 à 55°C (environ 11 min). (On consomme 10,75% du nitrate d'argent total.)

On refroidit l'émulsion à 35°C, on y ajoute 1,5 l d'une solution aqueuse de gélatine phthalylée (13% en masse de gélatine) et on lave 2 fois par coagulation. On utilise au total 8,34 mol de nitrate d'argent pour préparer cette émulsion.

L'émulsion obtenue a un diamètre moyen de grains de 2,1 µm, une épaisseur moyenne de grains de 0,12 µm et un indice de forme moyen de 17:1; les grains tabulaires représentent plus de 80% de la surface totale projetée des grains de bromo-iodure d'argent.

On examine au microscope électronique la répartition en iode dans les émulsions obtenues. Le procédé utilisé pour cet examen est celui décrit par J.I. Goldstein et D.B. Williams, «X-Ray Analysis in the TEM/STEM», «Scanning Electron Microscopy», 1977, vol. 1, III Research Institute, mars 1977, p. 651. On place les grains à examiner sur la grille d'un microscope et on refroidit à la température de l'azote liquide. On bombarde avec un faisceau focalisé d'électrons, accélérés sous une tension de 80 kV, une plage de 0,2 µm, sur chaque grain dont on examine la composition. Le faisceau d'électrons provoque l'émission de rayons X. En mesurant l'intensité et l'énergie des rayons X émis, il est possible de déterminer le rapport iode/bromure dans le grain à l'endroit du bombardement d'électrons. Pour servir de témoins pour déterminer la concentration en iode, on examine aussi des grains tabulaires formés essentiellement de bromure d'argent, et des grains non tabulaires formés essentiellement d'iodure d'argent.

Les résultats sont rassemblés au tableau I:

Tableau I

Exemple	Figure	Plage C	Pourcentage en moles d'iodure		
			Plage M	Plage N	Plage E
4	7	5,1	11,5		11,7
4	8	3,7	10,8		11,0
4	9	4,3	11,2		11,1
5	10	2,4	7,6		10,3
5	11	2,9	4,4	8,3	10,1

En regardant le tableau I, on peut voir que l'émulsion de l'exemple 4, dans laquelle on a augmenté brusquement la concentration en iode durant la précipitation, présente une concentration en iode très voisine dans le milieu du grain (plage M) et dans le bord du grain (plage E), cette concentration étant plus élevée qu'au centre du grain (plage C). Au contraire, pour l'émulsion de l'exemple 5, dans laquelle on a augmenté progressivement le pourcentage en iode pendant la précipitation, on observe une augmentation progressive de la teneur en iode depuis le centre du grain (plage C) jusqu'au bord du grain (plage E). Une seule mesure au milieu du grain (plage M) permet d'observer cette augmentation progressive, mais une seconde mesure au milieu du grain (plage N) la met encore mieux en lumière.

#### Exemples 6 à 9 illustrant le rapport rapidité/grain:

On prépare une série d'émulsions d'indices de forme divers comme décrit ci-dessous. La description des caractéristiques des émulsions est donnée au tableau II ci-dessous.

#### Exemple 6:

A 5,5 l d'une solution de gélatine à 1,5% et de bromure de potassium 0,17M à 80°C, on ajoute, en agitant et par double jet des solutions de bromure de potassium 2,2M et de nitrate d'argent 2,0M pendant 2 min, en maintenant le pBr à 0,8 (on consomme 0,56% du nitrate d'argent total). On arrête l'addition de la solution de bromure, et on continue l'addition de la solution de sel d'argent pendant 3 min (on consomme 5,52% du nitrate d'argent total). On ajoute ensuite les solutions de bromure et de sel d'argent en même temps, en maintenant le pBr à 1,0, à débit accéléré (2,2 fois plus rapide à la fin qu'au début), pendant 13 min (on consomme 34,8% du nitrate d'argent total). On arrête l'addition de la solution de bromure et on continue l'addition de la solution de sel d'argent pendant 1,7 min (on consomme 6,44% du nitrate d'argent total). On ajoute par double jet une solution 1,8M en bromure de potassium et 0,24M en iode de potassium, et la solution de sel d'argent, pendant 15,5 min, à débit accéléré (multiplié par 1,6 du début à la fin), en maintenant le pBr à 1,6 (on consomme 45,9% du nitrate d'argent total). On arrête l'addition des deux solutions et on procède à une maturation pendant 5 min avec 1,5 g de thiocyanate de sodium/mol d'argent. On ajoute par double jet, à débits égaux, une solution 0,18M d'iodure de potassium et la solution de sel d'argent, jusqu'à ce que le pBr atteigne 2,9 (on consomme 6,8% du nitrate d'argent total).

On utilise environ 11 mol de nitrate d'argent au total. On refroidit l'émulsion à 30°C et on la lave par le procédé de coagulation décrit au brevet des EUA N° 2614929. On ajoute à l'émulsion, maintenue à 40°C, 464 g d'un sensibilisateur spectral au vert, le sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)oxacarbocyanine, par mole d'argent, et après 20 min on ajuste le pAg à 8,4. On ajoute à l'émulsion 3,5 mg de thiosulfate de sodium pentahydraté/mol d'argent, et 1,5 mg de tétrachloroaurate de potassium/mol d'argent. On ajuste le pAg à 8,1 avec une solution de bromure de potassium et on chauffe ensuite l'émulsion à 65°C pendant 5 min.

#### Exemple 7:

A 5,5 l d'une solution à 1,5% de gélatine, 0,17M en bromure de potassium, à 80°C et à pH 5,9, on ajoute, en agitant et par double jet, une solution 2,1M de bromure de potassium et une solution 2,0M de nitrate d'argent, pendant 2 min, en maintenant le pBr à 0,8; on consomme 0,53% du nitrate d'argent total. On arrête l'addition de la solution de bromure, et on continue l'addition de la solution d'argent pendant 4,6 min, à une vitesse consommant 8,6% du nitrate d'argent total. On ajoute ensuite en même temps les solutions de bromure et de sel d'argent, pendant 13,3 min, en maintenant le pBr à 1,2, à débit accéléré (multiplié par 2,5 du début à la fin); on consomme 43,6% du nitrate d'argent total. On arrête l'addition de la solution de bromure, et on continue l'addition de la solution de sel

d'argent pendant 1 min; on consomme 4,7% du nitrate d'argent total.

On ajoute par double jet une solution 2,0M en bromure de potassium et 0,30M en iode de potassium et la solution de sel d'argent, pendant 13,3 min, à débit accéléré (multiplié par 1,5 du début à la fin) en maintenant le pBr à 1,7 et en consommant 35,9% du nitrate d'argent total. On ajoute à l'émulsion 1,5 g de thiocyanate de sodium/mol d'argent et on laisse l'émulsion pendant 25 min. On ajoute par double jet une solution 0,35M en iode de potassium et la solution de sel d'argent, à débit égal constant, pendant environ 5 min, jusqu'à ce que le pBr atteigne 3,0; on consomme environ 6,6% du nitrate d'argent total. On utilise environ 11 mol de nitrate d'argent au total. On ajoute ensuite une solution de 350 g de gélatine phtalylée dans 1,2 l d'eau, on refroidit l'émulsion à 30°C, et on lave par le procédé de coagulation de l'exemple 6. On sensibilise ensuite l'émulsion chimiquement et spectralement de façon optimale, de la même manière que dans l'exemple 6. (La gélatine phtalylée est décrite aux brevets des EUA N°s 2614928 et 2614929.)

