

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 478 336

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 04940

(54)

Matériau photosensible pour photographie en couleur contenant un nouveau coupleur formateur de cyan.

(51)

Classification internationale (Int. Cl. ³). G 03 C 7/30.

(22)

Date de dépôt..... 12 mars 1981.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : Japon, 12 mars 1980, n° 31321/80.

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 38 du 18-9-1981.

(71)

Déposant : FUJI PHOTO FILM CO LTD., résidant au Japon.

(72)

Invention de : Morio Yagihara et Yukio Yokota.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Office Picard,
134, bd de Clichy, 75018 Paris.

La présente invention concerne un coupleur pour photographie en couleurs, et plus particulièrement un nouveau coupleur cyan à deux équivalents, un matériau photosensible pour photographie en couleurs contenant un tel coupleur et un procédé de formation d'images utilisant un tel coupleur photographique.

On sait que des images colorées peuvent être obtenues après exposition d'un matériau photosensible à l'halogénure d'argent et développement chromogène faisant réagir le produit d'oxydation du développeur de type amine primaire aromatique avec un coupleur formateur de colorant.

D'une manière générale, cette méthode de formation d'image colorée est fondée sur le procédé soustractif de reproduction de la couleur, en produisant des images de couleurs cyan, magenta et jaune, complémentaires des lumières rouge, verte et bleue respectivement. Par exemple, des images de colorant cyan sont généralement obtenues à partir de coupleurs dérivés du phénol ou du naphthol. Dans le procédé de photographie en couleurs, un coupleur formateur de colorant est ajouté au révélateur, ou incorporé dans une couche d'émulsion photosensible ou dans une autre couche formatrice d'image, où il réagit avec le développeur oxydé formé au développement, pour procurer un colorant non diffusible. La réaction entre le coupleur et le développeur chromogène s'effectue sur le ou les sites actifs du coupleur.

Dans le cas d'un coupleur à quatre équivalents où tous les sites actifs sont substitués par de l'hydrogène, en théorie une mole de coupleur nécessite quatre moles d'halogénure d'argent comportant des germes de développement, comme agent oxydant, pour former une mole de colorant.

On connaît également des coupleurs à deux équivalents comportant des substituants libérables sous forme d'anions sur les sites actifs qui ne nécessitent que deux moles d'halogénure d'argent comportant des germes de développement. En conséquence, l'utilisation de coupleurs à deux équivalents permet de réduire la quantité d'halogénure d'argent dans la couche photosensible, et, par suite, l'épaisseur de l'enduit. Il en résulte que la durée du traitement se trouve diminuée et la finesse des images colorées formées est alors améliorée.

On connaît divers exemples de groupes libérables au couplage, et on peut citer par exemple les groupes sulfonamido comme au brevet US 3.737.316, imido comme au brevet US 3.749.735, sulfonyle comme au brevet US 3.622.328, aryloxy comme au brevet US 3.476.563, acyloxy comme au brevet
 5 US 3.311.476, thiocyno comme au brevet US 3.214.437, isothiocyanate comme au brevet US 4.032.345, sulfonyloxy comme au brevet US 4.046.573, thio-carbonyloxy comme dans la demande de brevet japonais publiée 51939/77, aralcénylcarbonyloxy comme dans les demandes de brevets japonais publiées 39126/78 et 39745/78, monothiocarbonyloxy S-substitué comme dans la
 10 demande de brevet japonais 45524/78, propioroyloxy comme dans la demande de brevet japonais publiée 47827/78, un groupe de formule $\begin{array}{c} \text{O}-\text{P}-\text{R} \\ \parallel \quad \backslash \\ \text{X} \quad \text{R}' \end{array}$, comme au brevet US 4.072.525, ainsi que les groupes alcoxy substitués comme aux brevets US 3.227.551 et 4.052.212, ainsi que dans les demandes de brevets japonais publiées 120334/75, 18315/77, 90932/77, 52423/78, 99938/78,
 15 10522/78, 14736/79, 48237/79 et 66129/79.

De plus, si le coupleur contient un type approprié de groupe libérable au couplage, par exemple du type formant une structure de colorant diffusible, un tel coupleur, dénommé "coupleur libérant un colorant diffusible", peut être utilisé dans un procédé de diffusion-transfert où
 20 le colorant libéré sert à procurer une image de colorant dans une couche réceptrice d'image.

Des coupleurs libérant un colorant diffusible sont décrits par exemple dans les brevets US 3.227.550, 3.765.886, dans la publication défensive US T900.020, et dans le brevet anglais 1.330.524, etc. De plus, certains
 25 coupleurs colorés à deux équivalents dénommés "coupleurs colorés", procurent un effet de masquage permettant de corriger des absorptions indésirables de colorants, et sont décrits dans la demande de brevet japonais publiée 26034/76.

Par ailleurs, on connaît également des coupleurs à deux équivalents libérant un composé exerçant un effet de suppression du développement,
 30 dénommés "coupleurs libérant un inhibiteur de développement" ou "coupleurs" DIR. Ces coupleurs peuvent arrêter ou inhiber le développement en proportion de la quantité d'argent développé, et ils sont très effi-

caces pour réduire la dimension des particules formatrices d'image, pour contrôler la gradation, et pour améliorer les caractéristiques de la reproduction des couleurs. Ces coupleurs peuvent également être utilisés dans un procédé de diffusion-transfert pour exercer des effets sur la
5 couche adjacente à celle où ils sont incorporés. Des exemples de tels coupleurs sont décrits au brevet US 3.227.554, dans la demande de brevet japonais publiée 122335/74, et au brevet allemand 2.414.006.

Dans l'industrie photographique on a tendance aujourd'hui à utiliser de plus en plus souvent des coupleurs à deux équivalents qui présentent
10 certains avantages et un nombre plus élevé d'applications que les coupleurs à quatre équivalents.

Toutefois, la plupart des coupleurs à deux équivalents connus, et notamment les coupleurs formateurs de cyan, présentent un certain nombre d'inconvénients; par exemple, la réactivité au couplage est insuffisante,
15 un voile coloré est formé, la dispersabilité est faible ce qui provoque des difficultés d'enduction, le composé lui-même est instable et ne peut pas être conservé pendant une période prolongée, et la stabilité à la conservation de l'image colorée formée au développement est médiocre. Il est donc souhaitable de pouvoir remédier à ces inconvénients.

20 La présente invention a pour objet de nouveaux coupleurs formateurs de cyan à deux équivalents qui évitent les inconvénients mentionnés ci-dessus et qui présentent d'excellentes propriétés de dispersabilité et de formation de la couleur.

L'invention concerne également de nouveaux coupleurs formateurs de cyan à
25 deux équivalents possédant une vitesse de couplage élevée.

L'invention a également pour objet un procédé de formation d'une image de couleur cyan par développement d'une émulsion à l'halogénure d'argent en présence d'un nouveau coupleur à deux équivalents.

L'invention concerne aussi un matériau photosensible à l'halogénure
30 d'argent pour photographie en couleurs contenant un nouveau coupleur à deux équivalents, ainsi qu'un procédé de traitement photographique, ou de formation d'images colorées, utilisant un tel matériau photosensible.

Les travaux de recherche entrepris par la demanderesse ont montré que les résultats ci-dessus pouvaient être atteints conformément à l'invention au moyen d'un coupleur incolore formateur de cyan portant en position de couplage, là où le coupleur réagit avec le développateur oxydé, un groupe
5 séparable au couplage représenté par la formule générale I:



dans laquelle R représente un groupe alkylène substitué ou un groupe alcé-
nylène substitué, ces groupes pouvant être linéaires ou ramifiés; R₁
représente un groupe alkyle, alcényle, aralkyle, aralcényle, cycloalkyle,
aryle, linéaires ou ramifiés, ou un groupe hétérocyclique, substitués le
10 cas échéant; R et R₁ peuvent être reliés directement ou par l'inter-
médiaire d'un groupe de liaison pour former un cycle.

Le groupe de formule générale I ci-dessus se sépare au cours de la réaction de couplage lorsqu'un colorant cyan est formé.

15 Le terme "coupleur incolore" désigne un coupleur dont le coefficient d'extinction moléculaire n'excède pas 5000 à sa longueur d'onde d'absorption maximale dans le domaine du visible.

Les coupleurs incolores formateurs de cyan à deux équivalents suivant l'invention possèdent une vitesse de formation de colorants supérieure à
20 celle des coupleurs conventionnels comportant un groupe alcoxy en position active, et par conséquent ils procurent une sensibilité plus élevée, une meilleure gradation et une densité maximale plus élevée. Ils conviennent non seulement pour les traitements ordinaires mais aussi pour les traitements rapides. De plus, ils ne provoquent aucun voile ni aucune tache
25 colorée dans la couche photosensible et présentent une bonne dispersabilité dans les couches photographiques telles que la couche photosensible où ils peuvent être dispersés à une concentration élevée. Les colorants résultant de ces coupleurs cyan possèdent une excellente résistance à la lumière, à la chaleur et à l'humidité, et présentent une très bonne
30 absorption de la lumière, exempte d'absorptions parasites, et parfaitement définie. En outre, ils ont l'avantage de pouvoir être utilisés pour former des images dans le système conventionnel. Les coupleurs préférés selon l'invention sont ceux de formule générale IA:



dans laquelle A représente un reste de coupleur formateur de cyan comportant un noyau phénolique ou naphtholique; R représente un groupe alkylène substitué de 1 à 18 atomes de carbone, le groupe alkylène pouvant être par exemple un groupe méthylène, diméthylène, triméthylène, 2-méthyl-
 5 diméthylène, 2-méthyltriméthylène, tétraméthylène, dodécaméthylène, etc., ou un groupe alcénylène substitué de 2 à 18 atomes de carbone, le groupe alcénylène pouvant être par exemple un groupe 2-buténylène. Ces groupes alkylène et alcénylène peuvent être linéaires ou ramifiés.

