

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : 2 534 036
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : 82 16435

⑤1 Int Cl³ : G 03 C 1/02.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 30 septembre 1982.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 14 du 6 avril 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : KODAK-PATHE. — FR.

⑦2 Inventeur(s) : André G. E. Mignot.

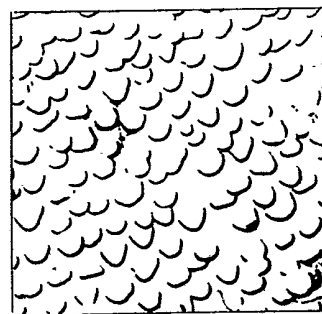
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Nelly Luziau.

⑤4 Emulsion à grains tabulaires de bromure d'argent, produit photographique le contenant et procédé pour le préparer.

⑤7 L'invention est relative à la photographie.
L'émulsion sensible aux rayonnements comprend un milieu
de dispersion et des grains tabulaires minces de bromure
d'argent, limités par deux faces cristallines principales paral-
lèles ou pratiquement parallèles d'indice 111. Ces grains ont
une épaisseur inférieure à 0,3 μm et représentent au moins
97 % de la surface totale projetée des grains de bromure
d'argent présents dans l'émulsion.

Application à la préparation de produits photographiques
ayant des propriétés photographiques améliorées.



FR 2 534 036 - A1

L'invention est relative à la photographie utilisant des halogénures d'argent et, plus particulièrement à une émulsion sensible aux rayonnements, contenant des grains tabulaires de bromure d'argent, au procédé pour la préparer et au produit photographique qui la contient.

On a observé, dans les émulsions photographiques de bromure d'argent, différentes formes de grains, régulières et irrégulières. Les grains réguliers sont souvent de forme cubique ou octaédrique. Les arêtes des grains peuvent être arrondies par suite d'effets de maturation dus à la présence d'agents de maturation, comme l'ammoniaque ; les grains peuvent même être sphériques ou avoir la forme de tablettes épaisses presque sphériques, comme il est décrit par exemple au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 894 871 et par Zelikman et Levi dans Making and Coating Photographic emulsions, Focal Press, 1964, page 223. On a fréquemment observé, dans des proportions variables, des grains en forme de batonnets ou de forme tabulaire associés avec des grains d'autre forme, particulièrement lorsque le pAg (c'est-à-dire le logarithme négatif de la concentration en ion argent) des émulsions a été modifié pendant la précipitation, comme cela est le cas par exemple dans les procédés de précipitation à simple jet.

Les grains tabulaires de bromure d'argent 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
5 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 nettement supérieur à 1:1.

De 1937 jusque vers les années 1950, la firme Eastman Kodak Company a vendu un film pour radiographie dont la
10 référence était No-Screen X-Ray Code 5133. Ce produit comprenait, sur chacune des faces d'un support de film, une émulsion de grains tabulaires de bromure d'argent préparée par un procédé de précipitation à simple jet. Les grains tabulaires avaient un indice de forme moyen de 5:1 à 7:1. Les
15 grains non tabulaires représentaient plus de 25% de la surface projetée. L'émulsion dont les grains avaient l'épaisseur moyenne la plus faible, choisie parmi plusieurs préparations, comprenaient des grains tabulaires dont le
20 diamètre moyen était de 2,5 μm , l'épaisseur moyenne de 0,36 μm et un indice de forme moyen de 7:1. D'autres préparations de ces émulsions ont fourni des grains tabulaires plus épais, de diamètre plus petit dont l'indice de forme moyen était plus faible.

Gutoff, dans son étude "Nucleation and Growth Rates
25 During the Precipitation of Silver Halide Photographic emulsions" publiée dans Photographic Sciences and Engineering vol. 14, No 4, juillet-août 1970, p. 248 à 257, indique la préparation d'émulsions de bromure d'argent et de bromiodure d'argent par un procédé de précipitation à simple jet, utilisant un appareil de précipitation en continu.
30

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 067 739 décrit la préparation d'émulsions d'halogénure d'argent dans lesquelles la plupart des cristaux ont une forme octaédrique maclée. Le procédé consiste à former des cristaux d'ensemencement,
35 à provoquer la croissance de ces cristaux par maturation

d'Ostwald en présence d'un solvant des halogénures d'argent et à compléter la croissance du grain, sans renucléation ou maturation d'Ostwald, en contrôlant le pBr (c'est-à-dire le logarithme négatif de la concentration en ion bromure).