#### Exemple 8:

A 30,0 l d'une solution à 0,8% de gélatine contenant du bromure de potassium 0,10M, à 75°C, on ajoute en agitant et par double jet une solution 1,2M de bromure de potassium et une solution 1,2M de nitrate d'argent, pendant 5 min, en maintenant le pBr à 1,0; on consomme 2,1% du nitrate d'argent total. On ajoute ensuite 5 l d'une solution contenant 17,6% de gélatine phtalylée, et on laisse l'émulsion pendant 1 min. On ajoute ensuite à l'émulsion la solution de nitrate d'argent jusqu'à ce que le pBr atteigne 1,35; on consomme 5,24% du nitrate d'argent total. On ajoute par double jet une solution 1,06M en bromure de potassium et 0,14M en iode de potassium et la solution de sel d'argent, à débit accéléré (multiplié par 2 du début à la fin); on consomme 92,7% du nitrate d'argent total, et on maintient le pBr à 1,35. On utilise approximativement 20 mol de nitrate d'argent au total. On refroidit l'émulsion à 35°C, on lave par coagulation et on sensibilise chimiquement et spectralement de façon optimale de la même manière que dans l'exemple 6.

#### Exemple 9:

A 4,5 l d'une solution à 1,5% de gélatine contenant du bromure de potassium 0,17M, à 55°C et à pH 5,6, on ajoute, en agitant et par double jet, une solution 1,8M de bromure de potassium et une solution 2,0M du nitrate d'argent, à débits égaux constants, pendant 1 min, à pBr 0,8; on consomme 0,7% du nitrate d'argent total. On ajoute ensuite en même temps la solution de bromure, la solution de sel d'argent et une solution 0,26M d'iodure de potassium, à débits constants égaux, pendant 7 min, en maintenant le pBr à 0,8 et en consommant 4,8% du nitrate d'argent total. On continue ensuite le triple jet pendant une période supplémentaire de 37 min, en maintenant le pBr à 0,8, à débit accéléré (multiplié par 4 du début à la fin); on consomme 94,5% du nitrate d'argent total. On utilise au total environ 5 mol de nitrate d'argent. On refroidit l'émulsion à 35°C, on ajoute 1 l d'eau contenant 200 g de gélatine phtalylée, et on lave l'émulsion par coagulation. On sensibilise ensuite l'émulsion chimiquement et spectralement de façon optimale de la même manière que dans l'exemple 6.

#### Témoin 3:

On précipite cette émulsion de la manière décrite au brevet des EUA N° 4184877.

A 17,5 l d'une solution aqueuse à 5% de gélatine, à 65°C, on ajoute en agitant et par double jet, une solution 4,7M d'iodure d'ammonium et une solution 4,7M de nitrate d'argent, à débits égaux constants, pendant 3 min, en maintenant un pI de 2,1; on consomme environ 22% du nitrate d'argent utilisé pour la préparation des grains d'ensemencement. On ajuste ensuite le débit des deux solutions de façon à consommer en 15 min, environ 78% du nitrate d'argent total utilisé pour la préparation des grains d'ensemencement. On arrête ensuite l'addition de la solution d'iodure d'ammonium, et

continue l'addition de la solution de nitrate d'argent jusqu'à l'obtention d'un pI de 5,0. On utilise au total approximativement 56 mol de nitrate d'argent pour la préparation de l'émulsion d'ensemencement. On refroidit l'émulsion à 30°C et on l'utilise comme émulsion d'ensemencement pour la précipitation décrite ci-après. Le diamètre moyen des grains est de 0,24 µm.

On chauffe à 65°C 15,0 l à une solution à 5% de gélatine contenant 4,1 mol de l'émulsion d'iodure d'argent préparée ci-dessus. On ajoute par double jet une solution 4,7M de bromure d'ammonium et une solution 4,7M de nitrate d'argent, à débits égaux constants, pendant 7,1 min, en maintenant le pBr à 4,7; on consomme 40,2% du nitrate d'argent total utilisé pour la précipitation sur les grains d'ensemencement. On continue l'addition de la solution de bromure d'ammonium seule jusqu'à ce que le pBr atteigne approximativement 0,9 et on arrête. On ajoute ensuite 2,7 l d'une solution 11,7M d'hydroxyde d'ammonium et on laisse l'émulsion pendant 10 min. On ajuste le pH à 5,0 avec de l'acide sulfurique, et on reprend l'introduction en double jet des solutions de bromure d'ammonium et de nitrate d'argent pendant 14 min en maintenant le pBr à environ 0,9, à un débit consommant 56,8% du nitrate d'argent total. On ajuste ensuite le pBr à 3,3 et on refroidit l'émulsion à 30°C. On utilise au total approximativement 87 mol de nitrate d'argent. On ajoute 900 g de gélatine phtalylée, et on lave l'émulsion par coagulation.

On ajuste le pAg de l'émulsion à 8,8 et on ajoute 4,2 mg/mol d'argent de thiosulfate de sodium pentahydraté et 0,6 mg/mol d'argent de tétrachloroaurate de potassium. On procède ensuite à la maturation en chauffant l'émulsion à 80°C pendant 16 min, on refroidit à 40°C, on ajoute 387 mg/mol d'argent d'un sensibilisateur spectral au vert, le sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)oxacarbocyanine, et on laisse l'émulsion pendant 10 min. Les sensibilisations chimique et spectrale sont optimales pour les sensibilisateurs utilisés.

#### Témoin 4:

Cette émulsion est du type décrit au brevet des EUA N° 3320069.

A 42,0 l d'une solution 0,050M en bromure de potassium, 0,012M en iode de potassium et 0,051M en thiocyanate de potassium contenant 1,25% de gélatine phtalylée, à 68°C, on ajoute par double jet, en agitant, à débits égaux, une solution 1,32M en bromure de potassium et 0,11M en iode de potassium et une solution 1,43M de nitrate d'argent, pendant environ 40 min. On consomme 21 mol de nitrate d'argent. On refroidit l'émulsion à 35°C et on la lave par coagulation suivant le procédé décrit au brevet des EUA N° 2614928.

On ajuste le pAg de l'émulsion à 8,1 et on ajoute 5,0 mg/mol d'argent de thiosulfate de sodium pentahydraté et 2,0 mg/mol d'argent de tétrachloroaurate de potassium. On chauffe ensuite l'émulsion pour la maturation à 65°C, on la refroidit à 40°C, on ajoute 464 mg/mol d'argent d'un sensibilisateur spectral au vert, le sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)oxacarbocyanine, et on laisse l'émulsion pendant 10 min. Les sensibilisations chimique et spectrale sont optimales pour les sensibilisateurs utilisés.

#### Témoin 5:

Cette émulsion est du type décrit au brevet des EUA N° 3320069.

A 42,0 l d'une solution 0,050M en bromure de potassium, 0,012M en iode de potassium, et 0,051M en thiocyanate de potassium, contenant 1,25% de gélatine phtalylée, à 68°C, on ajoute par double jet, en agitant, et à débits égaux, une solution 1,37M en bromure de potassium et 0,053M en iode de potassium, et une solution 1,43M de nitrate d'argent, pendant environ 40 min. On consomme 21 mol de nitrate d'argent. On refroidit ensuite l'émulsion à 35°C et on la lave par coagulation de la même manière que le témoin 4.

On ajuste le pAg de l'émulsion à 8,8 et on ajoute 10 mg/mol d'ar-



gent de thiosulfate de sodium pentahydraté et 2,0 mg/mol d'argent de tétrachloroaurate de potassium. On chauffe l'émulsion à 55°C pour la maturation, on refroidit à 40°C, on ajoute 387 mg/mol Ag d'un sensibilisateur spectral au vert, le sel de sodium de l'hydroxyde

d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfo-propyl)oxacarbocyanine et on laisse l'émulsion pendant 10 min. Les sensibilisations chimique et spectrale sont optimales pour les sensibilisateurs utilisés.

