



MINISTRE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

N° 898.482

Classif. Internat.: B03C / C07D

Mis en lecture le:

16 -04- 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 16 décembre 19 83 à 15 h. 20*

au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : VEB FILMFABRIK WOLFEN
4440 Wolfen 1, (Allemagne) (R.D.A.)

repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles

un brevet d'invention pour: Procédé de stabilisation et de prévention
contre le voile de matériels photographiques en couleurs
à halogénure d'argent
(Inv. : G. Fischer, G. Bach, H. Böhm, S. Wilschek,
J. Tamm et G. Hanisch)

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée en Allemagne (République Démocratique) le
17 décembre 1982, n° WP G03C/246146.3

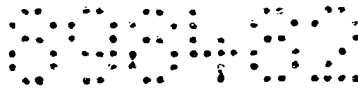
Article 2. - Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

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

Bruxelles, le 13 janvier 19 84
PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS



MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une demande de

BREVET D'INVENTION

formée par

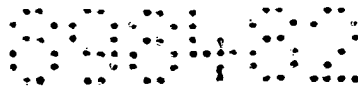
VEB Filmfabrik Wolfen

pour :

"Procédé de stabilisation et de prévention contre le voile de matériels photographiques en couleurs à halogénure d'argent".

Priorité d'une demande de brevet en République Démocratique allemande déposée le 17 décembre 1982, sous le n° WP GO3C/246146.3.

Inventeurs : Gunther Fischer, Günther Bach,
Hannelore Böhm, Siegrid Wilschek,
Johann Tamm et Gerhard Hanisch



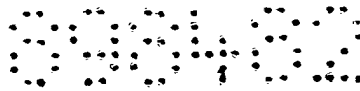
"Procédé de stabilisation et de prévention contre le voile de matériels photographiques en couleurs à halogénure d'argent".

5 La présente invention est relative à un procédé de stabilisation et de prévention contre le voile de matériels photographiques à base d'émulsions d'halogénure d'argent, qui reçoivent lors de leur fabrication des additifs de stabilisation et de prévention contre le voile.

10 Au cours du développement de matériels exposés à l'halogénure d'argent, il se produit comme on le sait, à côté de l'image argentique ou respectivement de colorants souhaitée, ce que l'on appelle un "voile" supplémentaire qui est le résultats
15 d'influences au cours de la fabrication de l'émulsion, de l'entreposage et du traitement.

Pour prévenir ou réduire ce voile, on introduit des agents de stabilisation d'émulsion ou des agents anti-voile, et dans ce cas une perte
20 de sensibilité ne peut fréquemment pas être évitée. Un bon stabilisateur est la 5-méthyl-7-hydroxy-1,3,4-triaza-indolizine (appelée dans la suite " triaza-indolizine"), qui ne réduit généralement pas la sensibilité.

25 Un matériel photographique en couleurs à halogénure d'argent est constitué, au contraire des matériels




en noir et blanc, d'un nombre plus grand de couches
très minces, qui, pour obtenir des densités de cou-
leur élevées, contiennent de hautes concentrations
de copulants et d'halogénure d'argent. Ces émulsions
5 forment un léger voile lors du traitement, en
particulier lorsque le développement est effectué
à une température élevée, c'est-à-dire supérieure
à 30°C. Dans ces conditions, la triaza-indolizine
et la plupart des agents anti-voile connus n'ont pas
10 une action suffisante.

Il est connu que le voile coloré peut
être réduit par l'addition de certains dérivés
d'hydroquinone (voir par exemple la demande de brevet
en République Fédérale allemande OS 2149789) qui
15 réagissent avec un produit d'oxydation de révéla-
teur diffusible, mais leur action également n'est
pas suffisante. On les a par conséquent combinés
avec des agents anti-voile du groupe connu des com-
posés mercapto hétérocycliques (voir par exemple la
20 demande de brevet en République Fédérale allemande
OS 2034064 et le brevet britannique 1522673), mais
dans ce cas, pour une bonne diminution du voile, on
obtient l'effet de désensibilisation typique de ces
substances.

25 Comme autre groupe d'agents anti-voile,
on a décrit des sels quaternaires, par exemple du
benzothiazole (voir par exemple la demande de brevet
en République Fédérale allemande OS 1472774); dans
le cas présent ils ne sont cependant pas en état de
30 maintenir le voile à une valeur suffisamment faible.