5 Il est indiqué dans ce brevet que l'on obtient un contraste et un pouvoir couvrant accrus.

Berry et Skillman dans "Fundamental mechanisms of Silver halide precipitation", Journal of Photographic Science, vol 16, (1968), p. 137 à 147, ont observé que la
10 maturation d'Ostwald pouvait provoquer la formation de grains d'halogénure d'argent doublement maclés. La figure 5 montre des grains en forme de coin doublement maclés, obtenus par maturation d'Ostwald en présence d'hydroxyde d'ammonium 0,35 N. A la figure 4, on peut voir des grains
15 tabulaires doublement maclés obtenus par maturation d'Ostwald effectuée comme il est indiqué par Mmes de Cugnac et Chateau dans "Evolution of the Morphology of Silver Bromide crystals during Physical Ripening", Science et Industries Photographiques, vol. 33, n° 2 (1962) p. 121 à 125. Comme on peut
20 l'observer à la figure 4, une partie importante de la surface totale projetée des grains est constituée de petits grains non tabulaires.

L'invention concerne des émulsions contenant des grains de bromure d'argent dans lesquelles les grains tabulaires
25 minces représentent un pourcentage important de la surface totale projetée des grains de bromure d'argent présents.

Selon l'invention, l'émulsion sensible aux rayonnements comprend un milieu de dispersion et des grains de bromure d'argent; au moins 97% de la surface totale projetée des
30 grains de bromure d'argent est constituée par de minces grains tabulaires ayant une épaisseur inférieure à 0,3 μm et limités par deux faces cristallines principales parallèles ou pratiquement parallèles d'indice cristallographique $\{111\}$.

35 L'invention concerne aussi un produit photographique

comprenant un support et au moins une couche d'émulsion de bromure d'argent décrite précédemment.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation de l'émulsion définie précédemment. Ce procédé consiste
5 à préparer une émulsion contenant des grains d'ensemencement de bromure d'argent et à leur faire subir une maturation pour obtenir des grains tabulaires. Le procédé se caractérise par la formation d'une émulsion de grains d'ensemencement ayant un diamètre inférieur à $0,15 \mu\text{m}$ et limités
10 par des faces cristallines $\{111\}$ et, tout en maintenant le pAg de cette émulsion à une valeur comprise entre 8,4 et 11, à la soumettre à une maturation en l'absence d'un agent complexant $\frac{\text{l'ion}}{\text{d'argent}}$ autre qu'un halogénure, pour obtenir
15 de minces grains tabulaires de bromure d'argent, ayant une épaisseur inférieure à $0,3 \mu\text{m}$ et représentant au moins 97% de la surface totale projetée des grains de bromure d'argent.

On savait, avant la présente invention, que des émulsions comprenant de minces grains tabulaires de bromure d'argent pouvaient présenter divers avantages photogra-
20 phiques, comme une densité maximale et un $\frac{\text{pouvoir}}{\text{couvrant}}$ accru, une meilleure séparation entre les rapidités dans la région du spectre de la sensibilité naturelle et dans la région du spectre à laquelle on a étendu la sensibilité par des colorants sensibilisateurs spectraux, des rapports rapidité/
25 granularité augmentés et une netteté accrue. Toutefois, les émulsions comprenant de minces grains tabulaires de bromure d'argent, connues jusqu'ici, sont loin d'être efficaces du fait qu'une partie importante de la totalité des grains de bromure d'argent n'est pas sous la forme de minces
30 grains tabulaires. En augmentant le pourcentage des minces grains tabulaires de bromure d'argent, par rapport à la surface totale projetée des grains, la présente invention permet d'accéder plus efficacement aux avantages dus à la présence des grains tabulaires minces. La présente

invention fournit donc des émulsions de bromure d'argent à grains tabulaires minces qui contiennent une plus faible quantité de grains ne présentant pas la forme optimale, nécessaire pour obtenir les avantages photographiques que l'on sait ——— augmentés par la présence des grains tabulaires minces.

Les dessins illustrent l'invention :

les figures 1A et 2 montrent des photomicrographies d'émulsions selon l'invention et

la figure 1B montre la courbe de répartition granulométrique de grains tabulaires de bromure d'argent selon l'invention (on obtient le pourcentage du nombre de grains en fonction du diamètre des grains en micromètres).

Comme on l'a indiqué, dans les émulsions sensibles aux rayonnements selon l'invention, les grains tabulaires minces représentent au moins 97% de la surface totale projetée des grains de bromure d'argent, mais ils en représentent de préférence au moins 99%. Dans le cas optimal, pratiquement tous les grains de bromure d'argent, présents dans l'émulsion, sont des grains tabulaires minces. On utilise le terme "surface projetée" dans le même sens que les termes "aire de projection" et "aire projective" couramment utilisés dans la technique (voir par exemple, James et Higgins, dans Fundamentals of Photographic Theory, Morgan and Morgan, New York, p. 15.