Tableau II

Description physique des émulsions de bromo-iodure					
Emulsion	Teneur en iodure (moles %)	Diamètre des grains (µm)	Épaisseur des grains (µm)	Indice de forme moyen	% de surface projetée
Exemple 6	6	≈ 3,8	0,14	27/1	> 50
Exemple 7	1,2	≈ 3,8	0,14	27/1	75
Exemple 8	12,0	2,8	0,15	19/1	> 90
Exemple 9	12,3	1,8	0,12	15/1	> 50
Témoin 3	4,7	1,4	0,42	3,3/1	
Témoin 4	10	1,1	≈ 0,40	2,8/1*	
Témoin 5	5	1,0	≈ 0,40	2,5/1*	

\* Le brevet des EUA N° 3320069 ne donne pas les indices de forme. On les a déterminés en répétant les exemples et en mesurant les grains.

Les émulsions 6 à 9 sont des émulsions à grains tabulaires d'indice de forme élevé se trouvant dans les limites de définition de l'invention. Bien que certains grains tabulaires de diamètre inférieur à 0,6 µm soient compris dans l'estimation du diamètre moyen des grains tabulaires et du pourcentage de surface projetée, dans ces exemples et les autres, sauf si leur exclusion est spécifiquement notifiée, il n'y a pas assez de grains de petit diamètre pour modifier de façon significative les chiffres indiqués. Pour obtenir un indice de forme moyen représentatif pour les grains des émulsions témoins, on compare le diamètre moyen des grains à leur épaisseur moyenne. Bien qu'on ne l'ait pas mesuré, on peut estimer par observation visuelle, dans chaque cas, que la surface projetée qui pourrait être attribuée aux quelques grains tabulaires qui répondent aux critères de l'invention, c'est-à-dire une épaisseur inférieure à 0,3 µm et un diamètre d'au moins 0,6 µm, représente une très faible partie, s'il y en a, de la surface projetée totale de la population totale des grains des émulsions témoins.

On applique séparément les émulsions sensibilisées chimiquement et spectralement sur un support de triacétate de cellulose pour former un produit magenta à couche unique. Chaque produit comprend une émulsion aux halogénures d'argent, à raison de 1,07 g d'argent/m<sup>2</sup> et 2,14 g/m<sup>2</sup> de gélatine à laquelle on a préalablement ajouté une dispersion dans un solvant du coupleur formateur d'image magenta 1-(2,4-diméthyl-6-chlorophényl)-3-[α-(3-n-pentadécylphénoxy)butyramido]-5-pyrazolone, à raison de 0,75 g de coupleur/m<sup>2</sup>, 3,2 g/mol Ag de 5-sec-octadécylhydroquinone-2-sulfonate de potassium, comme agent inhibiteur de coloration parasite, et 3,6 g/mol Ag de 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a,7-tétraza-indène comme antivoile. On applique une surcouche formée de gélatine à raison de 0,88 g/m<sup>2</sup>, et du bis(vinylsulfonylméthyl)éther comme tantant à raison de 1,75% par rapport à la masse totale de gélatine de toutes les couches.

On expose les produits photographiques obtenus, pendant 1/100 s, sous une échelle sensitométrique de densités 0 à 3,0, un filtre Wratten N° 9 et un filtre neutre de densité 1,26, à une source de lumière au tungstène de 600 W et 3000°K. On traite les produits à 37,7°C par un procédé de traitement chromogène du type décrit dans la revue «British Journal of Photography Annual», 1979, pp. 204-206. Les durées de développement varient pour produire des densités de voile d'environ 0,10. On détermine la sensibilité relative au vert et la granularité RMS pour chacun des produits photographiques. (La granularité RMS est mesurée par le procédé décrit par H.C. Schmitt, Jr et J.H. Altman, «Applied Optics», 9, pp. 871-874, avril 1970.)

Les relations rapidité/granularité de ces couches sont représentées à la fig. 12, qui est un graphique donnant, en ordonnée, le logarithme de la rapidité dans le vert et, en abscisse, la granularité RMS × 10. La fig. 12 montre que les émulsions de bromo-iodure d'argent d'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 bromo-iodure d'argent dont l'indice de forme est plus bas.

Il faut noter que cette expérimentation, faite sur des couches de 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 rapidité/granularité d'une émulsion aux halogénures d'argent sans introduire d'interaction perturbatrice.

#### Exemple 10:

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 de cellulose:

*Couche 1:* Couche bleu-vert lente comprenant une émulsion de bromo-iodure d'argent, sensibilisée au rouge, de la gélatine, un coupleur formateur d'image bleu-vert, un coupleur coloré et un coupleur DIR.

*Couche 2:* Couche bleu-vert rapide comprenant une émulsion de bromo-iodure 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).

*Couche 3:* Intercouche comprenant de la gélatine et un agent contre le voile jaune, la 2,5-di-sec.-dodécylhydroquinone.

*Couche 4:* Couche magenta lente comprenant une émulsion de bromo-iodure d'argent sensibilisée au vert (1,48 g d'argent et 1,21 g de gélatine/m<sup>2</sup>), 0,88 g/m<sup>2</sup> d'un coupleur formateur de magenta, la 1-(2,4,6-trichlorophényl)-3-[3-(2,4-diamylphénoxyacétamino)benzamido]-5-pyrazolone, 0,10 g/m<sup>2</sup> d'un coupleur coloré, la 1-(2,4,6-trichlorophényl)-3-[α-(3-tert.-butyl-4-hydroxyphénoxy)tétradécylamido-2-chloroanilino]-4-(3,4-diméthoxy)phénylazo-5-pyrazolone, 0,02 g/m<sup>2</sup> d'un coupleur DIR, la 1-(4-[α-(2,4-di-tert.-amylphénoxy)-butyramido]phényl)-3-pyrrolidino-4-(1-phényl-5-tétrazolythio)-5-pyrazolone et 0,09 g/m<sup>2</sup> de 5-sec.-octadécylhydroquinone-2-sulfonate de potassium (agent contre le voile jaune).

*Couche 5:* Couche magenta rapide comprenant une émulsion de bromo-iodure d'argent sensibilisée au vert plus rapide (1,23 g d'argent et 0,88 g de gélatine/m<sup>2</sup>), 0,12 g/m<sup>2</sup> d'un coupleur magenta, la

1-(2,4,6-trichlorophényl)-3-[3-(2,4-diamylphénoxyacétamido)benz-amido]-5-pyrazolone, 0,03 g/m<sup>2</sup> d'un coupleur coloré, la 1-(2,4,6-trichlorophényl)-3-[ $\alpha$ -(3-tert.-butyl-4-hydroxyphénoxy)tétradécanamido-2-chloroanilino]-4-(3,4-diméthoxy)phénylazo-5-pyrazolone et 0,05 g/m<sup>2</sup> de 5-sec.-octadécylhydroquinone-2-sulfonate de potassium.

*Couche 6:* Intercouche comprenant de la gélatine et un agent empêchant le voile jaune, la 2,5-di-sec.-dodécylhydroquinone.

*Couche 7:* Couche filtre jaune comprenant de l'argent colloïdal jaune et de la gélatine.

*Couche 8:* Couche jaune lente comprenant une émulsion de bromo-iodure d'argent sensibilisée dans le bleu, de la gélatine, un coupleur formateur de colorant jaune et un agent pour empêcher le voile jaune, la 5-sec.-octadécylhydroquinone.