Des substituants appropriés pour les groupes alkylène et alcénylène
 10 peuvent être un groupe aryle tel que phényle ou naphthyle, un groupe nitro, un groupe hydroxy, un groupe cyano, un groupe sulfo, un groupe alcoxy tel que méthoxy, éthoxy, méthoxyéthoxy, un groupe aryloxy tel que phénoxy, un groupe acyloxy tel que acétoxy, benzoyloxy, un groupe acylamino tel que acétylamino, benzoylamino, un groupe sulfonamido tel que méthane-
 15 sulfonamido, phénylsulfonamido, un groupe sulfamyle tel que méthylsulfamyle, phénylsulfamyle, un atome d'halogène tel que le fluor, le chlore, ou le brome, un groupe carboxy, un groupe carbamyle tel que méthylcarbamyle, phénylcarbamyle, un groupe alcoxycarbonyle tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, un groupe acyle tel que acétyle,
 20 benzoyle, un groupe sulfonyle tel que méthylsulfonyle, phénylsulfonyle, un groupe hétérocyclique tel que morpholino, pyrazolyle, triazolyle, un groupe amino tel que éthylamino, ou un groupe sulfinyle de formule $-SOR_1$. Le cas échéant, deux ou plusieurs substituants identiques ou différents peuvent être présents.

25 R_1 représente un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle, octyle, dodécyle, octadécyle, un groupe alcényle de 2 à 18 atomes de carbone tel que propényle, butényle, octényle, octadécényle, un groupe aralkyle de 7 à 18 atomes de carbone tel que benzyle, phénéthyle, etc., un groupe aralcényle de 8 à 18 atomes de
 30 carbone tel que phénylpropényle, un groupe cycloalkyle tel que cyclopentyle, méthylcyclohexyle, cycloheptyle, un groupe aryle de 6 à 12 atomes de carbone tel que phényle, naphthyle, ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons contenant un atome d'azote et un ou plusieurs autres atomes d'oxygène, de soufre, et d'azote, tel que imidazolyle, pyrazolyle, triazolyle, tétra-

zolye, thiazolye, pipérazyle, etc.

Chacun des groupes ci-dessus représenté par R_1 peut être substitué le cas échéant, par exemple par un atome d'halogène tel que le fluor, le chlore ou le brome, un groupe cyano, un groupe hydroxy, un groupe alcoxy tel que méthoxy, éthoxy, propyloxy, butoxy, octyloxy, un groupe aryloxy tel que phénoxy, un groupe acyloxy tel que acétyloxy, propionoyloxy, butyroxyloxy, benzoyloxy, un groupe acylamino tel que formamino, acétylamino, propionoylamino, benzoylamino, un groupe sulfonamido tel que méthylsulfonamido, octylsulfonamido, benzènesulfonamido, un groupe sulfamyle tel que sulfamyle insubstitué, méthylsulfamyle, éthylsulfamyle, propylsulfamyle, phénylsulfamyle, un groupe sulfonyle tel que méthylsulfonyle, éthylsulfonyle, octylsulfonyle, benzènesulfonyle, un groupe carboxy, un groupe sulfo, un groupe nitro, un groupe arylthio tel que phénylthio, un groupe alkylthio tel que méthylthio, éthylthio, un groupe carbamyle tel que éthylcarbamyle, phénylcarbamyle, un groupe alcoxycarbonyle tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, un groupe sulfinyle tel que méthylsulfinyle, phénylsulfinyle, ou un groupe hétérocyclique tel que pyrazolye ou triazolye. Ces substituants peuvent être eux-mêmes substitués par les mêmes groupes que ci-dessus. De plus, deux ou plusieurs substituants identiques ou différents peuvent être présents en même temps.

Par ailleurs, les groupes alkyle, alcényle, aralkyle et aralcényle peuvent être linéaires ou ramifiés.

R et R_1 peuvent être reliés directement ou par l'intermédiaire d'un groupe de liaison pour former un cycle.

Les groupes préférés représentés par R_1 dans la formule IA sont les groupes alkyle, alcényle, cycloalkyle, et hétérocycliques à 5 ou 6 chaînons, substitués le cas échéant.

Parmi les composés de formule générale IA, l'invention concerne tout particulièrement ceux pour lesquels R est un groupe alkylène linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone, substitués par un groupe alkylsulfinyle de formule $-SO-R_{11}$ où R_{11} a la même signification que R_1 , ou un groupe hydroxy, afin de procurer les meilleurs résultats. De plus, le groupe $-SO-R_1$ est substitué de préférence sur les positions α -, β -, et γ -

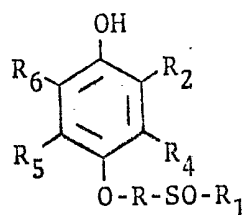
par rapport au groupe alcoxy de formule -OR dans la formule I.

- De plus, le groupe carboxy et le groupe sulfo peuvent former un sel avec un atome de métal alcalin tel que le lithium, le sodium, et le potassium, ou un atome de métal alcalinoterreux tel que le calcium, ou le baryum, ou un groupe ammonium, par exemple triéthylammonium, pyridinium, etc.

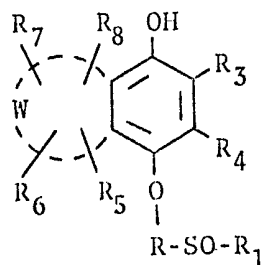
- Dans la formule générale IA ci-dessus, le reste de coupleur cyan résulte d'un coupleur dont l'atome d'hydrogène ou le groupe séparable au couplage a été éliminé du site actif, et quand plusieurs sites actifs existent dans la même molécule, les groupes séparables au couplage qui y sont introduits peuvent être identiques ou différents, un atome d'hydrogène pouvant également être présent. Il est préférable toutefois que tous les sites actifs portent un groupe séparable au couplage conforme à l'invention.

n représente 1 ou 2, mais dans le cas d'un coupleur cyan polymère, il peut être supérieur ou égal à 3.

- Des exemples de coupleurs particulièrement utiles suivant l'invention sont représentés par les formules IIA et IIB suivantes:



(IIA)



(IIB)

Dans ces formules, R et R₁ ont la même définition que dans la formule I ci-dessus, R₂ représente un atome d'hydrogène, un groupe aliphatique de 1 à 30 atomes de carbone, et par exemple un groupe alkyle tel que méthyle, isopropyle, pentadécyle, eicosyle, etc., un groupe alcoxy de 1 à 30 atomes
 5 de carbone tel que méthoxy, isopropoxy, pentadécyloxy, eicosyloxy, un groupe aryloxy tel que phénoxy, p-t-butylphénoxy, un groupe acylamido, un groupe sulfonamido, un groupe amido phosphorique, un groupe uréido de formules III à VI, ou un groupe carbamyle de formules VII ou VIII:



Dans ces formules, B et B', identiques ou différents, représentent un groupe aliphatique de 1 à 32 atomes de carbone, et de préférence un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 20 atomes de carbone tel que méthyle, isopropyle, pentadécyle, eicosyle, un groupe cycloalkyle tel que cyclopropyle, cyclohexyle, norbornyle, un groupe aryle tel que phényle ou naphthyle. Les groupes alkyle et aryle ci-dessus peuvent être substitués par un atome d'halogène tel que le fluor ou le chlore, un groupe nitro, un groupe cyano, un groupe hydroxy, un groupe carboxy, un groupe amino tel que alkylamino, dialkylamino, anilino, N-alkylanilino, un groupe alkyle tel que ceux décrits ci-dessus, un groupe aryle tel que phényle, acétylaminophényle, un groupe alcoxycarbonyle tel que tétradécyloxy-carbonyle, un groupe acyloxy-carbonyle, un groupe amido tel que acétamido, méthane-sulfonamido, un groupe imido tel que succinimido, un groupe carbamyle tel que N,N-dihexylcarbamyle, un groupe sulfamyle tel que N,N-diéthylsulfamyle, un groupe alcoxy tel que éthoxy, tétradécyloxy, octadécyloxy, un groupe aryloxy tel que phénoxy, p-t-butylphénoxy, 2,4-diamylphénoxy, 4-hydroxy-3-t-butylphénoxy, etc.

D et D' représentent un groupe identique à B ci-dessus, ou un groupe -OB, -NHB, ou -NB₂

R₂ peut également représenter un des substituants usuels en plus des substituants décrits ci-dessus.

R₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe aliphatique de 1 à 30 atomes de carbone, et en particulier un groupe alkyle de 1 à 20 atomes de carbone, ou un groupe carbamyle représenté par les formules VII ou VIII ci-dessus.