On entend par grain tabulaire un grain ayant deux faces cristallines parallèles ou pratiquement parallèles, qui ont chacune une surface notablement plus grande que toute autre face du cristal constituant le grain.

On entend par "mince" un grain qui a une épaisseur inférieure à $0,3 \mu\text{m}$; de préférence, les grains tabulaires ont une épaisseur moyenne inférieure à $0,15 \mu\text{m}$. D'une manière typique, l'épaisseur moyenne est d'au moins $0,03 \mu\text{m}$; mais les grains peuvent être en principe plus minces.

Même des émulsions à grains tabulaires minces de bromure d'argent ayant un faible indice de forme moyen présentent des avantages par rapport aux émulsions à grains non tabulaires de bromure d'argent. On préfère cependant que
5 les grains tabulaires minces selon l'invention aient un indice de forme moyen au moins intermédiaire, c'est-à-dire d'au moins 5:1. Les émulsions à grains tabulaires minces préférées sont celles qui ont un indice de forme élevé, c'est-à-dire celles dans lesquelles les grains ont un indice
10 de forme moyen supérieur à 8:1. Dans un cas préféré, l'indice de forme moyen est d'au moins 12:1. Les indices de forme moyensont typiquement des valeurs qui sont comprises entre ——— 8:1 à 50:1 environ. On peut obtenir des grains d'indice de forme moyen plus élevé en diminuant leur
15 épaisseur moyenne et/ou en augmentant leur diamètre moyen.

Les caractéristiques des grains des émulsions selon l'invention peuvent être facilement mises en évidence par des procédés bien connus dans la technique. Par l'expression "indice de forme" on désigne le rapport du diamètre du grain
20 à son épaisseur. 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
25 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 0,3 μm , c'est-à-dire les grains tabulaires minces. A partir de ces données,
30 l'indice de forme de chacun de ces grains tabulaires minces peut être calculé et les indices de forme de tous les grains tabulaires minces de l'échantillon dont l'épaisseur est inférieure à 0,3 μm peuvent être utilisés pour faire une moyenne qui constitue l'indice de forme moyen. Selon
35 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 minces et de calculer l'indice de forme moyen qui est alors le rapport
5 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 minces
10 de bromure d'argent ; puis séparément, on peut faire la somme des surfaces projetées des autres grains de bromure d'argent de la photomicrographie, s'il y en a ; à partir de ces deux sommes respectives, on peut obtenir le pourcentage de la surface projetée totale occupée par les grains
15 tabulaires minces de bromure d'argent. Pour les évaluations ci-dessus, un grain tabulaire de référence a été choisi ; ce grain a une épaisseur de moins de 0,3 μm . Ce choix à pour objet de distinguer les grains tabulaires de faible épaisseur des grains tabulaires plus épais dont les caractéristiques photographiques sont inférieures.
20

Pour préparer des émulsions selon l'invention, on forme d'abord une émulsion de grains d'ensemencement comprenant un milieu de dispersion et des grains de bromure d'argent ayant un diamètre inférieur à 0,15 μm (de préférence
25 inférieur à 0,10 μm) et limités par des faces $\{111\}$. On peut obtenir ces émulsions par des procédés de précipitation classiques, par exemple par double jet. On peut préparer l'émulsion de grains d'ensemencement de bromure d'argent de la manière suivante :

30 On introduit un milieu de dispersion dans un réacteur classique pour la précipitation des halogénures d'argent, équipé d'un dispositif d'agitation approprié. En général, le milieu de dispersion, introduit initialement dans le réacteur, représente au moins 10% environ, et de préférence
35 de 20 à 80%, de la masse totale du milieu de dispersion qui

sera présent dans l'émulsion à la fin de la précipitation. Le milieu de dispersion peut être évacué du réacteur par ultrafiltration pendant la précipitation des grains, suivant les indications du brevet français 2 471 620 ; par conséquent, le volume de milieu de dispersion présent au départ dans le réacteur peut être égal ou même supérieur au volume de l'émulsion qui se trouvera dans le réacteur à la fin de la précipitation des grains. Le milieu de dispersion introduit au départ est de préférence constitué d'eau ou d'une dispersion de peptisant dans de l'eau, contenant éventuellement d'autres substances, par exemple un ou plusieurs dopants métalliques. Lorsqu'un agent peptisant est présent au départ, sa concentration représente au moins 10%, et de préférence au moins 20%, de la totalité d'agent peptisant présent à la fin de la précipitation. Une quantité supplémentaire du milieu de dispersion est ajoutée au réacteur avec le sel d'argent et le bromure 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.