*Couche 9:* Couche jaune rapide comprenant une émulsion de bromo-iodure d'argent sensibilisée dans le bleu plus rapide, un coupleur formateur de jaune et un agent empêchant le voile jaune, la 5-sec.-octadécylhydroquinone.

*Couche 10:* Couche absorbant le rayonnement UV comprenant de la gélatine et un composé pour absorber le rayonnement UV, le 3-(di-n-hexylamino)allylidénemalononitrile.

*Couche 11:* Surcouche protectrice comprenant de la gélatine et du bisvinylsulfonméthyléther.

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 EUA N° 3320069. 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 bromo-iodure d'argent à 12% d'iodure en moles, qui est polydispersée (de 0,5 à 1,5  $\mu$ m) et dont l'indice de forme est fiable (environ 3:1); cette émulsion a été préparée d'une manière semblable à l'émulsion N° 4 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 bromo-iodure d'argent à 8,4% en moles d'iodure constituée de grains tabulaires. Les grains de cette émulsion ont une taille moyenne d'environ 2,5  $\mu$ m, une épaisseur inférieure ou égale à 0,12  $\mu$ m, un indice de forme moyen supérieur à 20:1 et leur surface projetée mesurée selon les indications données ci-dessus représente plus de 85% de la surface projetée totale. Les émulsions d'indice de forme élevé et faible reçoivent la même sensibilisation optimale, spectrale et chimique, selon la présente invention.

On expose chaque produit photographique pendant 1/50 s à la lumière d'une source au tungstène de 5500°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 1/4 min dans un révélateur chromogène du type décrit dans «British Journal of Photography Annual», 1979, pp. 204-206. Les résultats sensitométriques sont présentés au tableau III.

Tableau III

Comparaison des émulsions tabulaires (indice de forme élevé) et tridimensionnelles (faible indice de forme) dans des produits à plusieurs couches formateurs d'images

Couche magenta rapide	Rouge	Vert		Bleu
	Log Rapidité	Log Rapidité	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  $\mu$ m).

Les résultats présentés dans le tableau III 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.

Exemples 11 et 12:

5 *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 6, 9, 3, 4 et 5), en appliquant chacune de ces émulsions sur un support de film en polytéréphthalate 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-tétrazaazaindène (antivoile) par mole d'argent. Sur chaque émulsion, on applique une surcouche comprenant 0,88 g de gélatine/m<sup>2</sup> et un tannant, le bis(vinyl)sulfométhyléther à raison de 1,75% par rapport à la masse totale de gélatine.

Chaque produit photographique est exposé pendant 1/100 s à une source de lumière au tungstène de 3000°K d'une puissance de 600 W et à travers une échelle de densités 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 min en ce qui concerne les émulsions à indice de forme faible, et pendant 3 1/2 min pour celles d'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 fig. 13 avec en abscisse la granularité RMS multiplié par dix, et en ordonnée le logarithme de la rapidité dans le vert. Les relations rapidité/granularité des émulsions témoins 3, 4 et 5 sont inférieures à celles des émulsions 6 et 9 conformes à la présente invention.

Exemples 13 et 14 illustrant l'accroissement de séparation des rapidités entre les régions de sensibilisation spectrale et les 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.

Structure I	Structure II	Structure III	Structure IV
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

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 IX 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 bromo-iodure d'argent à faible indice de forme, préparées selon le brevet des EUA N° 3320069. Les

couches correspondantes dans les différentes structures présentent la même teneur en iode, à moins que cela ne soit spécifié autrement.

L'émulsion rapide à grains tabulaires sensibilisés dans le vert (identifiée avec la lettre T dans les schémas 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 (0,17M, solution A), à 80°C et dont le pBr est 0,77, on ajoute simultanément par double jet, en 2 min et à débit constant, des solutions aqueuses de bromure de potassium (2,19M, solution B-1) et de nitrate d'argent (2,0M, solution C-1) (on a ainsi consommé 0,61% du nitrate d'argent).

Au bout de 2 min, 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 ensuite à pBr 1,00 et à 80°C, 0,4 l d'une solution aqueuse de gélatine phthalylée (20% en masse de gélatine) contenant du bromure de potassium (0,1M, solution D).

Par double jet, on ajoute ensuite en 24 min 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 min, 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 (2,17M) et d'iodure de potassium (0,03M); on réalise cette addition en 12 min 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 (0,36M, solution B-3) et de nitrate d'argent (2,0M, 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 mol de nitrate d'argent ont été utilisées pour préparer cette émulsion.

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

Les grains de bromo-iodure d'argent tabulaires obtenus ont un diamètre moyen de 5,0 µm et une épaisseur moyenne d'environ 0,11 µm. Les grains tabulaires représentent environ 90% de l'aire projetée totale des grains et ont un indice de forme moyen d'environ 45:1.

L'émulsion de grains tabulaires sensibles au vert la plus rapide est ensuite sensibilisée spectralement et chimiquement de façon optimale par addition de 350 mg/mol d'argent du sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)oxacarbocyanine, 101 mg/mol d'argent du sel de sodium de l'hydroxyde d'anhydro-11-éthyl-1,1'-bis(3-sulfopropyl)naphth-[1,2-d]oxazolocarbocyanine, 800 mg/mol d'argent de thiocyanate de sodium, 6 mg/mol d'argent de thiosulfate de sodium pentahydraté et 3 mg/mol d'argent de tétrachloroaurate de potassium.

L'émulsion rapide sensible au rouge est une émulsion de bromo-iodure d'argent à grains tabulaires préparée et sensibilisée de façon optimale d'une façon analogue à celle utilisée pour l'émulsion au bromo-iodure d'argent tabulaire sensibilisée pour le vert décrite immédiatement ci-dessus, avec cette seule différence qu'on utilise comme sensibilisateurs spectraux 144 mg/mol d'argent d'hydroxyde d'anhydro 5,6-dichloro-1-éthyl-3-(3-sulfobutyl)-3'-(3-sulfopropyl)-benzimidazolnaphtho-[1,2-d]-thiazolocarbocyanine et 224 mg/mol d'argent d'hydroxyde d'anhydro-5,5'-dichloro-3,9-diéthyl-3'-(3-sulfobutyl)thiacarbocyanine. Les émulsions rapides sensibilisées au vert et au rouge des structures I et II contiennent 9% en moles d'iodure, tandis que les émulsions rapides à grains tabulaires sensibilisées au vert et au rouge des structures III et IV contiennent respectivement 1,5 et 1,2% en moles d'iodure.

On peut trouver d'autres détails concernant les structures I à IV dans le brevet des EUA N° 4184876.

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 W en intercalant un filtre pour lumière du jour 5 et une échelle de densités de 0 à 4 avec des plages 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 résultats de l'exposition au bleu. On expose d'autres échantillons de ces structures I à IV de la même façon, mais en intercalant en plus un filtre Wratten 9, de façon à obtenir les résultats de l'exposition au 10 minus bleu. On traite tous les échantillons de la même façon pendant 3 ¼ min, à 38°C par le procédé de traitement des négatifs couleur C-41 décrit dans «British Journal of Photography Annual», 1979, p. 204. Les courbes obtenues pour les différents échantillons sont comparées après harmonisation des niveaux de densité minimale, c'est-à-dire en superposant les parties de courbes correspondant aux densités minimales. Les résultats sont rassemblés au tableau IV.