R₄, R₅, R₆, R₇, et R₈ représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, ou un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe alcoxy, un groupe alkylthio, un groupe hétérocyclique, un groupe amino, un groupe carbonamido, un groupe sulfonamido, un groupe sulfamyle, ou un groupe carbamyle.

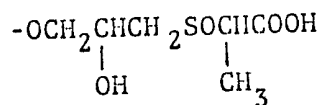
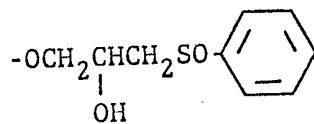
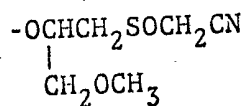
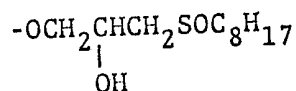
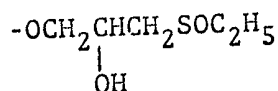
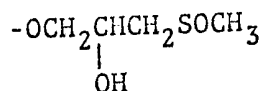
Par exemple, R₄ peut représenter l'un des groupes indiqués ci-dessous:

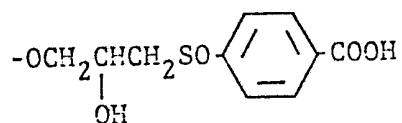
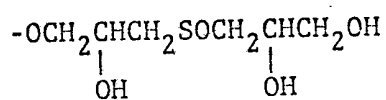
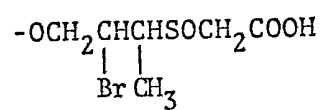
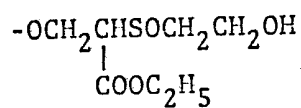
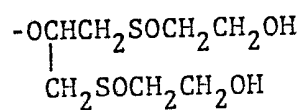
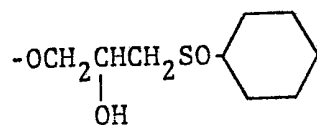
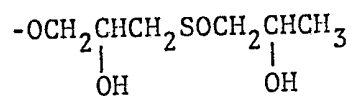
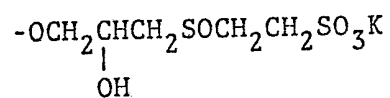
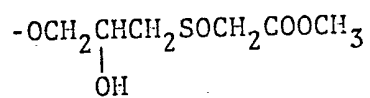
un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou le fluor, un groupe alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 22 atomes de carbone tel que méthyle,

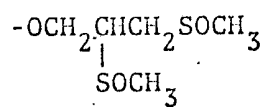
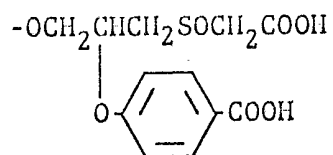
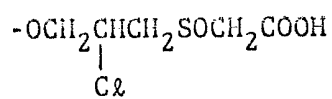
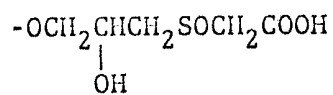
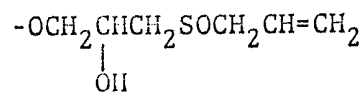
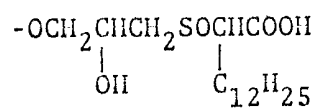
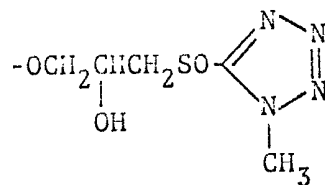
propyle, isopropyle, butyle, hexyle, 2-chlorobutyle, 2-hydroxyéthyle, 2-phényléthyle, 2-(2,4,6-trichlorophényl)éthyle, 2-aminoéthyle, un groupe alkylthio tel que hexadécylthio, un groupe aryle tel que phényle, 4-méthylphényle, 2,4,6-trichlorophényle, 3,5-dibromophényle, 4-tri-
5 fluorométhylphényle, 2-trifluorométhylphényle, naphthyle, 2-chloronaphthyle, 3-éthyl-naphthyle, un groupe hétérocyclique tel que benzofuranyle, furanyle, thiazolyle, benzothiazolyle, naphthothiazolyle, oxazolyle, benzoxazolyle, naphthoxazolyle, pyridyle, quinolinyle, un groupe amino tel que méthyl-
10 amino, diéthylamino, dodécylamino, phénylamino, tolylamino, 4-(3-sulfo-benzamido)anilino, 4-cyanophénylamino, 2-trifluorométhylphénylamino, benzothiazolamino, un groupe carbonamido, tel que alkylcarbonamido et par exemple éthylcarbonamido, décylcarbonamido, phényléthylcarbonamido, un
groupe arylcarbonamido, tel que phénylcarbonamido, 2,4,6-trichlorophényl-
carbonamido, 4-méthylphénylcarbonamido, 2-éthoxyphénylcarbonamido,
15 3-(α -(2,4-di-t-amylphénoxy)acétamido)benzamido, naphtylcarbonamido, un groupe carbonamido hétérocyclique tel que thiazolylcarbonamido, benzo-
thiazolylcarbonamido, naphthothiazolylcarbonamido, oxazolylcarbonamido, benzoxazolylcarbonamido, imidazolylcarbonamido, benzimidazolylcarbonamido,
un groupe sulfonamido tel que alkylsulfonamido, et par exemple butyl-
20 sulfonamido, dodécylsulfonamido, phényléthylsulfonamido, un groupe arylsulfonamido tel que phénylsulfonamido, 2,4,6-trichlorophényl-
sulfonamido, 2-méthoxyphénylsulfonamido, 3-carboxyphénylsulfonamido, naphtylsulfonamido, ou un groupe sulfonamido hétérocyclique tel que
thiazolylsulfonamido, benzothiazolylsulfonamido, imidazolylsulfonamido,
25 benzimidazolylsulfonamido, pyridyl sulfonamido, un groupe sulfamyle tel que propylsulfamyle, octylsulfamyle, pentadécylsulfamyle, octadécyl-
sulfamyle, un groupe arylsulfamyle tel que phénylsulfamyle, 2,4,6-tri-
chlorophénylsulfamyle, 2-méthoxyphénylsulfamyle, naphtylsulfamyle, un
groupe sulfamyle hétérocyclique tel que thiazolylsulfamyle, benzo-
30 thiazolylsulfamyle, oxazolylsulfamyle, benzimidazolylsulfamyle, pyridyl-
sulfamyle, un groupe carbamyle tel que éthylcarbamyle, octylcarbamyle, pentadécylcarbamyle, octadécylcarbamyle, un groupe arylcarbamyle tel que
phénylcarbamyle, 2,4,6-trichlorophénylcarbamyle, ou un groupe carbamyle
hétérocyclique tel que thiazolylcarbamyle, benzothiazolylcarbamyle,
35 oxazolylcarbamyle, imidazolylcarbamyle, benzimidazolylcarbamyle, etc. Les
groupes indiqués ci-dessus pour R_4 peuvent également convenir pour R_5 , R_6 ,
 R_7 , et R_8 .

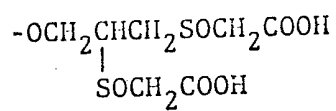
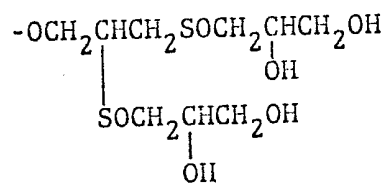
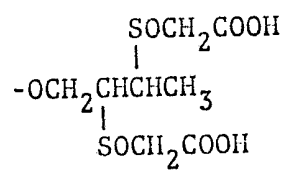
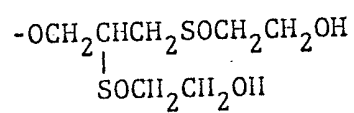
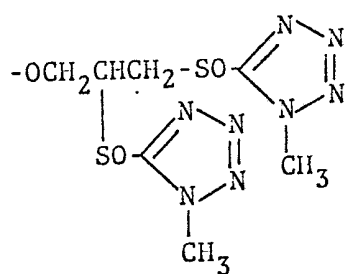
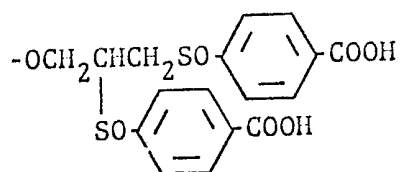
W représente les atomes non métalliques nécessaires pour compléter un noyau à 5 ou 6 chaînons du type benzène, cyclohexène, cyclopentène, thiazole, oxazole, imidazole, pyridine, pyrrole, etc., le noyau benzénique étant préféré.