Afin d'ajuster la concentration en ion bromure par rapport à celle en ion argent au début de la précipitation, le réacteur contient une faible quantité, typiquement moins de 10%, de bromure utilisé pour former les grains. On contrôle le pAg du contenu du réacteur pour favoriser la formation de grains d'ensemencement de bromure d'argent limités par des faces cristallographiques $\{111\}$. On maintient de préférence le pAg entre 8,4 et 11 quand la précipitation a lieu à une température comprise entre 40°C et 70°C environ. Si on le désire, la température utilisée pendant la précipitation peut être comprise entre 30°C et 90°C environ, avec un ajustement correspondant du pAg.

Pendant la phase de précipitation, on introduit le sel d'argent et le bromure dans le réacteur par des techni-

ques de précipitation par double jet bien connues. Généralement, on introduit simultanément dans le réacteur une solution aqueuse d'un sel d'argent soluble, comme du nitrate d'argent, et une solution aqueuse d'un bromure soluble, 5 comme un bromure de métal alcalin (par exemple, le sodium ou le potassium) ou de métal alcalino-terreux (par exemple le magnésium ou le calcium).

Sous réserve des conditions relatives au pAg énoncées précédemment, la concentration et le débit des jets de sel 10 d'argent et de bromure peuvent avoir toute valeur usuelle. On introduit, de préférence, le sel d'argent et le bromure en concentrations de 0,1 à 4 moles par litre bien que l'on puisse utiliser des intervalles de concentrations usuels plus larges, par exemple de 0,01 mole par litre jusqu'à 15 la saturation. Pour que les grains d'ensemencement aient un diamètre inférieur à 0,15 μm , il est préférable d'introduire rapidement les solutions de sel d'argent et de bromure, _____ . On peut 20 utiliser des débits très élevés pour chacune des solutions (par exemple 1000 ml/mn ou plus) ; mais avec des solutions de bromure et de sel d'argent ayant des concentrations situées dans l'intervalle préféré, on obtient de bons résultats avec des débits de 30 ml à 150 ml par minute. On obtient de particulièrement bons résultats en précipi- 25 tant, en une minute environ, en utilisant des débits de 130 ml à 140 ml par minute, des solutions de sel d'argent et bromure de concentration molaire.

Pendant la précipitation de l'émulsion de grains d'ensemencement, on maintient le contenu du réacteur à un pH acide. Le pH est de préférence inférieur à 5,5 pour éviter une maturation spontanée des grains d'ensemencement pendant leur préparation. Selon un mode de réalisation particulier, illustré dans les exemples, il est avantageux de maintenir le pH entre 2 et 4,5. Pour ajuster le pH à une valeur acide, on peut utiliser, pendant la précipitation de l'halogénure d'argent, tout acide connu, comme l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide citrique ou l'acide bromhydrique.

Des agents de modification peuvent être présents pendant la précipitation des grains d'ensemencement, 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 du soufre, du sélénium et du tellure), de l'or et des métaux nobles du groupe VIII, selon les indications données aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 1 195 432, 1 951 933, 2 448 060, 2 628 167, 2 950 972, 3 488 709, 3 737 313, 3 772 031, 4 269 927 et dans la revue Research Disclosure, volume 134, juin 1975 publication 13452. La revue Research Disclosure et son prédécesseur Product Licensing Index sont publiés par Industrial Opportunities Limited ; Homewell, Havant ; Hampshire, PO9 1EF ; Royaume Uni.

On peut ajouter au réacteur le sel d'argent et le bromure par des 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 et/ou du pAg du contenu du réacteur, comme il est décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 821 002 et 3 031 304 et par Claes et al dans la revue Photographische Korrespondenz volume 102, n° 10, 1967, page 162. Pour obtenir une répartition rapide des réactifs dans le réacteur, on peut utiliser

des dispositifs de mélange construits spécialement tels que ceux décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 996 287, 3 342 605, 3 415 650, 3 785 777, 4 147 551 et 4 171 224, au brevet britannique 2 022 431A, aux demandes de brevet allemand 2 555 364 et 2 556 885 et dans la revue Research Disclosure, volume 166, février 1978, publication 16662.

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

On peut choisir les véhicules, qui comprennent à la fois des liants et les peptisants, parmi les substances habituellement employées comme véhicules dans les émulsions d'halogénure d'argent. Les peptisants préférés sont les colloïdes hydrophiles qui peuvent être utilisés seuls ou en association avec des substances hydrophobes. Les véhicules hydrophiles appropriés comprennent des substances telles

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

10 Les véhicules, et particulièrement les colloïdes hydrophiles, ainsi que les substances hydrophobes utilisables en association avec eux, peuvent se trouver non seulement dans des couches d'émulsions selon l'invention, mais aussi dans d'autres couches, comme des surcouches, des
15 couches intermédiaires, des couches placées sous les couches d'émulsion.