Tableau IV

	Structures			
	I	II	III	IV
Différences de structures pour les éléments enregistrant le vert	FV	FV	TFV	TFV
Différences de structures 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)				
Δ (A)	1,3	0,55	0,95	1,75
Δ' (B)	1,9	0,95	1,60	>2,40
Δ'' (C)	1,8	0,95	1,35	2,25
Δ''' (D)	2,5	1,55	2,20	>3,10

Δ 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:

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

Δ' 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:

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

Δ'' 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

Δ''' est la différence entre le logarithme de la rapidité dans le rouge de l'élément chromogène 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 II 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, en utilisant des densités de filtre jaune même petites.

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 rapide décrite ci-dessus, puis en appliquant sur cette couche une surcouche protectrice de gélatine. On détermine la séparation 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 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 d'indice de forme élevé enregistrant le minus bleu est disposée 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 15 à 19 concernant l'amélioration de la netteté de l'image dans les produits photographiques à plusieurs couches contenant des émulsions à grains tabulaires*

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 bromo-iodure d'argent à faible indice de forme du type de celles décrites au brevet des EUA N° 3320069. 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 V.

Tableau V

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

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

Tableau VI

Emulsion No	Grains tabulaires			% de surface projetée
	Diamètre moyen approximatif (μm)	Epaisseur (μm)	Indice de forme approximatif	
T1	7,5	0,19	40:1	≈ 65
T2	3,0	≈ 0,07	40:1	> 50
T3 <sup>1</sup>	2,4	≈ 0,09	27:1	> 70
T4 <sup>1</sup>	1,6	≈ 0,06	27:1	> 70

<sup>1</sup> Semblable à l'exemple 4 en ce que l'augmentation en iodure est brusque dans la région périphérique des grains plats.

Les émulsions de bromo-iodure 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 / / / / /

#### Exposition et traitement

Les échantillons sont exposés et développés comme décrit ci-après. 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 1/15 s à une modulation de 60% 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 ¼ min 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.

### Résultats

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 VII.

Tableau VII

Netteté d'image dans des produits de structure A contenant des émulsions classiques ou comprenant certaines couches constituées d'émulsions tabulaires

Produit N°	1	2	3 (Ex. 15)	4 (Ex. 16)	5 (Ex. 17)	6 (Ex. 18)	7 (Ex. 19)
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	C6	C6	C6	C6	C6	C6
Acutance CMT dans le rouge	79,7	78,7	82,7	84,0	83,1	85,3	86,3
Δ Unités CMT	—	-1,0	+3,0	+4,3	+3,4	+5,6	+6,6
Acutance CMT dans le vert	86,5	87,8	93,1	92,8	90,1	92,8	92,1
Δ Unités CMT	—	+2,3	+6,6	+6,3	+3,6	+6,3	+5,6

D'une façon surprenante, les résultats du tableau VII 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: il 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 à 1,3 unité à celle de l'échantillon 4) dans les couches les plus proches de la source de radiation servant à l'exposition, on obtient des améliorations très significatives par rapport aux échantillons témoins ne comprenant que des émulsions classiques. Comme le montre le tableau ci-dessus, l'acutance dans le vert de l'échantillon 6 est supérieure de 6,3 unités CMT à celle de l'échantillon 1, et l'acutance dans le vert de l'échantillon 7 est supérieure de 6,6 unités CMT à celle de l'échantillon 1.

### Structure B

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 B et on les traite comme précédemment. La composition des échantillons témoins et des échantillons conformes à l'invention, ainsi que les valeurs d'acutance CMT, sont présentées au tableau VIII.

Tableau VIII

Netteté d'image dans les produits de structure B contenant des émulsions classiques ou comprenant certaines couches constituées d'émulsions tabulaires

Produit 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 dans le rouge	80,0	78,4	83,9	82,8
Δ Unités CMT	—	-1,6	+3,9	+2,8
Acutance CMT dans le vert	87,3	88,9	94,3	92,3
Δ Unités CMT	—	+1,6	+7,0	+5,0

Les données du tableau VIII 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 elles-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 IX

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:

Tableau X

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

Exemple 20 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 fig. 5 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  $\mu\text{m}$ , 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 g d'argent/ $\text{m}^2$ .

Comme le montre plus particulièrement le tableau XI, 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° 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 XI montrent que l'angle de captage pour les deux émulsions est inférieur à environ 6°. 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°, l'émulsion selon l'invention présente une diffusion de la lumière sous grand angle qui est seulement la moitié de celle du témoin.

(Tableau en tête de la colonne suivante)

Exemple 21 illustrant la sensibilisation spectrale dans le bleu de l'émulsion à grains tabulaires A:

On prépare une émulsion tabulaire de bromo-iodure d'argent à 3% d'indice en moles, de la façon suivante:

Tableau XI

Pourcentage de lumière 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

A 3,0 l d'une solution à 1,5% de gélatine, à la température de 60°C, contenant 0,17M de bromure de potassium, on ajoute par double jet et en agitant, 4,34M de bromure de potassium dans une solution à 3% de gélatine et une solution de nitrate d'argent 4,0M; on réalise l'addition en 2,5 min en maintenant le pBr à 0,8 et en consommant 4,8% de 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 min jusqu'à atteindre un pBr de 1,3, ce qui consomme 4,3% de l'argent utilisé. On ajoute ensuite simultanément la solution de nitrate d'argent et une solution de gélatine à 6% contenant 4,0M de bromure de potassium et 0,12M d'iodure de potassium; on réalise cette addition en 24,5 min avec des débits accélérés (en multipliant le débit par 2,0 entre le 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 min 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 phthalylée dissoute dans 1 l d'eau distillée et on la lave par coagulation. On a ainsi obtenu une émulsion de bromo-iodure d'argent à 3% en moles d'iodure, dont les grains ont un diamètre moyen de 1,0  $\mu\text{m}$  et une épaisseur moyenne d'environ 0,10  $\mu\text{m}$ , ce qui donne un indice de forme de 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.

## Produit 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 bromo-iodure 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, de la 1-(6-chloro-2,4-diméthylphényl)-3-[ $\alpha$ -(m-pentadécylphénoxy)butyramido]-5-pyrazolone (0,79 g/ $\text{m}^2$ ), de la 2-octadécyl-5-sulfohydroquinone (1,69 g/mol d'argent) et du 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a,7-tétraza-indène (3,62 g/mol d'argent).