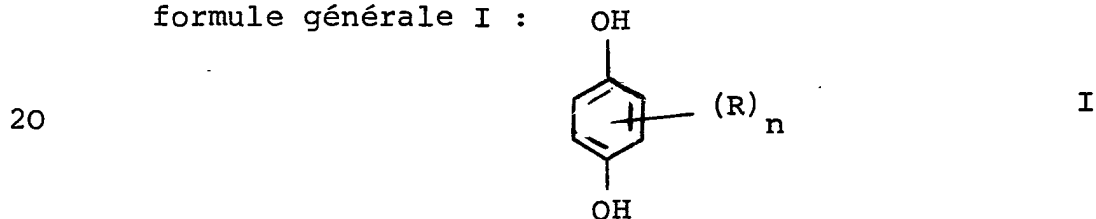
La présente invention a pour but de



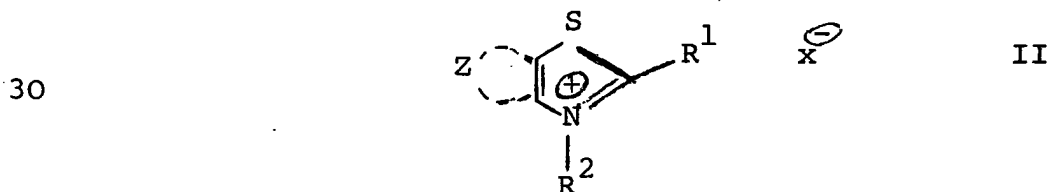
réduire le voile dans le cas d'un matériel photographique en couleurs à base d'halogénure d'argent non seulement frais mais également entreposé, en particulier lors de l'application de températures de traitement élevées, et cela sans que la sensibilité n'en soit diminuée.

L'invention a pour but de mettre au point, comme additif aux émulsions de couleurs, des composés appropriés qui permettent, en particulier lors de l'application de températures de traitement élevées, une stabilisation et une prévention contre le voile, sans désensibilisation.

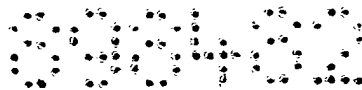
On résout ce problème, suivant l'invention, par le fait que, pour la stabilisation et la prévention contre le voile de matériels photographiques à halogénure d'argent, on utilise des combinaisons qui sont constituées de composés répondant à la formule générale I :



dans laquelle n a une valeur de 1 à 4, et R représente des groupes alkyle: identiques ou différents, linéaires ou ramifiés, qui présentent un nombre total de carbone pour tous les R de 5 à 40, ainsi que de composés répondant à la formule générale II :



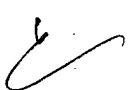
✓

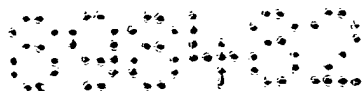


dans laquelle Z représente un groupement atomique destiné à compléter un système aromatique éventuellement substitué, R_1 représente un groupe alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone ou un atome de H, 5 R_2 représente un radical alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un atome d'halogène ou un groupe OH, carboxy ou sulfo, le composé pouvant également se présenter dans les deux derniers cas sous la forme de bêtaïne, et 10 X^- représente un anion d'acide inorganique ou organique quelconque (disparu dans les cas des bêtaïnes).

Un avantage particulier de l'invention consiste en ce que la combinaison revendiquée ne produit pas de désensibilisation à côté de la dimi- 15 nution considérable du voile, et cela au contraire de beaucoup d'autres agents de stabilisation et clarificateurs. Les composés peuvent être ajoutés à une émulsion quelconque ou encore à une couche auxiliaire. L'addition peut avoir lieu à un moment 20 quelconque entre la fin de la maturation et le coulage de l'émulsion.

Un autre avantage de l'invention réside dans le fait que les substances peuvent être utilisées conjointement avec d'autres agents stabilisants, par exemple de la triaza-indolizine. Elles 25 peuvent être introduites dans n'importe quelles émulsions (par exemple des émulsions de Ag Br I, de Ag Cl Br), qui, outre des copulants chromogènes, contiennent des sensibilisateurs chimiques et spectraux, des agents durcissants, des agents mouillants 30 et d'autres additifs photochimiques. Les copulants

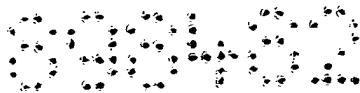




chromogènes peuvent de préférence être des copu-
lants à radical de graisse hydrophobes ou des
copulants d'huile hydrophobes (voir H. Böttcher
et G. West, Mitt.- Bl. Chem. Ges. DDR 26,151 (1979);
5 K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes,
New York/London 1971, Vol. 4, p.356 et suiv.).

L'introduction des sels quaternaires
de formule II dans l'émulsion s'effectue par addi-
tion de la solution aqueuse ou alcoolique, alors
10 que les hydroquinones de formule I sont
dispersées dans une solution de gélatine soit seules
soit conjointement avec le copulant chromogène, et
qu'elles sont ajoutées sous cette forme à l'émulsion.
L'introduction dans des couches auxiliaires s'effec-
15 tue d'une manière analogue. La quantité des hydro-
quinones de formule I, introduites dans l'émulsion,
est comprise entre 2 et 200 mmoles, de préférence
entre 5 et 100 mmoles, et celle des sels quater-
naires de formule II est comprise entre 0,05 et
20 5 mmoles, de préférence entre 0,1 et 2 mmoles, par
mole d'halogénure d'argent.

L'effet particulièrement avantageux
de la combinaison est surprenant et il n'était pas
à prévoir, car les composants isolés des formules
25 I et II ne diminuent pas de manière suffisante
le voile, et il annonce des mécanismes d'action diffé-
rents des deux classes de substances. Les composés
revendiqués suivant l'invention peuvent être pré-
parés suivant des procédés connus :
30 les alkylhydroquinones de formule I (voir Houben-
Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4è éd., Vol.



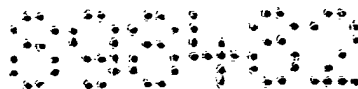
6/lc (1976)) sont formées

- a) par alkylation d'hydroquinone avec des oléfines
ou des alcools, avec catalyse acide,
b) par acylation d'hydroquinone et réduction des
groupes acyle en groupes alkyle ,
c) par réduction des alkylquinones correspondantes.