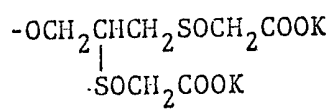
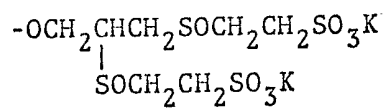
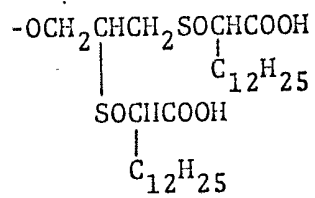
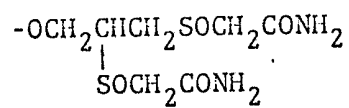
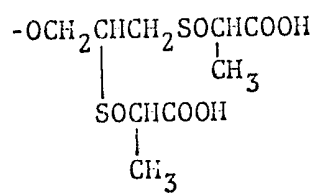
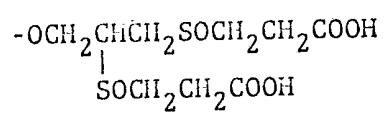
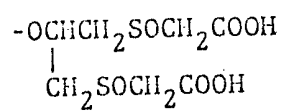
Des exemples spécifiques de groupes séparables au couplage de coupleurs cyan à deux équivalents suivant l'invention sont donnés ci-après à titre non limitatif:





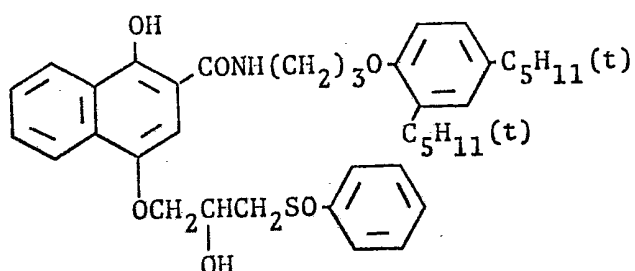




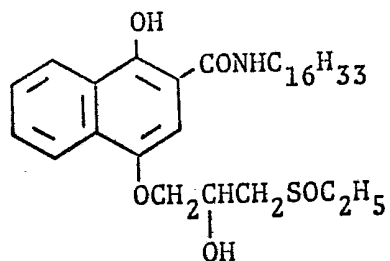


Des exemples spécifiques de coupleurs cyan à deux équivalents conformes à la présente invention sont donnés ci-après; cette liste n'est bien entendu pas limitative.

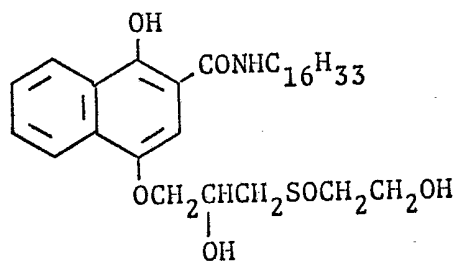
Coupleur (1)

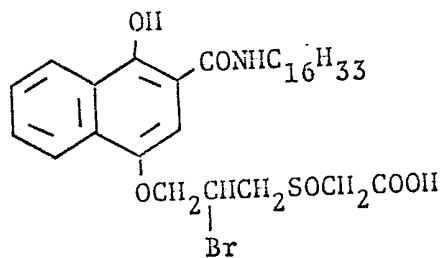
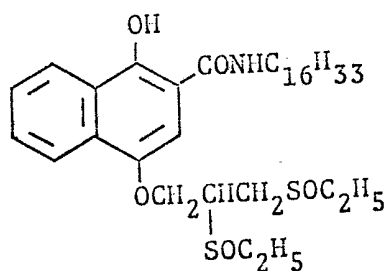
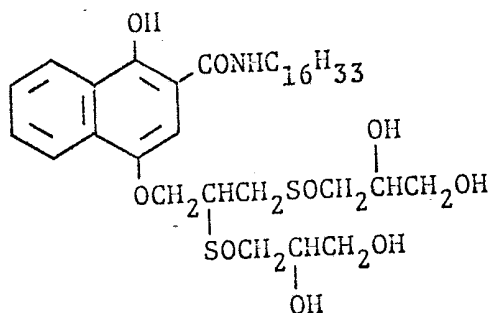


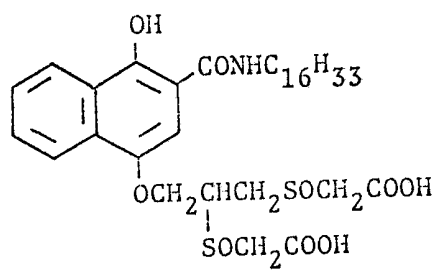
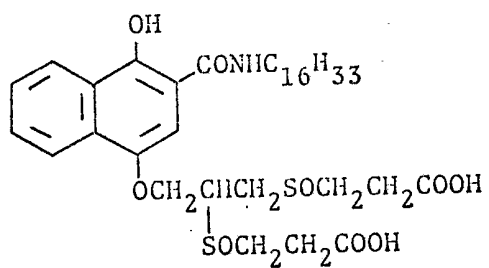
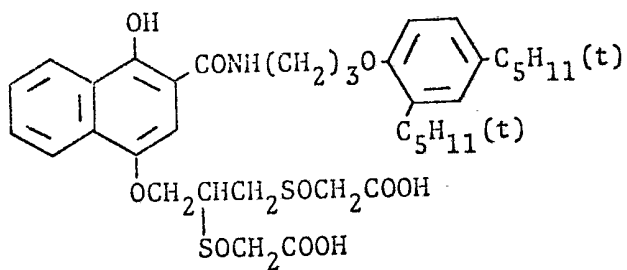
Coupleur (2)

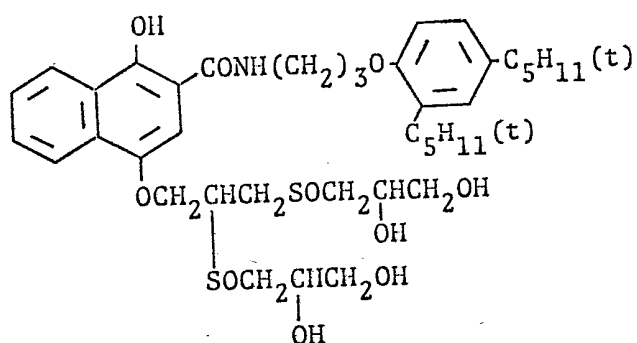
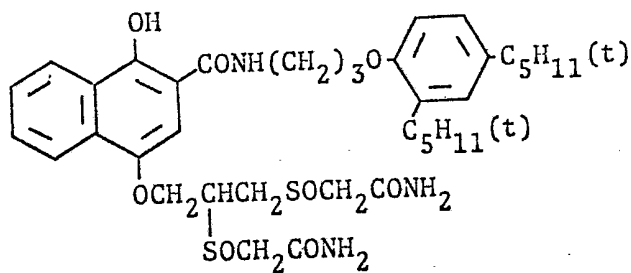
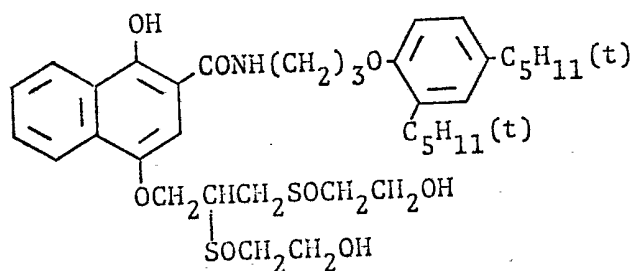


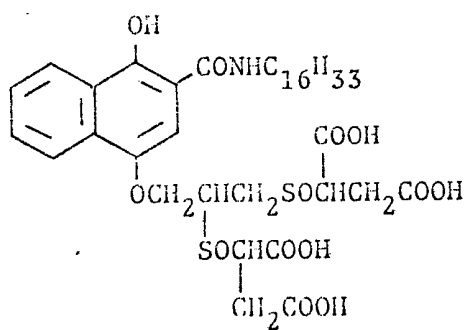
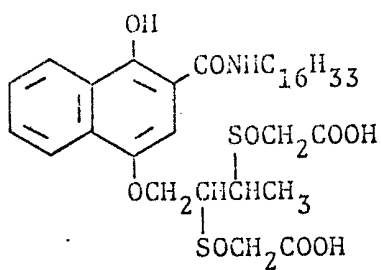
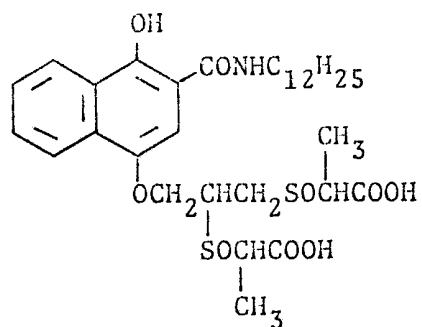
Coupleur (3)

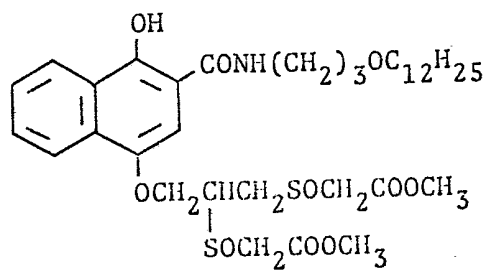
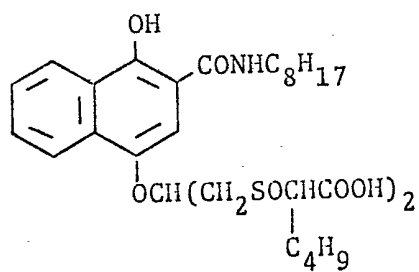
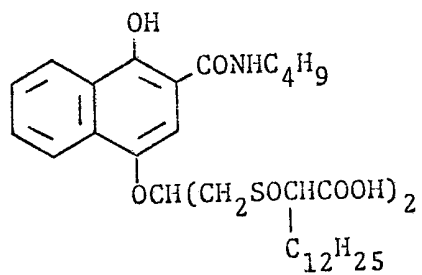