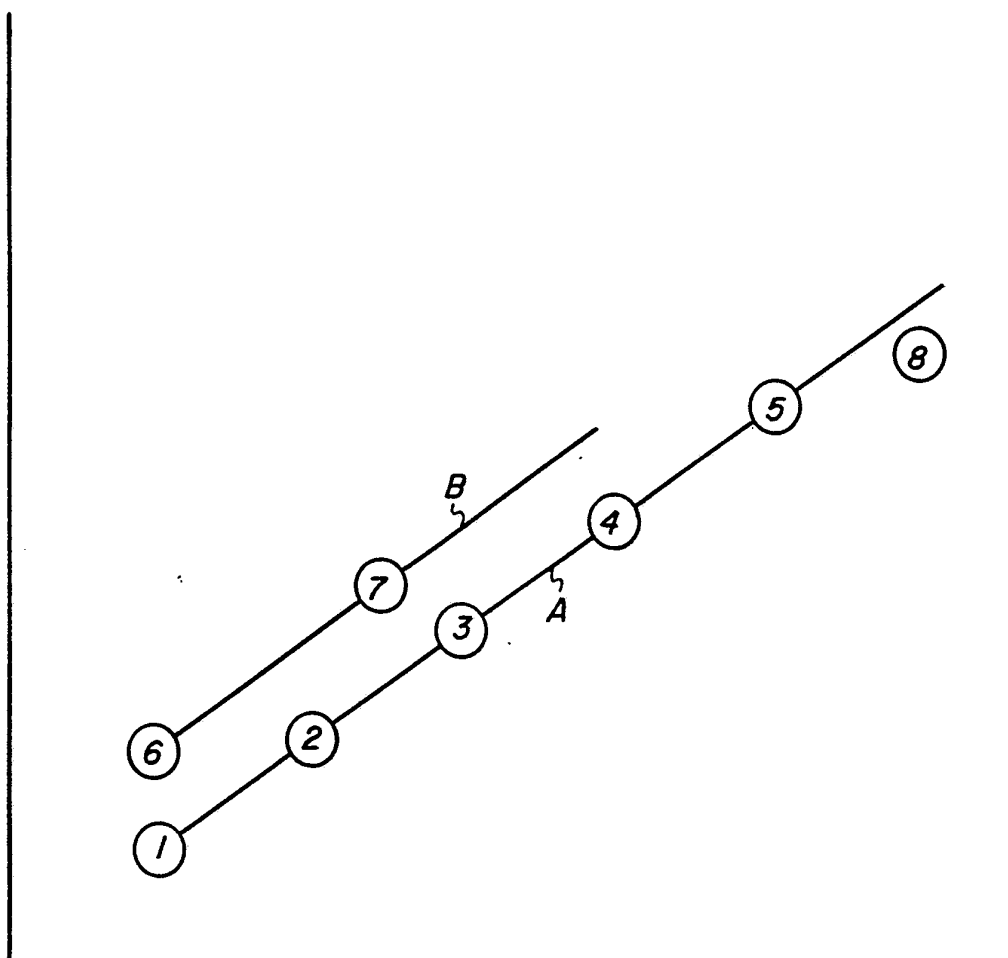
## Produit N° 2:

Un deuxième échantillon de l'émulsion tabulaire de bromo-iodure d'argent est sensibilisé spectralement au bleu par addition de  $3 \times 10^{-4}$  mol/mol 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 s à travers une échelle de densités 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 min dans un révélateur chromogène du type décrit dans «British Journal of Photography Annual», 1979, p. 204-206.

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

*FIG. 1*

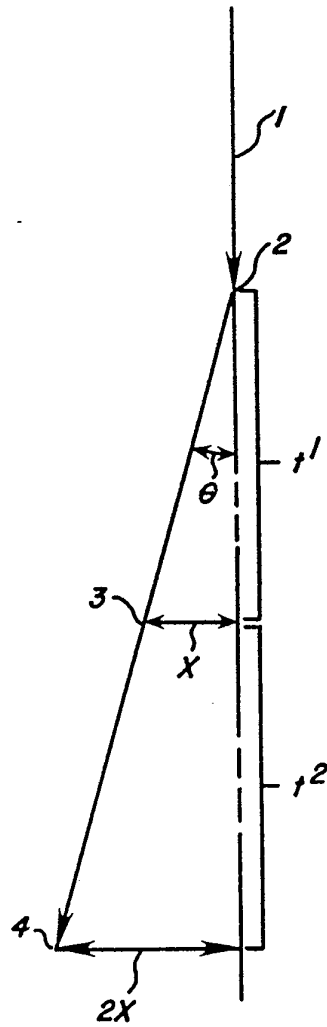
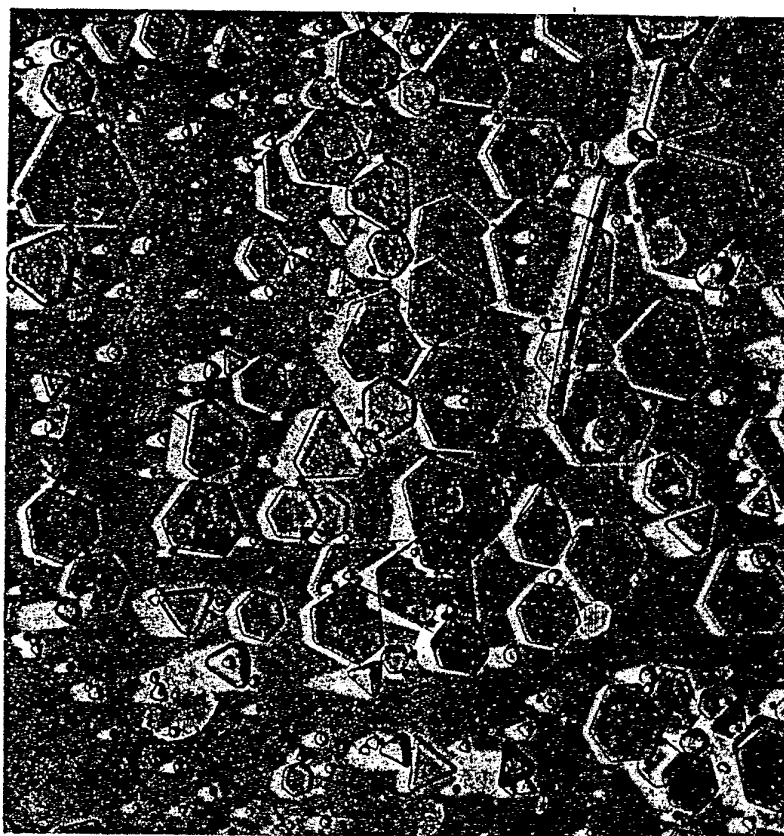