Les sels de thiazolium de formule II
sont préparés par réaction des thiazoles correspon-
dants avec des agents d'alkylation, tels que des
halogénures et de sulfates d'alkyle, ou des sulfo-
nates d'alcane et des alcanesulfones (voir R.C.
Elderfield, Heterocyclic Chemistry, Vol. 5 (1957);
brevet aux Etats-Unis d'Amérique 2503776).

Suivant les procédés cités on prépare
par exemple les substances suivantes :

- Composé III: n - dodécylhydroquinone (P.F.104°C)
Composé IV : 2,5-di-tert.-butylhydro-
quinone (P.F.215°C)
Composé V : 2,5-bis-(1,1-diméthyl-
propyl)-hydroquinone (P.F.179°C)
Composé VI : 2,5-bis-(1,1-diméthyl-
butyl)-hydroquinone (P.F. 111°C)
Composé VII: 2,5-bis-(1-éthyl-1-
méthylpropyl)-hydro-
quinone (P.F.147°C)
Composé VIII: 2,5-bis-(1,1,3,3-tétra-
méthylbutyl)-hydroqui-
none (P.F.125°C)
Composé IX : iodure de 3-méthylbenzo-
thiazolium (P.F.207°C)
Composé X : bromure de 3-(carboxy-
méthyl)-benzothiazolium (P.F.258°C)
Composé XI : perchlorate de 2,3-diméthyl-
benzothiazolium (P.F.124°C)



Composé XII : 3-(4-sulfobutyl)-benzothiazoliumbétaïne (P.F.267°C)

Comme substances de comparaison, on cite dans les exemples les composés suivants :

- 5 Composé XIII : 1-phényl-5-mercaptotétrazole
Composé XIV : Acide 2-mercaptomenzimidazole-5-sulfonique.

10 L'invention est décrite de manière plus détaillée à l'aide des exemples suivants, sans être pour autant limitée par ces derniers. Les additifs III à XII revendiqués selon l'invention et les substances de comparaison XIII et XIV ont la signification donnée précédemment.

Exemple 1

15 On partage en cinq parties une émulsion ammoniacale de gélatine-iodobromure d'argent pour positif en couleurs, qui a été chimiquement sensibilisée par des composés d'or, et on prévoit, comme additifs, par mole d'halogénure d'argent, successivement 27 mmoles
20 de triaza-indolizine, les quantités indiquées dans le tableau 1 ci-dessous du composé IX, 135 gr du copulant jaune du o-chloramide d'acétate de p-stéaroyl-aminobenzoyl sous la forme d'une dispersion à environ
25 7% dans une solution de gélatine, dans laquelle les quantités indiquées dans le tableau 1 ci-dessous du composé IV ont été dispersées, et les autres additifs courants.

30 Après le coulage sur un support, le matériel photographique obtenu est découpé en bandes qui sont exposées derrière un filtre orange et un filtre gris ainsi qu'un coin dégradé et qui sont développées



dans un révélateur à haute température, prévu à la suite, et cela pendant 3 minutes à 36,8°C :

	Sel disodique d'acide éthylènediamino-tétraacétique	1 g
5	Na ₂ SO ₃	4,35g
	Chlorhydrate de 2-amino-5-diéthylaminotoluène	2,95g
	Na ₂ CO ₃	17,1 g
	K Br	2 g
10	avec H ₂ O en quantité suffisante pour faire 1 l.	

Après le traitement ultérieur

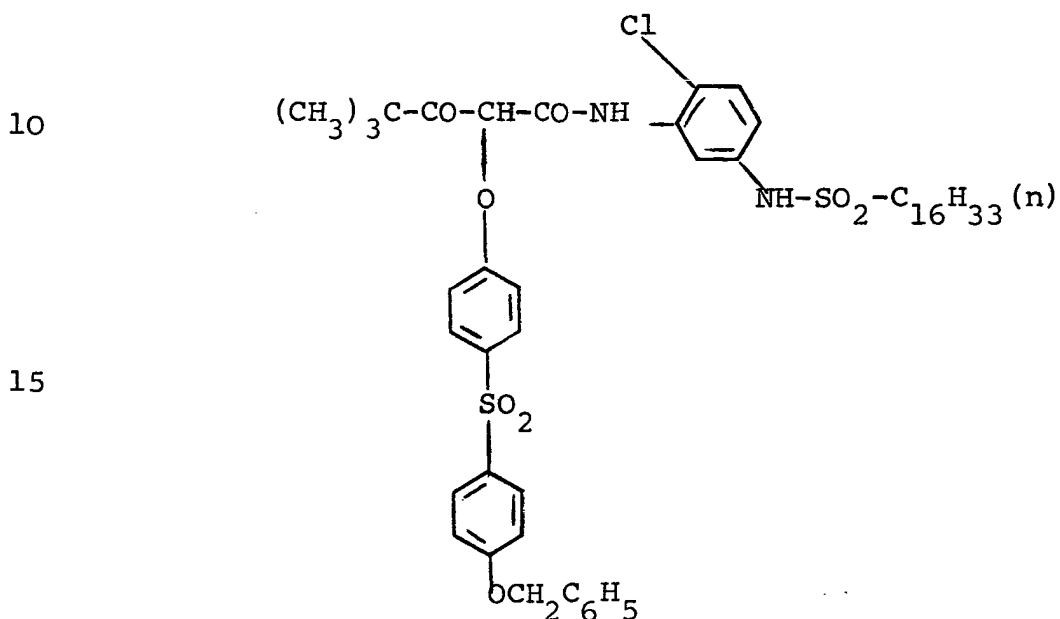
(bain d'arrêt, bain de blanchiment, bain de fixage, lavage) on mesure les gradations. Les résultats, où (log E_{1,0}) représente le logarithme de la sensibilité relative pour une densité de 1,0 au-dessus du voile, les nombres les plus grands correspondant à une sensibilité plus basse et des différences de 0,3 correspondant à une ouverture de diaphragme, tandis que (D_{min}) représente la densité minimum, sont indiqués dans le tableau 1 ci-dessous.