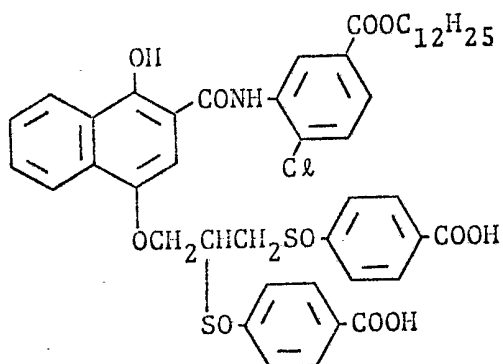
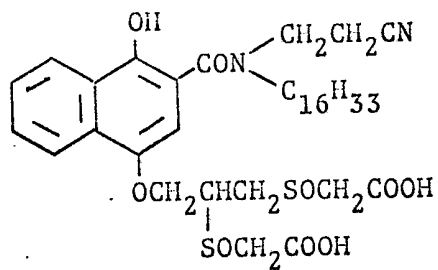
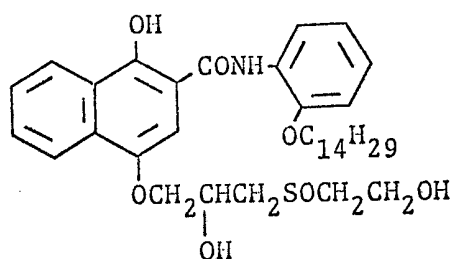
Coupleur (7)Coupleur (8)Coupleur (9)

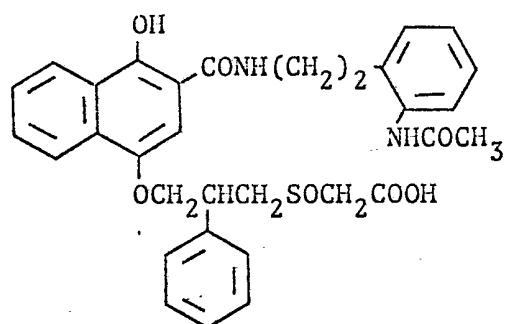
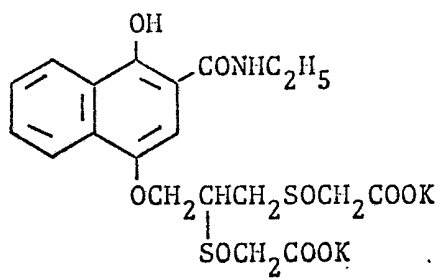
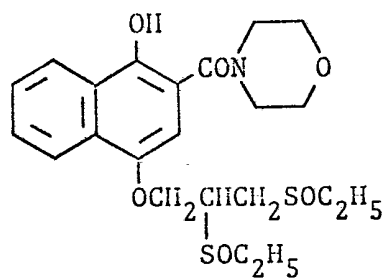
Coupleur (10)Coupleur (11)Coupleur (12)

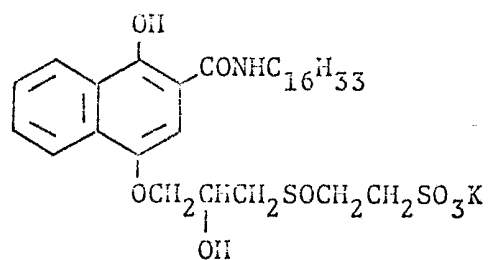
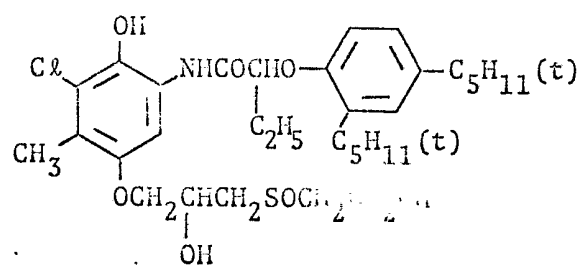
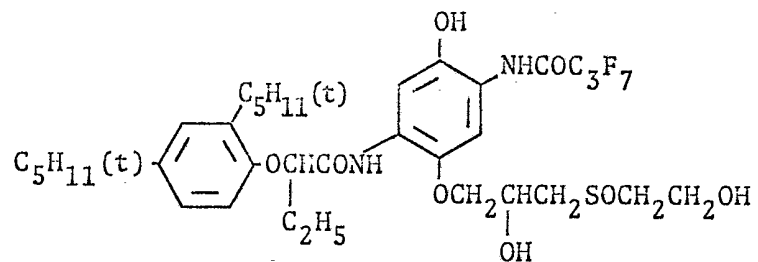
Coupleur (13)Coupleur (14)Coupleur (15)

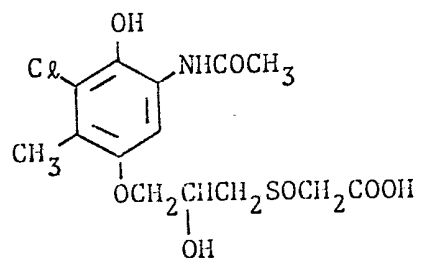
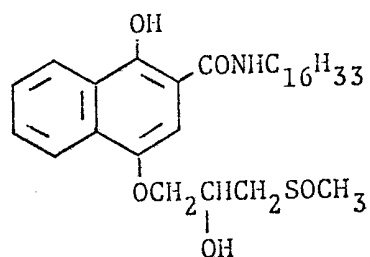
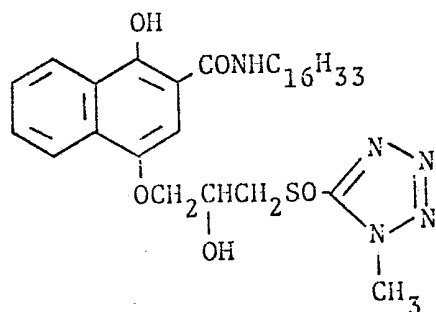
Coupleur (16)Coupleur (17)Coupleur (18)

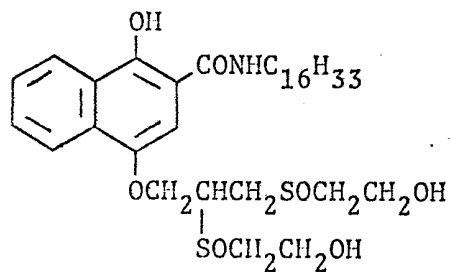
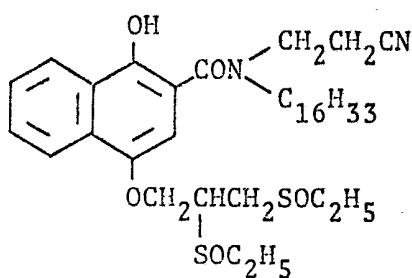
Coupleur (19)Coupleur (20)Coupleur (21)

Coupleur (22)Coupleur (23)Coupleur (24)

Coupleur (25)Coupleur (26)Coupleur (27)

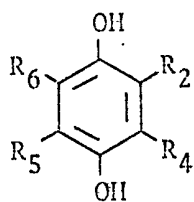
Coupleur (28)Coupleur (29)Coupleur (30)

Coupleur (31)Coupleur (32)Coupleur (33)

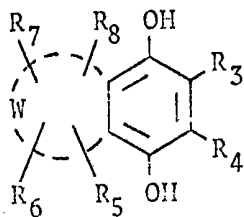
Coupleur (34)Coupleur (35)

Les composés conformes à la présente invention peuvent être synthétisés par les méthodes suivantes:

Les coupleurs naphtoliques et phénoliques peuvent être préparés en faisant réagir un dérivé 1,4-dihydroxyaryle de formule générale IX ou X:



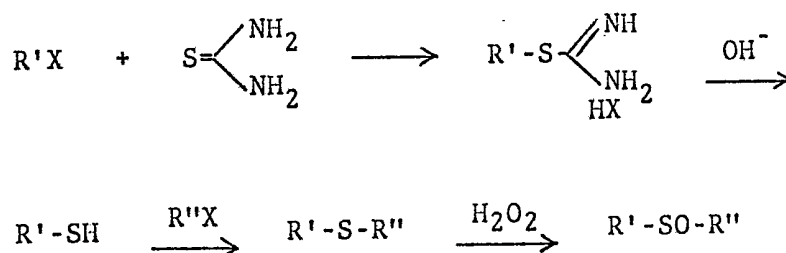
(IX)



(X)

dans lesquelles R_2 à R_8 ont la même définition que dans les formules IIA et IIB, avec un halogénure d'alkyle approprié dans un solvant tel que l'acétone, le diméthylformamide, le méthanol, l'eau, etc, en présence de pyridine, de carbonate de sodium, d'hydroxyde de sodium, d'alcoxyde de sodium, etc., à température ambiante ou en chauffant. Suivant une variante, les coupleurs cyan peuvent être préparés en faisant réagir un dérivé 1,4-dihydroxyaryle avec un alcool halogéno-substitué dans le toluène, en présence d'un catalyseur acide pour effectuer une halogéno-alkylation du groupe hydroxy en position 4, et en faisant réagir le produit obtenu avec un alkylthiol substitué, un arylthiol substitué, ou un thiol hétérocyclique dans un alcool, en présence d'hydroxyde de sodium ou d'alcoxyde de sodium, etc., à température ambiante ou en chauffant pour effectuer une thioéthérification, suivie d'une oxydation par le peroxyde d'hydrogène.