Immédiatement après la précipitation des grains d'ensemencement de bromure d'argent, on effectue une maturation physique, appelée aussi maturation d'Ostwald, pour obtenir
20 les grains tabulaires minces de bromure d'argent désirés. Pendant la phase de la maturation, certains des grains d'ensemencement disparaissent et les autres grains subissent une transformation en une forme tabulaire distincte. La maturation est réalisée en l'absence de pratiquement tout agent
25 complexant de l'ion argent autre qu'un halogénure (et de préférence en l'absence totale) par exemple en l'absence d'ammoniaque, de thiocyanates et de thioéthers. Ces agents complexants sont particulièrement indésirables puisqu'ils provoquent l'augmentation de l'épaisseur des grains tabulaires
30 contenus dans l'émulsion et la modification de leur diamètre moyen, augmentant ainsi la dispersité hétérogène de l'émulsion.

Il est connu que l'ion bromure est un agent complexant de l'argent. Si l'on contrôle le pAg pendant la maturation,
35 la concentration en ion bromure en solution est efficacement

réglée. Lorsque la température est de 40°C à 70°C environ pendant la maturation, le pAg est de préférence maintenu entre 8,4 et 11. La vitesse de maturation augmente avec l'élévation de la température. Par conséquent, on peut

5 effectuer une maturation accélérée à des températures supérieures à 70°C. On peut, si on le désire, utiliser pendant la maturation, une température connue pour être appropriée pendant la phase de précipitation par double jet. On peut ajuster le pAg en fonction des températures de maturation.

10 Pour que la maturation ait lieu, il est nécessaire que le pH soit supérieur à 5,5. On peut effectuer la maturation à un pH acide, de préférence à un pH compris entre 5,5 et 6,5.

Les émulsions à grains tabulaires minces selon l'invention sont de préférence lavées pour éliminer les sels solubles par des techniques connues telles que la décantation,

15 la filtration et/ou par prise en gelée et filtration, comme il est décrit dans Research Disclosure, Vol. 176, décembre 1978 ; publication 17643, section II. Le lavage est particulièrement avantageux dans la présente invention pour terminer

20 la maturation des grains tabulaires après la fin de la précipitation, pour éviter l'augmentation de leur épaisseur et la réduction de leur indice de forme.

Les émulsions, avec ou sans sensibilisateur, peuvent être séchées et conservées avant

25 d'être utilisées.

Les émulsions à grains tabulaires préférées, selon l'invention, sont directement obtenues par le procédé décrit précédemment. Ces émulsions présentent une répartition granulométrique relativement étroite. Plus particulièrement, les

30 grains tabulaires ont un coefficient de variation inférieur à 30 et de préférence inférieur à 20, valeurs qui correspondent à une répartition granulométrique relativement étroite pour des grains tabulaires.

Dans leur forme la plus simple, les produits photographiques, selon l'invention, comprennent une couche d'émulsion

35 à grains tabulaires minces de bromure d'argent selon l'inven-

tion, appliquée sur un support photographique classique. Les produits photographiques peuvent aussi contenir d'autres couches d'émulsions qui peuvent être classiques ou conformes à l'invention.

5 La présente invention est applicable aux produits photographiques formant des images positives ou négatives. Ainsi, les produits peuvent être de ceux qui forment, par exposition, une image superficielle ou interne et qui produisent une image négative par traitement. Les produits
10 photographiques peuvent aussi être de ceux qui forment des images positives directes par suite d'une phase de développement unique. Lorsque les grains tabulaires et les autres grains d'halogénures d'argent présents dans le produit photographique doivent former des images positives directes,
15 on peut les voiler en surface et les utiliser en association avec un accepteur d'électron organique comme il est décrit par exemple aux brevets des Etats Unis d'Amérique 2 541 472, 3 501 305, 3 501 306, 3 501 307, 3 672 900, 3 600 180 et 3 647 643, au brevet britannique 723019 et dans Research
20 Disclosure, vol. 134, juin 1975, Publication 13452. On peut utiliser le composé accepteur d'électron organique en association avec un colorant sensibilisateur spectral ou bien le composé accepteur électron peut être lui-même un colorant sensibilisateur spectral, comme il est décrit au brevet des
25 Etats Unis d'Amérique 3 501 310. Si on utilise des émulsions à sensibilité interne, on peut voiler en surface les grains et les associer à des composés accepteurs d'électron organiques, comme décrit au brevet des Etats Unis d'Amérique 3 501 311, mais ni les accepteurs d'électron organiques,
30 ni le traitement voilant en surface ne sont nécessaires pour former des images positives directes. On peut former ce type d'images par développement des émulsions à sensibilité interne en présence d'agents de nucléation contenus dans le révélateur ou dans le produit photographique, comme il est décrit
35 dans Research Disclosure, Vol. 151, Nov. 1976, publication