On observe que chacune des deux substances IV et IX, prises indépendamment, diminue nettement le voile au dosage mesuré, mais que avec la combinaison des deux substances on obtient une valeur de voile extraordinairement basse. La sensibilité et même la gradation ne sont pas influencées de manière désavantageuse..

Exemple 2.

On partage une émulsion, telle que décrite dans l'exemple 1, en 16 parties et on prévoit, comme additifs, par mole d'halogénure d'argent, successivement 27 mmoles

de triaza-indolizine, les quantités indiquées dans le tableau 2 ci-dessous du composé IX ainsi que des composés III à VIII (ce dernier sous la forme d'un produit de dispersion à environ 2% dans une solution à 5% de gélatine ou sous la forme d'addition au produit de dispersion de copulant), 1,07 g du copulant jaune de formule XV



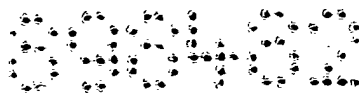
20 sous la forme d'une dispersion à environ 7% dans une solution de gélatine, et les autres additifs courants.

Après le coulage sur un support, on découpe le matériel en bandes qui sont exposées derrière un filtre orange et un filgre gris ainsi qu'un coin dégradé et qui sont développées dans le révélateur de l'exemple 1, pendant 2, 3 et respectivement 4 minutes à 35°C. Les résultats, obtenus après le traitement ultérieur, et les mesures, sont indiqués, d'une manière analogue à l'exemple 1, dans le tableau 2.

25

30

Il ressort de ce tableau que chacun des composés III à VIII diminue considérablement le



voile, l'effet se renforçant lors d'une augmentation du dosage jusqu'à une teneur de 36 mmoles par mole d'halogénure d'argent (échantillons 5 à 8). La combinaison avec le composé IX qui, lui-même, est un bon agent anti-voile (échantillon 2), diminue davantage le voile à des valeurs de 0,07 à 0,10 (2 minutes). La sensibilité n'est pas influencée de manière sensible.

Exemple 3.

On procède comme dans l'exemple 2, à la différence que l'émulsion est partagée en dix parties et qu'on ajoute, comme substances diminuant le voile, les quantités indiquées dans le tableau 3 ci-dessous des composés VIII ainsi que IX à XIV. Les résultats sont indiqués dans le tableau 3.

Il ressort de ce dernier que, en combinaison avec la dialkylhydroquinone VIII, chacun des sels quaternaires IX à XII diminue de manière suffisante le voile; la sensibilité n'est pas réduite lorsque les sels quaternaires sont introduits en des concentrations allant jusqu'à environ 0,45 mmole par mole d'halogénure d'argent. Les combinaisons déjà connues de VIII avec les composés mercapto XIII et XIV (échantillons 9 et 10) ont un effet de désensibilisation, XIV n'ayant en outre pas une action suffisante de diminution du voile.

Exemple 4.

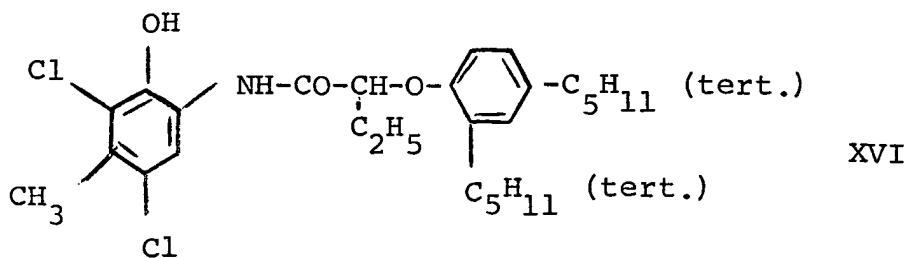
On procède comme dans l'exemple 2, à la différence que l'émulsion est partagée en 9 parties et qu'on ajoute, comme substances de diminution du voile, les quantités indiquées dans le tableau 4 des composés IX et

VIII, ces derniers étant mis en oeuvre sous la forme d'un produit de dispersion à environ 2% dans une solution à 5% de gélatine, (produit de dispersion A) ou sous la forme d'une addition au produit de dispersion de copulant (produit de dispersion B).

Les données sensitométriques reprises au tableau 4 montrent que celles-ci sont indépendantes du type de l'introduction de l'alkylhydroquinone VIII. Exemple 5.