De plus, les coupleurs cyan peuvent être obtenus par thioéthérification du groupe halogénoalcoxy en position 4 obtenu par la réaction ci-dessus, puis par oxydation par le peroxyde d'hydrogène suivant le schéma réactionnel ci-dessous:



Dans le schéma réactionnel ci-dessus, X représente un atome d'halogène.

En ce qui concerne les coupleurs naphtholiques, ils peuvent être obtenus comme indiqué ci-après. On fait réagir un acide 1,4-dihydroxy-2-naphtoiue avec un alcool halogéno-substitué dans le toluène en présence d'un catalyseur acide. Le dérivé d'acide 1-hydroxy-4-halogéno-substitué alcoxy-2-naphtoiue ainsi obtenu est transformé en chlorure d'acide ou en ester phénylique de manière conventionnelle. Le chlorure d'acide, ou l'ester phénylique, est alors condensé avec une amine correspondante telle que l'aniline, la 2,4-di-t-amylphénoxypropylamine, etc., pour préparer le

composé de type 4-halogénoalcoxy ci-dessus que l'on soumet à une thio-éthérification et à une oxydation comme décrit ci-dessus pour former le coupleur correspondant.

En ce qui concerne les coupleurs phénoliques, ils peuvent être obtenus
5 comme indiqué ci-après. Le groupe hydroxy en position 1 du dérivé 1,4-di-hydroxybenzène est préalablement protégé, par exemple par éthérification pyranilyque ou par formation d'un noyau oxazole à partir du groupe hydroxy en position 1 et d'un groupe acétylamino en position 2 suivant la méthode décrite dans la demande de brevet japonais publiée 153923/77. Le composé à
10 groupe hydroxy protégé réagit ensuite avec un halogénure d'alkyle en présence d'un catalyseur basique afin d'alkyler le groupe hydroxy en position 4. Le cycle oxazole est ensuite ouvert avec un acide et le produit résultant est traité par le chlorure d'acide correspondant en présence d'un agent de déshydrochloration pour former le coupleur corres-
15 pondant.

Des exemples spécifiques de synthèses de coupleurs conformes à l'invention sont donnés ci-après. Sauf indication contraire, toutes les parties, pourcentages et rapports sont exprimés en poids.

EXEMPLE DE SYNTHESE 1

Synthèse du 1-hydroxy-4-(β -hydroxy- γ -(β' -hydroxyéthylsulfinyl)propyloxy)-
20 -N-n-hexadécyl-2-naphtamide. (Coupleur 3)

A 200ml de toluène déshydraté, on ajoute 22g (0,05M) de 1,4-dihydroxy-
-N-n-hexadécyl-2-naphtamide, 11g (0,1M) de 3-chloro-2-hydroxypropanol et
9g (0,05M) d'acide p-toluènesulfonique. Le mélange est chauffé à reflux
pendant 5h puis l'eau formée est éliminée. Le toluène est éliminé par
25 distillation sous pression réduite et on ajoute du méthanol au résidu.

Les cristaux précipités sont recueillis par filtration pour procurer 20,3g
(0,038M) de dérivé 4-(γ -chloro- β -hydroxypropyloxy).

Puis on dissout 10,4g (0,02M) du dérivé obtenu comme indiqué ci-dessus,
2,4g (0,03M) de mercaptoéthanol, et 5,6g (0,1M) d'hydroxyde de potassium,
30 en chauffant, dans un mélange de 100ml de méthanol et 50ml d'eau sous

atmosphère d'azote. Après chauffage à reflux pendant 3h, on ajoute 100ml d'eau au mélange réactionnel. En refroidissant à 10-20°C, on ajoute au mélange 10ml d'acide chlorhydrique concentré et on recueille par filtration les cristaux précipités pour obtenir 8,5g de 1-hydroxy-4-
 5 -(β-hydroxy-γ-(β'-hydroxyéthylthio)propyloxy)-N-n-hexadécyl-2-naphtamide (rendement 75%).

On dissout 5,6g (0,01M) du thioéther obtenu comme ci-dessus dans 50ml d'acide acétique glacial. On ajoute à cette solution 2g de peroxyde d'hydrogène (35%) à une température de 30 à 40°C. Le mélange est maintenu
 10 sous agitation pendant 20mn, puis il est versé dans 300ml d'eau. Les cristaux précipités sont recueillis par filtration et recristallisés dans un mélange de n-hexane et d'acétate d'éthyle pour procurer 4,9g du coupleur 3 (rendement: 85%).

Point de fusion: 114-116°C

15 Analyse élémentaire $C_{32}H_{51}NO_6S$:
 Calculé (%) C: 66,51 H: 8,90 N: 2,42
 Trouvé (%) C: 66,56 H: 8,62 N: 2,54

EXEMPLE DE SYNTHÈSE 2

Synthèse du 1-hydroxy-4-(β-hydroxy-(γ-carboxyméthylsulfinyl)propyloxy)-
 20 -N-n-hexadécyl-2-naphtamide (Coupleur 5)

On dissout en chauffant 10,4g (0,02M) de 1-hydroxy-4-(γ-chloro-β-hydroxy-propyloxy)-N-n-hexadécyl-2-naphtamide obtenu comme décrit dans l'exemple de synthèse 1, 2,8g (0,03M) d'acide thioglycolique, et 5,6g (0,1M) d'hydroxyde de potassium dans un mélange de 100ml de méthanol et 50ml
 25 d'eau, sous atmosphère d'azote. Après chauffage à reflux pendant 3h, on ajoute 100ml d'eau au mélange réactionnel en refroidissant à 10-20°C, on ajoute ensuite 10ml d'acide chlorhydrique concentré, et les cristaux précipités sont recueillis par filtration pour procurer 9,7g de 1-hydroxy-4-(β-hydroxy(β-hydroxy-(γ-carboxyméthylthio)propyloxy)-N-n-hexadécyl-2-
 30 -naphtamide.

On dissout ensuite 5,7g (0,01M) du thioéther ainsi obtenu dans 50ml d'acide acétique glacial. On ajoute à la solution 2g de peroxyde d'hydrogène (35%) à la température de 30-40°C et on maintient le mélange sous

agitation pendant 20mn. Le mélange est versé dans 300ml d'eau et les cristaux précipités sont recueillis par filtration et recristallisés dans l'acétate d'éthyle pour procurer 4,7g du coupleur 5 (rendement: 80%)

Point de fusion: 124-126°C

5	Analyse élémentaire	$C_{32}H_{49}NO_7S$:			
	Calculé (%)	C: 64,94	H: 8,35	N: 2,37	
	Trouvé (%)	C: 64,59	H: 8,42	N: 2,35	

La formation des images de colorant conformément à la présente invention peut être réalisée au moyen de divers types de matériaux photosensibles.

- 10 Suivant une méthode, on peut former une image de colorant insoluble dans l'eau ou résistant à la diffusion dans une couche d'émulsion en traitant un matériau photosensible à l'halogénure d'argent par un révélateur chromogène dans lequel on a dissous un développeur de type amine primaire aromatique et un coupleur, cette méthode étant dite "coupleur dans le
- 15 révélateur". Par exemple, les coupleurs 25, 26, et 27 conviennent bien à cette méthode.

- Une autre méthode consiste à former une image de colorant insoluble dans l'eau ou résistant à la diffusion dans une couche d'émulsion en traitant un matériau photosensible comprenant un support enduit d'une couche
- 20 d'émulsion à l'halogénure d'argent contenant un coupleur résistant à la diffusion, par un révélateur alcalin contenant un développeur de type amine primaire aromatique. Les coupleurs 3, 5, 32 et 33, par exemple, conviennent bien à cette méthode.

- Les coupleurs phénoliques ou naphtholiques utilisés dans la présente
- 25 invention sont dissous dans un milieu aqueux ou dans un solvant organique, puis dispersés dans l'émulsion photographique.

- Parmi les coupleurs de l'invention, ceux qui sont liposolubles, résistants à la diffusion, utilisés suivant la méthode "coupleur dans l'émulsion", sont tout d'abord dissous dans un solvant organique, puis dispersés en
- 30 fines particules colloïdales dans l'émulsion photographique pour être incorporés dans un matériau photosensible.

Il est préférable de dissoudre les coupleurs liposolubles résistant à la diffusion dans un solvant organique, puis d'ajouter la solution résultante dans une émulsion photographique afin d'obtenir les meilleurs effets conformément à la présente invention.

- 5 Les coupleurs liposolubles résistant à la diffusion représentés par les formules générales IIA et IIB sont ceux pour lesquels l'un des substituants R_1 à R_8 est un groupe ballast contenant un reste hydrophobe de 8 à 30 atomes de carbone rattaché à la molécule directement ou par l'intermédiaire d'une liaison imino, éther, thioéther, carbonamido, sulfonamido, uréido, ester, carbonyle, imido, carbamyle, sulfamyle, etc.