n° 15162. Des agents de nucléation préférés sont ceux qui s'adsorbent directement sur les surfaces des grains d'halogénure d'argent, comme décrit aux brevets des Etats Unis d'Amérique 3 615 615, 3 759 901, ———— 3 718 470, 5 3 719 494, 3 734 738, 4 030 925, 4 080 207, 4 115 122 et 4 139 387 et aux brevets britanniques 2 011 391 et 2 012 443.

Outre les grains définis dans la présente invention, les émulsions sensibles aux rayonnements et les produits photographiques peuvent utiliser des éléments usuels tels que ceux décrits dans les paragraphes de Research Disclosure cités ci-après (vol. 176, Décembre 1978, publication 17643). Ainsi, on peut utiliser des véhicules décrits précédemment dans d'autres couches des produits photographiques. Les véhicules peuvent être tannés comme décrit au paragraphe X. 10 On peut mélanger les émulsions à grains tabulaires avec des émulsions classiques, comme décrit au paragraphe I. On peut sensibiliser chimiquement les grains tabulaires comme il est décrit au paragraphe III et/ou les sensibiliser spectralement ou les désensibiliser comme décrit au para- 20 graphe IV. Les produits photographiques peuvent contenir des agents d'avivage optique, des antivoiles, des stabilisants, des agents absorbants ou diffusants, des adjuvants de couchage, des plastifiants, des lubrifiants et des agents de mattage, comme décrit aux paragraphes V, VI, VIII, XI, 25 XII et XVI. On peut utiliser des méthodes d'addition de constituants, de couchage et de séchage telles que celles décrites aux paragraphes XIV et XV. On peut utiliser des supports photographiques usuels tels que ceux décrits au paragraphe XVII. Les produits photographiques obtenus 30 peuvent être des produits pour la photographie en noir et blanc ou pour la photographie en couleurs, qui forment des images argentiques et/ou des images de colorant par destruction, formation ou élimination physique sélectives de colorant, comme il est décrit au paragraphe VII. Des produits 35 photographiques couleurs préférés sont ceux qui forment des

images de colorant par utilisation de développeurs chromo-
gènes et de coupleursformateurs de colorant. Pour utiliser
ces produits, on peut les exposer d'une manière usuelle,
comme il est décrit au paragraphe XVIII, puis on peut les
5 traiter comme décrit au paragraphe XIX.

Les exemples suivants illustrent l'invention. Dans
chacun des exemples, on agite vigoureusement le contenu du
réacteur pendant l'introduction du sel d'argent et du bromu-
re. A moins qu'on ne l'exprime autrement, le terme "pourcen-
10 tage" concerne un pourcentage en masse, la lettre "M" une
concentration molaire et toutes les solutions sont des
solutions aqueuses.

EXEMPLE 1 -

On prépare une solution de 80 g de gélatine inerte dans
15 4000 ml d'eau distillée ; on ajuste le pH de cette solution
à 3,02 par ajout d'acide bromhydrique et on la maintient à
40°C. Par la technique du double jet, on introduit dans
cette solution, en une minute, 140 ml d'une solution 1 M de
nitrate d'argent et 140 ml d'une solution 1 M de bromure de
20 potassium, en maintenant la température à 40°C. En fin de
précipitation, le pAg est de 9,74 et le pH de 2,92.
diamètre moyen des grains obtenus est de 0,06 μm .

On effectue ensuite la maturation physique en maintenant
l'émulsion pendant 1 h à 60°C, après avoir relevé le pH à
25 5,76. Le pAg est maintenu à 9,57. Les grains tabulaires
obtenus ont un diamètre moyen de 0,61 μm et une épaisseur
moyenne de 0,06 μm . L'indice de forme moyen est de 10:1
et les grains tabulaires minces représentent au moins 99%
de la surface totale projetée des grains. Le coefficient
30 de variation est de 15.

La figure 1A représente une microphotographie des grains
tubulaires à face $\{111\}$ obtenus suivant le mode opératoire
de l'exemple 1, le grossissement étant de 10 000. La courbe
de répartition granulométrique des grains tabulaires obtenus
35 est donnée à la figure 1B.