On partage en deux échantillons une émulsion de gélatine-chlorobromure d'argent pour positif en couleurs qui a été chimiquement sensibilisée avec des composés d'or. L'échantillon 1 reçoit, comme additifs, par mole d'halogénure d'argent, successivement 900 mg de triaza-indolizine, 60 mg du sensibilisateur au rouge Rr 1953 (voir K. Venkataraman, The Chemistry of Synthetic Dyes, New York 1952, Vol. 2, p. 1180), 230 g du copulant bleu-vert XVI

20



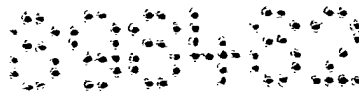
25

sous la forme d'une dispersion à environ 7,5% dans une solution de gélatine, et les autres additifs courants.

30

L'échantillon 2 reçoit, en plus des additifs qui viennent d'être cités, après le sensibi-

[Handwritten signature]



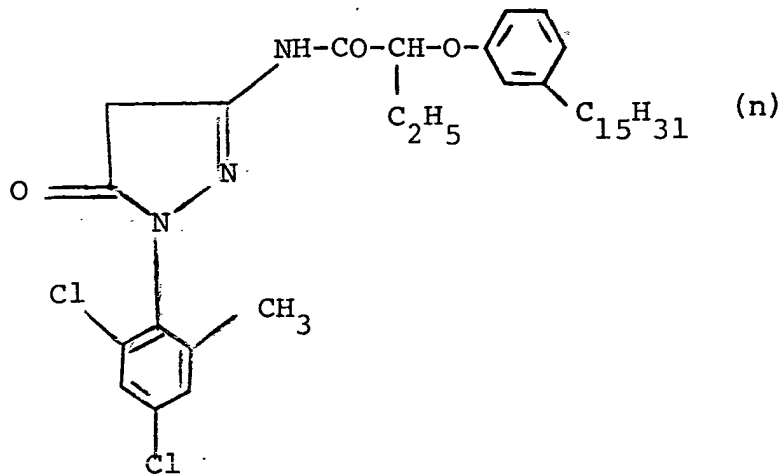
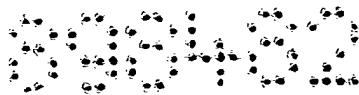
lisateur spectral, encore 0,72 mmole de la substance IX ainsi que, (sous la forme d'une dispersion à environ 3% de la gélatine), 27 mmoles de la substance VIII, par mole d'halogénure d'argent.

5 Après le coulage, on expose les bandes soit sous la forme fraîche, soit après entreposage dans une étuve (7 jours à 50°C), l'exposition étant effectuée derrière un filtre orange et un filtre gris ainsi qu'un coin dégradé, et on traite et évalue les
10 bandes comme dans l'exemple 2 (tableau 5).

 En comparaison de l'échantillon 1 (sans agent anti-voile), l'échantillon 2 présente des valeurs de voile basses, une cinétique de voile favorable lors d'un prolongement de la durée de dé-
15 veloppement et une bonne stabilité à l'étuve. En outre, on peut remarquer l'augmentation de la gradation g par les agents anti-voile ajoutés.

Exemple 6.

On partage en deux échantillons une émulsion de géla-
20 tine-bromure d'argent pour positif en couleurs, qui a été sensibilisée chimiquement par des composés d'or. Les deux échantillons reçoivent comme additifs, par mole d'halogénure d'argent, successivement 900mg de triaza-indolizine, 180 mg du sensibilisateur au vert
25 le sel monosodique de 9-éthyl-3,3'-bis-(4-sulfobutyl)-5,5'-diphényl-oxatriméthinecyanine (voir brevet en République Fédérale allemande 929.080), 140 g du copu-
lant pourpre XVII



10 sous la forme d'une dispersion à environ 5% dans une solution de gélatine et les autres additifs courants.

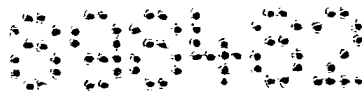
En plus des additifs qui viennent d'être cités, on ajoute, par mole d'halogénure d'argent, chaque fois après le sensibilisateur spectral, à 15 l'échantillon 1 0,3 mmole de l'agent anti-voile connu XIII et à l'échantillon 2 0,5 mmole de la substance IX, ainsi que (sous la forme d'une dispersion à 3% dans de la gélatine) 12 mmoles de la substance VIII. Le traitement et l'évaluation (tableau 6) 20 ont lieu comme dans l'exemple 5.

A nouveau on observe la diminution importante du voile par les agents anti-voile contenus dans l'échantillon 2, tandis que la substance déjà connue, utilisée dans l'échantillon 1, n'a pas une 25 action suffisante.

Exemple 7.

Un matériel photographique à couches multiples pour positif en couleurs, présentant une succession de couches transposée, contient les couches suivantes:

- 30 a) comme coulée inférieure, une émulsion comme indiqué dans l'exemple 2, à laquelle sont ajoutés, comme



- agents anti-voile, 0,45 mmole de la substance IX et (sous la forme d'un produit de dispersion à environ 3% dans une solution de gélatine) 18 mmoles de la substance VIII, par mole d'halogénure d'argent, ainsi que les autres additifs cités dans l'exemple 2,
- 5
- b) une couche intermédiaire de gélatine,
 - c) comme coulée centrale, une émulsion comme indiqué dans l'exemple 5, à laquelle on a ajouté la totalité des additifs de l'échantillon 2 de l'exemple 5,
 - 10
 - d) une couche intermédiaire de gélatine,
 - e) comme coulée supérieure, une émulsion comme indiqué dans l'exemple 6, à laquelle on a ajouté la totalité des additifs de l'échantillon 2 de l'exemple 6,
 - 15
 - f) un revêtement de gélatine.