Comme exemples de tels groupes ballast, on peut citer un groupe alkyle, alcoxyalkyle, alcényle, aryle alkyl-substitué ou aryle alcoxy-substitué, etc. Ces groupes ballast peuvent être eux-mêmes substitués par un atome d'halogène tel que le fluor ou le chlore, ou un groupe nitro, amino, cyano, alcoxycarbonyle, aryloxy-carbonyle, amino, carbamyle, sulfamyle, uréido, sulfonamido, etc. Des exemples spécifiques de groupes ballast sont les groupes 2-éthylhexyle, t-octyle, n-dodécyle, 2,2-diméthyldodécyle, n-octadécyle, 2-(n-hexyl)décyle, 9,10-dichlorooctadécyle, 2,4-di-t-amyl-cyclohexyle, dodécyloxypropyle, oléyle, 2,4-di-t-amylphényle, 2,4-di-t-amyl-6-chlorophényle, 3-n-pentadécylphényle, 2-dodécyloxyphényle, 3-heptadécyloxyphényle, perfluoroheptyle, etc.

La quantité de coupleur utilisée est généralement de l'ordre de 1 à 1.500g par mole d'halogénure d'argent, mais elle peut être adaptée en fonction des conditions et des utilisations prévues.

- 25 Une méthode appropriée pour disperser les coupleurs résistant à la diffusion décrits ci-dessus dans une émulsion photographique est décrite en détails dans le brevet US 3.676.131. Un solvant organique de faible solubilité dans l'eau, à point d'ébullition élevé et compatible avec les coupleurs dans un matériau photosensible, tel qu'un hydrocarbure substitué, un ester carboxylique, un amide carboxylique, un ester phosphorique et un éther, peut être utilisé pour dissoudre le coupleur. Des exemples spécifiques de tels solvants sont le phtalate de di-n-butyle, l'acétate de di-isooctyle, le sebacate de di-n-butyle, le phosphate de tricrésyle, le

phosphate de tri-n-hexyle, le phosphate de tricyclohexyle, le N,N-diéthylcaprylamide, l'éther de butyle et de n-pentadécylphnéyle, une paraffine chlorée, le benzoate de butyle, le benzoate de pentyle et d'o-méthyle, le 2,4-dichlorobenzoate de propyle, etc. Il peut être avantageux d'utiliser, 5 outre les solvants à point d'ébullition élevé ci-dessus, un solvant auxiliaire qui facilite la dissolution des coupleurs et qui peut être éliminé au cours de la fabrication du matériau photosensible. Un tel solvant auxiliaire peut être par exemple le carbonate de propylène, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, le cyclohexanol, le tétrahydrofuranne, la 10 cyclohexanone, etc.

L'utilisation d'un agent tensio-actif est avantageuse pour faciliter la fine dispersion des coupleurs liposolubles dans le matériau hydrophile à haut poids moléculaire utilisé pour la fabrication de l'émulsion.

En particulier, un agent tensio-actif anionique tel que le cétylsulfate de sodium, le p-dodécylbenzènesulfonate de sodium, le nonylnaphtalène-sulfonate de sodium, le di(2-éthylhexyl)- α -sulfo succinate de sodium, etc, 15 ou un agent tensio-actif non ionique tel que l'ester sesquioléique de sorbitan, l'ester monolaurique de sorbitan, etc, peut convenir.

Il est également utile d'employer un homogénéiseur d'émulsion, et en 20 particulier un moulin à colloïde, un émulsifiant à ultrasons, etc, pour disperser les coupleurs liposolubles.

Des exemples de matériaux photosensibles à l'halogénure d'argent utilisables avec les coupleurs suivant la présente invention sont les films négatifs couleur, les films positifs couleur, les films inversibles 25 couleur, les papiers inversibles couleur, les papiers couleur et les autres produits photographiques d'usage général. De plus, les coupleurs suivant la présente invention peuvent être utilisés dans des produits positifs directs, des produits monochromes, des produits pour radiographie en couleur, etc.

30 Dans la fabrication des matériaux photosensibles à l'halogénure d'argent pour photographie en couleur utilisant les coupleurs suivant l'invention, les coupleurs peuvent être utilisés seuls ou en combinaison. Les matériaux

photosensibles contenant le ou les coupleurs suivant l'invention peuvent aussi contenir des coupleurs additionnels. De tels coupleurs peuvent être par exemple les coupleurs formateurs de colorant cyan décrits dans les brevets US 2.474.293, 3.034.892, 3.592.383, 3.311.476, 3.476.563, etc, les
5 composés libérant un inhibiteur de développement au cours de la réaction chromogène (les coupleurs ou composés DIR) décrits dans les brevets US 3.632.345, 3.227.554, 3.379.529, etc, les coupleurs formateurs de colorant jaune décrits au brevet allemand 2.213.461 et au brevet US 3.510.306, etc, et les coupleurs formateurs de magenta décrits au brevet US 3.615.506,
10 dans la demande de brevet japonais publiée 13041/75 et au brevet allemand 2.418.959.

Les coupleurs décrits ci-dessus peuvent être utilisés isolément ou en combinaison de deux ou plusieurs dans la même couche pour procurer les caractéristiques recherchées. Bien entendu, on peut également employer le
15 même coupleur dans différentes couches.

Les émulsions à l'halogénure d'argent utilisables dans la présente invention sont des émulsions au chlorure d'argent ou au bromure d'argent, ainsi que des mélanges, des chlorobromures, des iodobromures, des chloro-iodobromures d'argent, etc.

20 Les grains d'halogénure d'argent de ces émulsions peuvent avoir la forme cubique, octaédrique, ou cristalliser dans des systèmes mixtes.

La distribution de la taille des grains d'halogénure d'argent peut être étroite ou étalée, et n'est soumise à aucune condition particulière. De même, la préparation des émulsions à l'halogénure d'argent se fait suivant
25 les techniques habituelles comme la méthode du simple jet, la méthode du double jet, etc.

On peut employer deux ou plusieurs types d'émulsions préparées par des procédés différents. La structure du grain d'halogénure peut être uniforme ou différente entre la surface et l'intérieur du grain, qui peut aussi
30 être du type à conversion comme décrit au brevet anglais 635.841 et au brevet US 3.622.318.

De plus, les grains d'halogénure d'argent qui procurent des images latentes principalement à la surface, ou à l'intérieur du grain, peuvent aussi être utilisés dans l'invention.

5 Les émulsions à l'halogénure d'argent utilisées dans la présente invention peuvent être sensibilisées chimiquement par les sensibilisateurs usuels tels que le thiosulfate de sodium, la N,N,N'-triméthylthiourée, les sels complexes d'or monovalent comme les thiocyanates et les thiosulfates, le chlorure stanneux, l'hexaméthylènetétramine, etc.

10 Les couches du matériau photographique peuvent être préparées par les méthodes usuelles, par exemple par les méthodes d'enduction par immersion, à la lame d'air, au rideau, par extrusion, comme au brevet US 2.681.294, ou par la méthode d'enduction multicouches simultanée décrite dans les brevets US 2.761.791, 3.508.947, 2.941.898, 3.526.528, etc.

15 Des matériaux hydrophiles à haut poids moléculaire sont incorporés dans les enduits et il peut s'agir par exemple de la gélatine, y compris ses dérivés traités à l'acide ou à la chaux, des dérivés cellulosiques tels que la carboxyméthyl cellulose, l'hydroxyéthyl cellulose, etc., des hydrates de carbone tels que des dérivés de l'amidon, des colloïdes hydrophiles synthétiques tels que l'alcool polyvinylique, la poly-N-vinyl-
20 pyrrolidone, des copolymères à base d'acide acrylique, un polyacrylamide, ainsi que des dérivés ou des produits d'hydrolyse partielle des polymères ci-dessus, etc. On utilise très généralement la gélatine que l'on peut remplacer en totalité ou en partie par un polymère synthétique ou un dérivé de gélatine.

25 Les matériaux pour photographie en couleurs suivant l'invention peuvent comprendre des émulsions photographiques sensibilisées spectralement ou supersensibilisées de manière à être sensibles au bleu, au vert, et au rouge, au moyen de colorants cyanine, du type cyanine, mérocyanine, carbo-
cyanine, etc., seuls ou en combinaison ou encore en combinaison avec des
30 colorants styryle. Des techniques de sensibilisation spectrale sont décrites au brevet US 2.493.748 en ce qui concerne le bleu, au brevet US 2.688.545 en ce qui concerne le vert, et au brevet US 3.511.664 en ce qui concerne le rouge.

L'émulsion photographique contenant le coupleur de l'invention peut renfermer des stabilisateurs ou des antivoiles connus tels que le 4-hydroxy-6-méthyl-1,3,3a,7-tétrazaindène, le 3-méthylbenzothiazole, le 1-phényl-5-mercaptotétrazole, des composés à base de mercure, des composés
5 mercapto, des sels métalliques, etc.

Un polymère synthétique peut être mélangé avec le colloïde hydrophile tel que la gélatine dans la couche d'émulsion et dans les autres couches du matériau photographique de l'invention. On peut incorporer par exemple un latex aqueux de polymère vinylique comme décrit au brevet US 2.376.005.