EXEMPLE 2 -

On prépare une solution de 80 g de gélatine inerte dans 4000 ml d'eau distillée. On ajuste le pH de cette solution à 3,01 par ajout d'acide bromhydrique et on la maintient à 40°C. Par la technique du double jet, on introduit dans
5 cette solution de gélatine, en une minute, 130 ml d'une solution 4 M de nitrate d'argent et 130 ml d'une solution 4 M de bromure de potassium. Le pAg s'élève à 9,65. On ajuste le pH à 6 et on chauffe l'émulsion pendant 1 h à 60°C.
10 Pendant la maturation, le pAg est maintenu à 9,7.

La figure 2 représente une microphotographie au grossissement de 10 000 des grains tabulaires {111} obtenus ; le diamètre moyen est de 0,73 µm, l'épaisseur moyenne de 0,06 µm et l'indice de forme moyen de 12:1. Le coefficient
15 de variation est de 27. Les grains tabulaires représentent 97% de la surface totale projetée des grains.

EXEMPLE 3 -

Pour la précipitation de l'émulsion, on opère comme à l'exemple 1. On chauffe ensuite l'émulsion pendant 1 h à 60°C
20 (pH = 2,74 et pAg = 9,71). On note que, par suite du bas pH, la maturation physique est empêchée. Pour obtenir une maturation, on ajuste le pH de l'émulsion à 6,05 et on maintient l'émulsion pendant 3h à 60°C, le pAg étant de 9,71.

On obtient des grains tabulaires ayant un diamètre moyen
25 de 0,66 µm, une épaisseur moyenne de 0,055 µm et un indice de forme moyen de 12:1. Les grains tabulaires représentent plus de 97% de la surface totale projetée des grains. Le coefficient de variation est de 16.

EXEMPLE 4 -

30 On prépare une solution contenant 340 g de gélatine inerte dans 15 l d'eau distillée. On ajuste le pH de la solution à 2,97 par ajout d'acide bromhydrique. On maintient la solution à 40°C. On ajoute, par double jet, en une minute, 100 ml d'une solution 4M de nitrate d'argent et 100 ml d'une
35 solution 4M de bromure de potassium. A la fin de la préci-

pitation, le pAg est de 9,59 et le pH de 2,98.

On effectue la maturation physique en maintenant l'émulsion à 60°C pendant 45 mn, après avoir élevé le pH à 6,01 par addition de NaOH. On maintient le pAg à 9,60.

5 On obtient des grains tabulaires ayant un diamètre moyen de 1,54 μm et une épaisseur moyenne de 0,06 μm . L'indice de forme moyen est de 25,6 et le coefficient de variation de 28,4. Les grains tabulaires représentant plus de 97% de la surface totale projetée des grains de bromure
10 d'argent présents dans l'émulsion.

EXEMPLE 5 -

On sensibilise chimiquement l'émulsion obtenue à l'exemple 2 par ajout, à 40°C, pH de 6,4 et pAg de 8,41, 7mg de tétrachloroaurate de potassium par mole d'argent
15 et 22 mg de thiosulfate de sodium pentahydraté par mole d'argent. On maintient l'émulsion pendant 30 mn à 70°C. On applique l'émulsion sur un support de polyester à raison de 30 mg d'argent par ^{déci}mètre carré de support.

20 On expose, pendant 0,1s, un échantillon du produit obtenu derrière une échelle sensitométrique à une source de lumière de 2850°K.

On développe l'échantillon, pendant 4 mn, à 20°C, dans un révélateur à la N-méthyl-p-aminophénol-hydroquinone (Kodak D 19R [®]).

25 La courbe sensitométrique montre une absence de voile et une densité maximale de 3,49.

REVENdicATIONS

- 1 - Emulsion sensible aux rayonnements comprenant un milieu de dispersion et des grains de bromure d'argent caractérisée en ce qu'elle comprend des grains tabulaires de bromure d'argent limités par deux faces cristallines principales parallèles ou pratiquement parallèles d'indice cristallographique $\{111\}$, qui ont une épaisseur inférieure à $0,3 \mu\text{m}$ et qui représentent au moins 97% de la surface totale projetée des grains de bromure d'argent.
- 2 - Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que les grains tabulaires de bromure d'argent représentent au moins 99% de la surface totale projetée des grains de bromure d'argent présents dans l'émulsion.
- 3 - Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que les grains tabulaires de bromure d'argent ont un indice de forme moyen d'au moins 5:1.
- 4 - Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que les grains tabulaires de bromure d'argent ont un indice de forme moyen d'au moins 8:1.
- 5 - Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que les grains tabulaires de bromure d'argent ont un indice de forme moyen d'au moins 12:1.
- 6 - Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que le milieu de dispersion comprend un peptisant.
- 7 - Emulsion conforme à la revendication 6, caractérisée en ce que le peptisant est de la gélatine ou un dérivé de la gélatine.
- 8 - Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que l'épaisseur moyenne des grains tabulaires de bromure d'argent est inférieure à $0,15 \mu\text{m}$.
- 9 - Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle contient des grains tabulaires de bromure d'argent ayant une épaisseur comprise entre $0,03 \mu\text{m}$ et $0,3 \mu\text{m}$ et un indice de forme moyen compris entre