On procède ensuite comme dans l'exemple 5, à la différence que les bandes sont, après le traitement derrière des filtres de la couleur complémentaire respective, mesurées séparément pour les zones spectrales, et on obtient les données sensito-

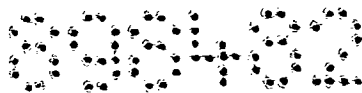
20

métriques indiquées dans le tableau 7; les données de la couche sensible au bleu, au vert et respectivement au rouge sont désignées par les références b, v et respectivement r.

25

Dans les trois couches du matériel décrit, la combinaison d'agents anti-voile utilisée a pour effet qu'on obtient des valeurs de voile extraordinairement basses, une cinétique de voile très favorable pour une durée prolongée de développement et

30

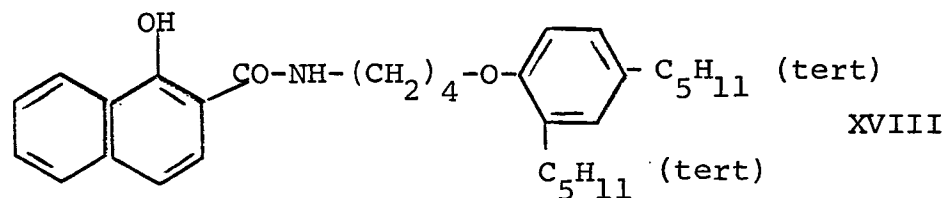


un bon comportement à l'entreposage en étuve.

Exemple 8.

On partage en 2 parties une émulsion ammoniacale de
gélatine-iodobromure d'argent pour négatif en couleurs,
5 qui a été sensibilisée chimiquement par des composés
d'or. L'échantillon 1 utilisé comme témoin reçoit,
comme additifs, par mole d'halogénure d'argent,
successivement 340 mg de triaza-indolizine, 250 mg
du sensibilisateur au rouge, la 5,5'-diméthyl-9-éthyl-3-
10 (2-hydroxyéthyl)-3'-(3-sulfopropyl)-thiacarbocyanine-
bêtaïne (voir brevet en République Démocratique
allemande 11108, exemple 6), 36 g du copulant bleu-
vert de formule XVIII

15

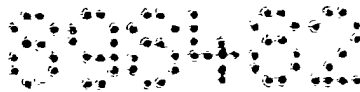


20

sous la forme d'une dispersion à environ 7% dans une
solution de gélatine, et les autres additifs courants.

L'échantillon 2 reçoit, en plus des
additifs qui viennent d'être cités, après le sensibi-
25 lisateur spectral, 0,35 mmole de la substance IX
et 40 mmoles de la substance VIII (ces dernières sous
la forme d'une dispersion à environ 3% dans une solu-
tion de gélatine), par mole d'halogénure d'argent.

Après le coulage, le matériel photo-
30 graphique est découpé en bandes qui sont exposées
derrière un filtre jaune ainsi qu'un coin échelonné



(facteur 2) et qui sont développées dans un révélateur à haute température prévu à la suite, et cela pendant 3,25 minutes à 37,8°C :

Sel disodique d'acide éthylènedia-

5	mino-tétraacétique	2 g
	Sulfate d'hydroxylamine	2 g
	2-amino-5-(éthyl- β -hydroxyéthylamino)-	
	toluène	4,8g
	K_2CO_3	30 g
10	Na_2SO_3	3,8g
	K Br	1,8g
	$KHCO_3$	3,5g

avec H_2O en quantité suffisante pour donner 1 l.

Après le traitement ultérieur (bain
15 d'arrêt, bain de blanchiment, bain de fixage, lavage)
on mesure les bandes. Les résultats ($E_{0,1}$ représentant
la sensibilité relative à une densité de 0,1 au-dessus
du voile en ouvertures de diaphragme, les nombres plus
grands correspondant à une sensibilité plus basse;
20 D_{min} représentant la densité minimum et g la gradation)
sont indiqués dans le tableau 8 ci-dessous.

L'addition d'agents anti-voile pro-
duit une diminution considérable du voile, sans que la
sensibilité n'en soit influencée.

25 Tableau 1

Echantillon	Additif (mmole/mole de Ag Hal)		$\log E_{1,0}$	D_{min}
	Composé IV	Composé IX		
1	-	-	pas mesu- rable	0,83
2	18	-	pas mesu- rable	0,48
30 3	36	-	1,1	0,30
4	-	0,45	1,2	0,14
5	36	0,45	1,2	0,07

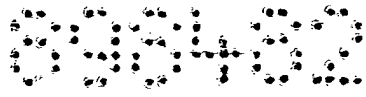


Tableau 2.