FIG. 2

*FIG. 3*

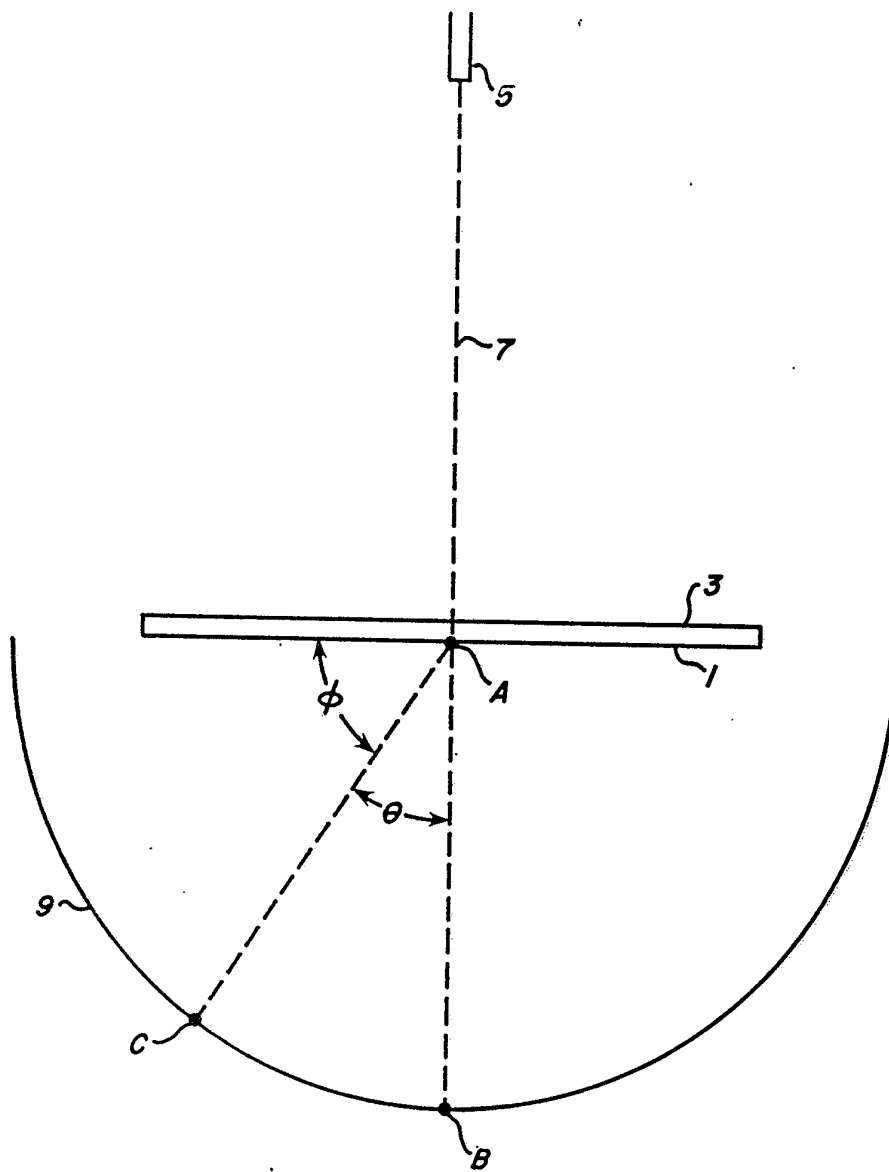


FIG. 4

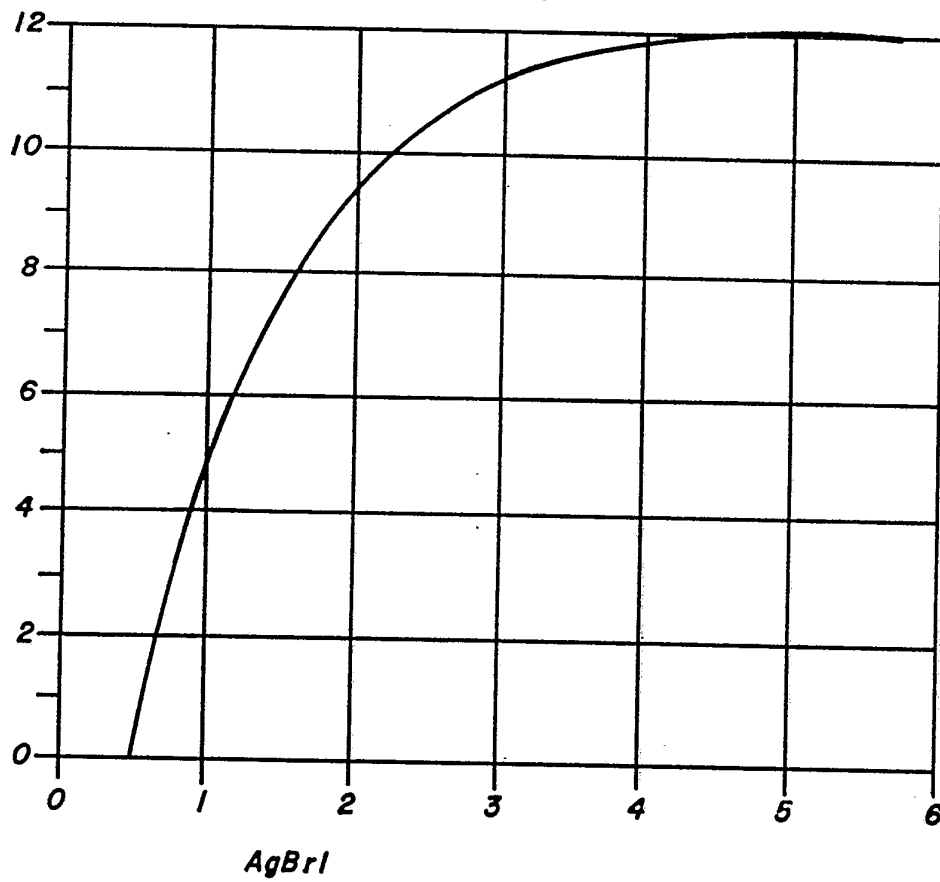
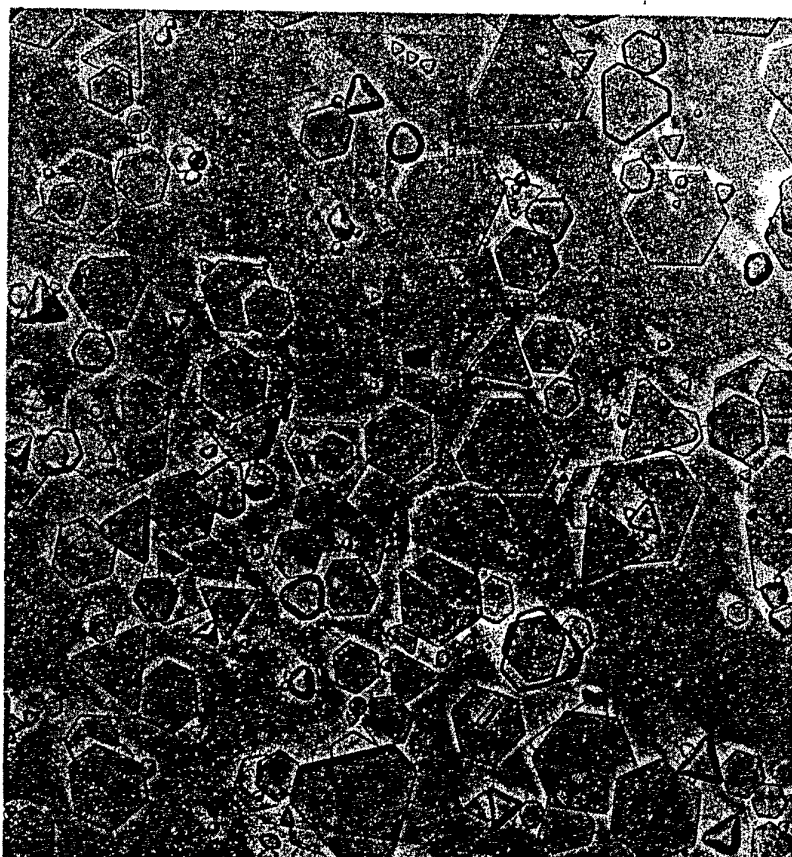
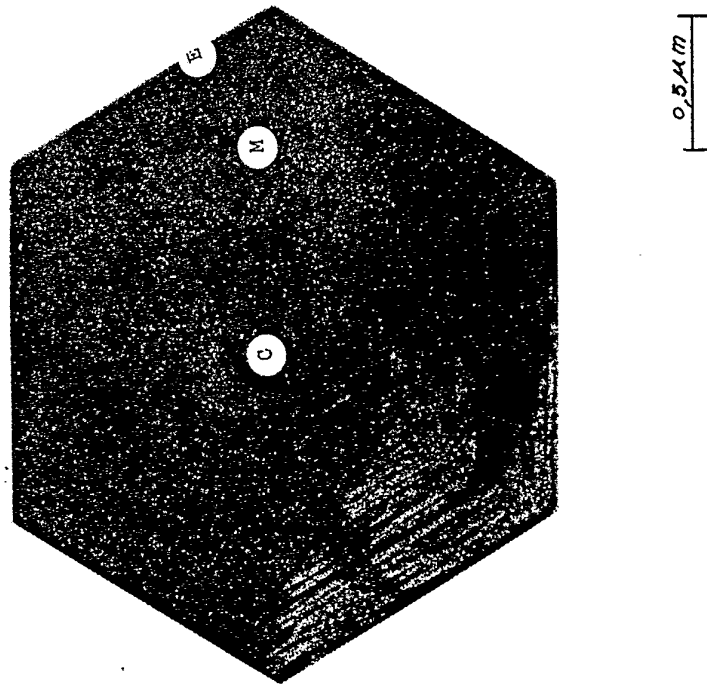