- 8:1 et 50:1.
- 10 - Produit photographique comprenant un support et, appliquée sur ce support, au moins une couche d'émulsion de bromure d'argent, caractérisé en ce que l'émulsion est conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 11 - Procédé pour préparer une émulsion conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on prépare une émulsion de grains d'ensemencement de bromure d'argent limités par des faces cristallines $\{111\}$, ayant un diamètre inférieur à $0,15 \mu\text{m}$ et on fait subir à ces grains d'ensemencement une maturation physique, en maintenant le pAg de l'émulsion entre 8,4 et 11, en l'absence d'agent complexant l'ion argent autre qu'un halogénure, afin d'obtenir des grains tabulaires minces de bromure d'argent ayant une épaisseur inférieure à $0,3 \mu\text{m}$ et représentant au moins 97% de la surface totale projetée des grains de bromure d'argent.
- 12 - Procédé conforme à la revendication 11, caractérisé en ce que les grains d'ensemencement ont un diamètre inférieur à $0,10 \mu\text{m}$.
- 13 - Procédé conforme à l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisé en ce qu'on prépare les grains d'ensemencement par précipitation par double jet d'une solution aqueuse de nitrate d'argent et d'une solution aqueuse de bromure, à un pAg compris entre 8,4 et 11.
- 14 - Procédé conforme à la revendication 13, caractérisé en ce que les solutions aqueuses ont une concentration égale ou inférieure à 4M.
- 15 - Procédé conforme à la revendication 11, caractérisé en ce que, pendant la précipitation, le pH a une valeur comprise entre 2,0 et 4,5.
- 16 - Procédé conforme à la revendication 11, caractérisé en ce qu'on effectue la maturation physique à un pH

compris entre 5,5 et 6,5.

- 17 - Procédé conforme à la revendication 11, caractérisé en ce qu'on effectue la maturation physique à une température comprise entre 40°C et 70°C.

.1/2

FIG. 2

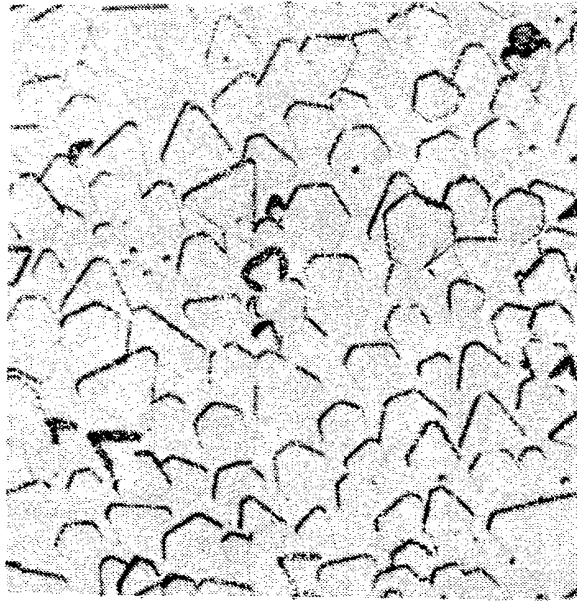


FIG. 1A

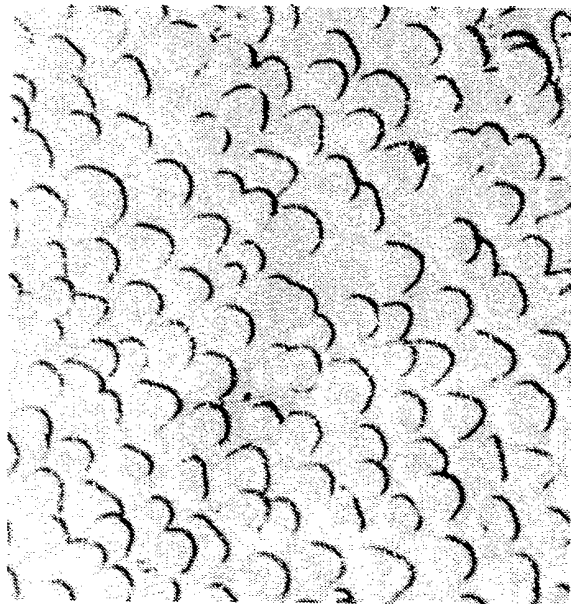


FIG. 1B