Echantillon	Additif (mmole/mole de Ag Hal)		2'	
	Composé III-VIII	Composé IX	log E _{1,0}	D _{min}
1	-	-	1,7	0,41
2	-	0,45	1,7	0,12
3	III (24)	-	1,65	0,12
4	III (24)	0,45	1,7	0,08
5	IV (9)	-	1,6	0,24
6	IV (18)	-	1,65	0,13
7	IV (27)	-	1,65	0,13
8	IV (36)	-	1,65	0,12
9	IV (18)	0,45	1,7	0,08
10	IV (36)	0,45	1,75	0,07
11	V (36)	-	1,6	0,10
12	V (36)	0,45	1,7	0,08
13	VII (36)	-	1,65	0,13
14	VII (36)	0,45	1,7	0,10
15	VIII (27)	-	1,7	0,14
16	VIII (27)	0,45	1,75	0,07

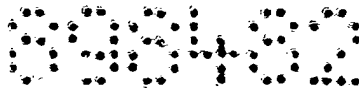


Tableau 2 (suite).

Echantillon	3'		4'	
	log E _{1,0}	D _{min}	log E _{1,0}	D _{min}
1	non mesurable	1,24	non mesurable	2,10
2	1,5	0,36	non mesurable	0,67
3	1,5	0,35	non mesurable	0,73
4	1,55	0,13	1,3	0,23
5	1,5	0,50	non mesurable	1,45
6	1,5	0,48	non mesurable	1,11
7	1,5	0,38	non mesurable	0,84
8	1,55	0,34	non mesurable	0,56
9	1,5	0,18	1,3	0,24
10	1,4	0,10	1,3	0,16
11	1,4	0,33	1,25	0,61
12	1,5	0,18	1,25	0,27
13	1,55	0,32	non mesurable	0,71
14	1,5	0,20	1,35	0,30
15	1,5	0,42	1,3	0,61
16	1,55	0,12	1,35	0,19

6

Tableau 3.

Echantillon	Additif (mmole/mole de Ag Hal)		2'	
	Composé VIII	Composé IX - XIV	log E _{1,0}	D _{min}
1	-	-	1,7	0,49
2	-	IX (0,45)	1,7	0,15
3	-	IX (0,9)	1,75	0,12
4	24	IX (0,45)	1,7	0,08
5	24	IX (0,75)	1,75	0,08
6	24	X (0,45)	1,7	0,12
7	24	XI (0,45)	1,75	0,11
8	24	XII (0,45)	1,7	0,10
9	24	XIII (0,45)	2,0	0,10
10	24	XIV (0,45)	1,8	0,20

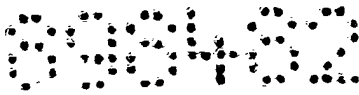


Tableau 3. (suite)

Echantillon	3'		4'	
	log E _{1,0}	D _{min}	log E _{1,0}	D _{min}
1	non mesurable	1,07	non mesurable	1,92
2	1,5	0,34	non mesurable	0,62
3	1,6	0,25	1,4	0,44
4	1,5	0,16	1,35	0,26
5	1,55	0,10	1,4	0,19
6	1,5	0,22	1,3	0,40
7	1,55	0,20	1,35	0,28
8	1,55	0,19	1,3	0,29
9	1,8	0,15	1,55	0,28
10	1,7	0,29	1,55	0,60

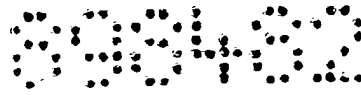


Tableau 4.

Echantillon	Additif (mmole/mole de Ag Hal.)		2'		3'	4'
	Composé VIII (Disp.)	Composé IX	Log E _{1,0}	D _{min}	D _{min}	D _{min}
1	-	-	1,6	0,37	1,13	2,25
2	18 (A)	-	1,55	0,15	0,40	0,95
3	36 (A)	-	1,6	0,13	0,32	0,90
4	18 (B)	-	1,55	0,13	0,41	0,95
5	36 (B)	-	1,6	0,11	0,29	0,79
6	18 (A)	0,45	1,55	0,10	0,28	0,66
7	36 (A)	0,45	1,5	0,09	0,21	0,62
8	18 (B)	0,45	1,55	0,09	0,26	0,60
9	36 (B)	0,45	1,6	0,09	0,21	0,55

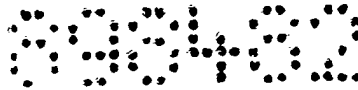


Tableau 5

Echantillon	2'		3'		4'	
	logE _{1,0}	D _{min}	logE _{1,0}	D _{min}	logE _{1,0}	D _{min}
1	1,7	0,17	1,65	0,30	1,6	0,54
2	1,7	0,06	1,6	0,07	1,45	0,12
			g	g	g	g
			3,3	3,7	3,7	3,6
			4,0	4,1	4,4	4,4

(suite voir page suivante)

Tableau 6.