FIG. 5



*FIG. 6*

*FIG. 7*

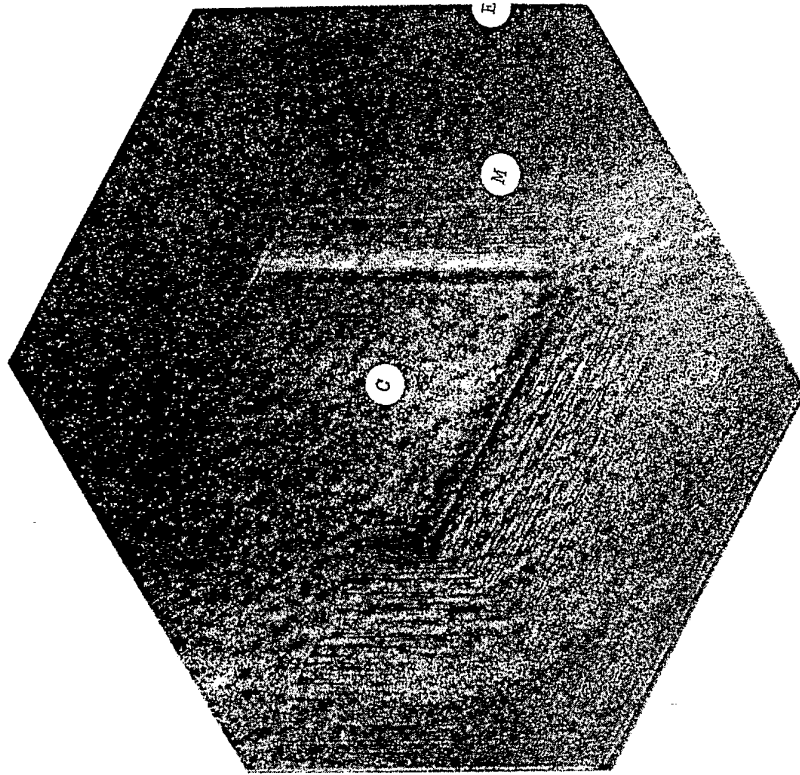
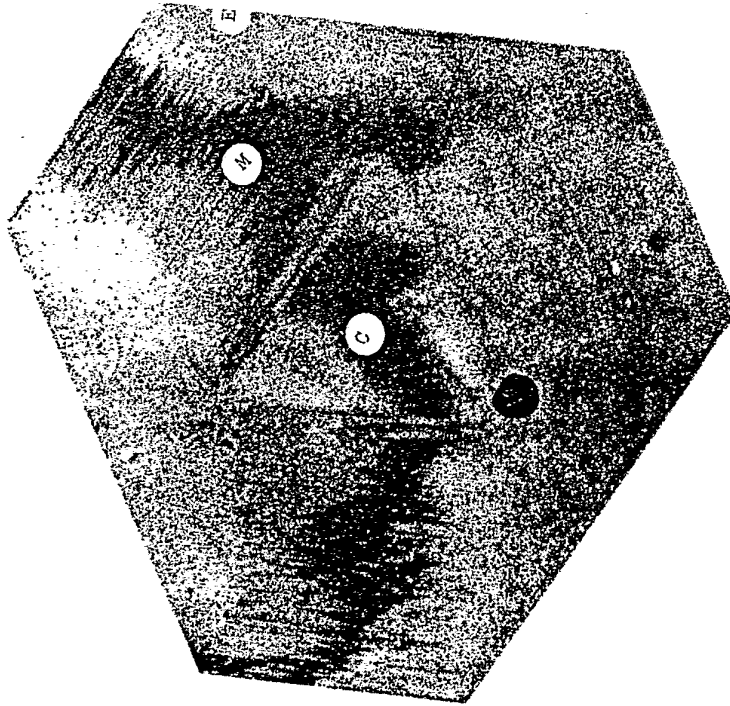
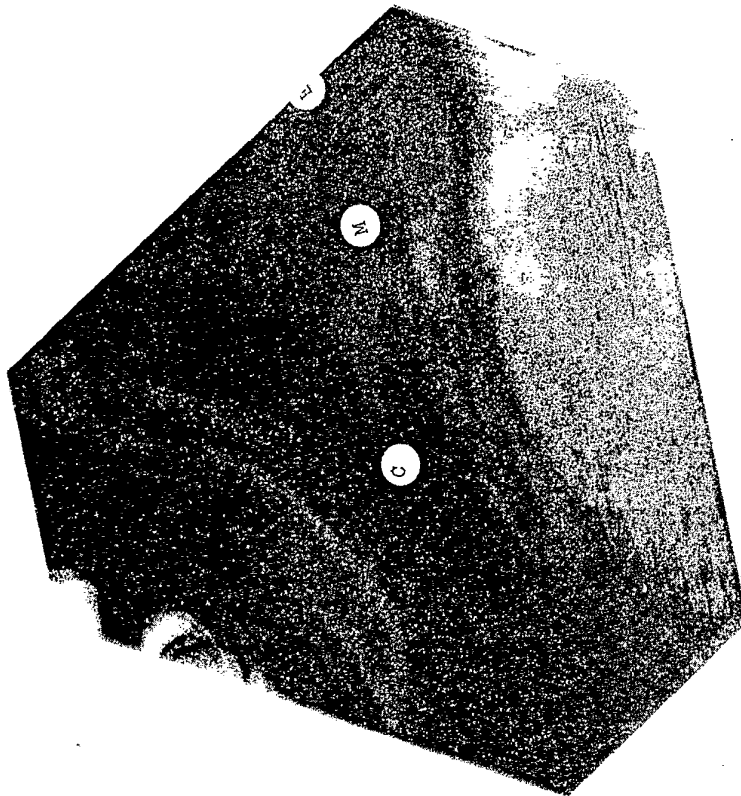
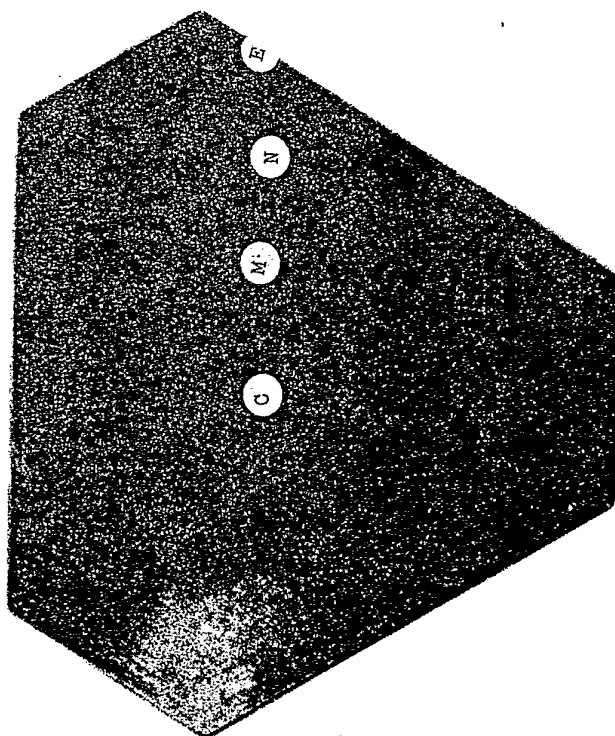


FIG. 8

*FIG. 9*

*FIG. 10*

*FIG. II*