Echantillon	2'		3'		4'	
	logE _{1,0}	D _{min}	logE _{1,0}	D _{min}	logE _{1,0}	D _{min}
1	1,7	0,14	1,7	0,28	1,6	0,41
2	1,7	0,06	1,65	0,08	1,65	0,10
			g	g	g	g
			2,5	2,6	2,6	2,8
			2,7	2,8	2,8	2,9

(suite voir page suivante)

Tableau 7

Couche	2'		3'		4'	
	logE _{1,0}	D _{min}	logE _{1,0}	D _{min}	logE _{1,0}	D _{min}
b	1,75	0,09	1,55	0,09	1,45	0,11
v	1,7	0,06	1,6	0,07	1,5	0,12
r	1,85	0,06	1,7	0,06	1,6	0,07
			g	g	g	g
			2,3	3,4	3,4	4,0
			3,2	3,7	3,7	4,0
			4,2	4,5	4,5	4,5

(suite voir page suivante)

Handwritten mark



Tableau 5 (suite)

Echantillon	3' frais			3' étuve		
	logE _{1,0}	D _{min}	g	logE _{1,0}	D _{min}	g
1	1,7	0,34	3,5	0,56	1,6	3,2
2	1,55	0,08	3,9	0,17	1,45	3,5

Tableau 6 (suite)

Echantillon	3' frais			3' étuve		
	logE _{1,0}	D _{min}	g	logE _{1,0}	D _{min}	g
1	1,65	0,27	2,5	1,5	0,30	2,2
2	1,65	0,07	2,8	1,45	0,10	2,4

Tableau 7 (suite)

Couche	3' frais			3' étuve		
	logE _{1,0}	D _{min}	g	logE _{1,0}	D _{min}	g
b	1,5	0,09	3,4	1,55	0,10	2,9
v	1,55	0,06	3,5	1,6	0,07	3,3
r	1,7	0,05	4,3	1,8	0,06	4,2

Tableau 8

Echantillon	$E_{0,1}$	D_{\min}	g
1	5,6	0,48	0,60
2	5,5	0,18	0,70

5

10

15

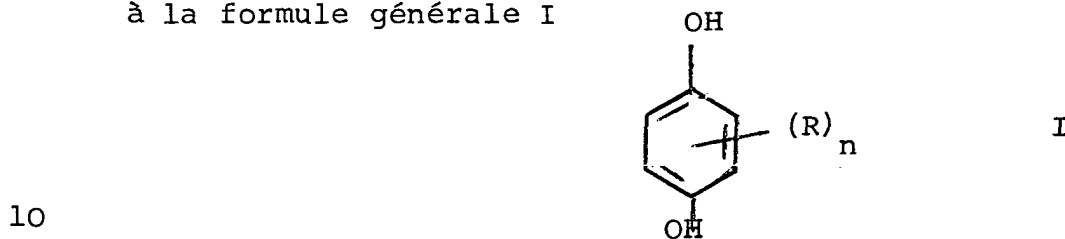
20

25

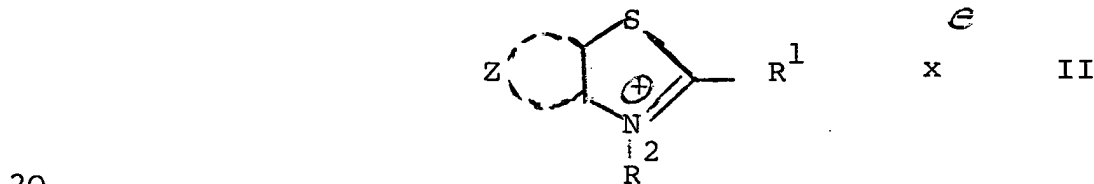
30

REVENDICATIONS.

1. Procédé de stabilisation et de pré-
vention contre le voile de matériels photographiques
en couleurs à halogénure d'argent, caractérisé en ce
5 qu'on utilise une combinaison des composés répondant
à la formule générale I



dans laquelle n a une valeur de 1 à 4, R représente
des groupes alkyle identiques ou différents, linéaires
ou ramifiés, présentant un nombre total de carbone
pour tous les R de 5 à 40, ainsi que des composés
15 répondant à la formule II,



dans laquelle Z représente un groupement atomique
destiné à compléter un système aromatique éven-
tuellement substitué, R₁ représente un radical
alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone ou un atome
25 de H, R₂ représente un radical alkyle ayant de 1 à
8 atomes de carbone, éventuellement substitué par un
atome d'halogène ou un groupe OH, carboxy ou sulfo,
le composé pouvant également se présenter, dans ces
deux derniers cas, sous la forme d'une bétaine, et x^e
30 représente un anion d'acide inorganique ou organique
quelconque, qui disparaît dans le cas des bétaines.



2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, par mole d'halogénure d'argent, on utilise les composés de la formule I en des quantités comprises entre 2 et 200 mmoles, de préférence entre 5 et 100 mmoles, et les composés de la formule générale II en des quantités comprises entre 0,05 et 5 mmoles, de préférence entre 0,1 et 2 mmoles.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on introduit les composés de la formule I et de la formule II dans des couches d'émulsion et/ou des couches auxiliaires.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les composés de la formule I sont introduits sous la forme d'un produit de dispersion dans une solution de gélatine ou sont dispersés conjointement avec le copulant.

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute à l'émulsion de la 5-méthyl-7-hydroxy-1,3,4-triaza-indolizine.

6. Procédé de stabilisation et de prévention contre le voile de matériels photographiques en couleurs à l'halogénure d'argent, tel que décrit ci-dessus, notamment dans les exemples donnés.

7. Matériel photographique en couleurs à halogénure d'argent, tel que décrit ci-dessus et/ou tel qu'obtenu selon le procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6.

Bruxelles, le 16 décembre 1983

P.Pon. de VEB Filmfabrik Wolfen

P.Pon. de Bureau GEVERS S.A.