10 Les coupleurs suivant l'invention peuvent être utilisés dans des matériaux multicouches pour photographie en couleurs de type conventionnel, et par exemple ceux décrits dans les brevets US 3.726.681, 3.516.831, anglais 818.687, 923.045, etc., dans les procédés exposés dans la demande de brevet japonais publiée n°5179/75, ainsi que dans les procédés décrits
15 dans les brevets allemand 2.322.165 et US 3.703.375 où les coupleurs sont utilisés en combinaison avec un composé DIR.

Les matériaux photographiques à l'halogénure d'argent suivant l'invention comprennent un support enduit de diverses couches, et par exemple une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent, une couche intermédiaire, une
20 couche antihalo, une couche protectrice, une couche filtre jaune, une couche dorsale, une couche d'un mordant polymère, une couche pour éviter les taches dues au révélateur, etc. Les couches d'émulsion à l'halogénure d'argent pour photographie en couleurs sont généralement constituées d'une couche d'émulsion sensible au rouge, une couche d'émulsion sensible au
25 vert, et une couche d'émulsion sensible au bleu. Aucune condition particulière ne s'impose en ce qui concerne la disposition de ces couches qui peuvent, le cas échéant, être divisées en deux ou plusieurs couches.

Pour améliorer la stabilité des photographies en couleurs, il est avantageux d'incorporer dans le matériau photosensible suivant l'invention un
30 dérivé p-substitué du phénol dans la couche d'émulsion ou dans une couche voisine. Les dérivés p-substitués du phénol préférés sont choisis parmi les dérivés de l'hydroquinone décrits dans les brevets US 2.360.290, 2.418.613, 2.675.314, 2.701.197, 2.704.713, 2.710.801, 2.728.659,

2.732.300, 2.735.765, 2.816.028, les dérivés d'acide gallique décrits aux brevets US 3.457.097, 3.069.262, et dans la publication de brevet japonais 13496/68, les p-alcoxyphénols décrits au brevet US 2.735.765 et à la demande de brevet japonais publiée 4738/72, ainsi que les dérivés du
5 p-oxyphénol décrits aux brevets US 3.432.300, 3.573.050, 3.574.627, 3.764.337.

Le matériau photosensible utilisé dans l'invention contient avantageusement un absorbant des rayons UV comme par exemple ceux des brevets US 3.250.617, 3.253.921, etc., incorporé dans une couche d'émulsion ou dans
10 une couche adjacente, afin de stabiliser les images.

Les couches d'émulsion à l'halogénure d'argent et les autres couches peuvent être durcies par les méthodes usuelles, et par exemple au moyen de composés du type aldéhyde tels que le formaldéhyde, le glutaraldéhyde, des composés de type cétone tels que le diacétyle ou la cyclopentanedione, des
15 composés à halogène réactif tels que la bis(2-chloroéthylurée), la 2-hydroxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine, et les composés décrits aux brevets US 3.288.775, 2.732.303, 3.125.449, et 1.167.207, des composés à groupe oléfinique réactif tels que la divinyl sulfone, la 5-acétyl-1,3-di-
20 acryloylhexahydro-1,3,5-triazine, et les composés décrits aux brevets US 3.635.718, 3.232.763, et anglais 994.869, les composés N-méthylol tels que le N-hydroxyméthylphthalimide et les composés décrits aux brevets US 2.732.316 et 2.586.168, les isocyanates décrits au brevet US 3.103.437, les aziridines décrites aux brevets US 3.017.280 et 2.983.611, les dérivés d'acides décrits aux brevets US 2.725.294 et 2.725.295, les carbodiimides
25 décrits au brevet US 3.100.704, les composés époxy décrits au brevet US 3.091.537, les isoxazoles décrits aux brevets US 3.321.313 et 3.543.292, les halogénocarboxyaldéhydes comme l'acide mucochlorique, les dérivés du dioxanne tels que le dihydroxydioxanne, le dichlorodioxanne, etc., ou des agents durcisseurs inorganiques tels que l'alun de chrome ou le sulfate de
30 zirconium, etc.

On peut également utiliser des précurseurs de durcisseurs, et par exemple des produits d'addition d'un bisulfite de métal alcalin et d'un aldéhyde, des dérivés méthylol de l'hydantoine, des nitroalcools aliphatiques primaires, etc.

Le matériau photosensible suivant l'invention peut être soumis aux traitements conventionnels après exposition tels que le développement chromogène, le blanchiment, et le fixage. Ces traitements peuvent être combinés le cas échéant en utilisant un agent susceptible d'exercer les effets voulus à des étapes distinctes. Par exemple, on peut utiliser un seul bain de blanchiment-fixage combinant les deux traitements de blanchiment et de fixage.

En fonction des conditions, on peut prévoir des étapes additionnelles telles qu'un prédurcissement, une neutralisation, un développement primaire (développement en noir et blanc), stabilisation de l'image, lavage à l'eau, etc. La température de traitement est choisie en fonction du matériau photographique et de la composition du traitement, et est généralement supérieure à 18°C. La température la plus souvent utilisée est de l'ordre de 20 à 60°C et elle peut varier d'une étape à l'autre au cours du traitement.

Le révélateur chromogène est une solution aqueuse alcaline de pH supérieur à 8, et de préférence compris entre 9 et 12, contenant un développeur chromogène dont le produit d'oxydation peut réagir avec un coupleur pour former un colorant.

Des développeurs appropriés sont par exemple la 4-amino-N,N-diéthylaniline, la 3-méthyl-4-amino-N,N-diéthylaniline, la 4-amino-N-éthyl-N-β-hydroxyéthylaniline, la 3-méthyl-4-amino-N-éthyl-N-β-hydroxyéthylaniline, la 4-amino-3-méthyl-N-éthyl-N-β-méthanesulfamidoéthylaniline, la 4-amino-N,N-diméthylaniline, la 4-amino-3-méthoxy-N,N-diéthylaniline, la 4-amino-3-méthyl-N-éthyl-N-β-méthoxyéthylaniline, la 4-amino-3-méthoxy-N-éthyl-N-β-méthoxyéthylaniline, la 4-amino-3-β-méthanesulfamidoéthyl-N,N-diéthylaniline, ainsi que leurs sels tels que les sulfates, chlorhydrates, sulfites, p-toluènesulfonates, etc. D'autres développeurs chromogènes utilisables sont décrits dans les brevets US 2.592.364, 2.193.015, dans la demande de brevet japonais publiée 64933/73, et dans L.F.A.Mason "Photographic Processing Chemistry" p.226-229, Focal Press Londres (1966).

Chacun des composés ci-dessus peut être utilisé en association avec des

dérivés de la 3-pyrazolidone. De plus, de nombreux additifs connus dans la technique peuvent être incorporés dans le révélateur chromogène.

Le matériau photographique suivant l'invention est soumis à un blanchiment après développement chromogène. Cette étape peut être combinée avec celle
5 du fixage et la solution contient alors un fixateur en plus de l'agent de blanchiment.

L'agent de blanchiment peut être un ferricyanure, un bichromate, un sel hydrosoluble de cobalt (III), un sel hydrosoluble de cuivre (II), un sel hydrosoluble de quinone, un nitrosophénol, un dérivé métallique polyvalent
10 à base de fer (III), cobalt (III), ou cuivre (II), et notamment des complexes de tels métaux avec des acides organiques tels que les acides éthylènediaminetétracétique, nitrilotriacétique, imidoacétique, N-hydroxy-éthyléthylènediaminetriacétique, et d'autres acides aminopolycarboxyliques, les acides malonique, tartrique, maléique, diglycolique, dithio-
15 glycolique, et 2,6-dipicrique et son sel complexe de cuivre, des peracides tels qu'un alkylperacide, un persulfate, un permanganate, le peroxyde d'hydrogène, etc., des hypochlorites, etc.

D'autres additifs peuvent encore être ajoutés au bain de blanchiment et par exemple un accélérateur de blanchiment comme décrit aux brevets US
20 3.042.520 et 3.241.966, et dans les publications de brevets japonais 8506/70 et 8836/70.

On a constaté que les coupleurs suivant l'invention peuvent même être utilisés dans les matériaux photographiques à l'halogénure d'argent à faible teneur en argent où la quantité d'halogénure dans l'émulsion est de
25 quelques dizaines à plusieurs centaines de fois inférieure à la quantité utilisée dans les matériaux ordinaires. En utilisant un tel matériau photosensible, on obtient des images colorées de densité suffisamment élevée grâce à un procédé d'intensification de la couleur au moyen d'un peroxyde ou d'un complexe de cobalt, comme décrit par exemple aux brevets
30 allemands 2.357.694, 2.044.833, 2.056.359, 2.056.360, 2.226.770, US 3.674.490, et 3.761.265, et dans les demandes de brevets japonais publiées 9728/73 et 9729/73.

Les exemples ci-après illustrent l'invention plus en détail sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1

A un mélange de 10ml de phtalate de di-n-butyle et 20ml d'acétate d'éthyle, on ajoute 10g du coupleur 2, c'est-à-dire le 1-hydroxy-
5 -4-(β -hydroxy(γ -éthylsulfinyl)propyloxy)-N-n-hexadécyl-2-naphtamide, et on dissout en chauffant à 50°C. La solution obtenue est ajoutée à 100ml d'une solution aqueuse contenant 10g de gélatine et 0,5g de p-dodécylbenzène-sulfonate de sodium, puis on soumet à une agitation mécanique vigoureuse pendant 20mn au moyen d'un agitateur à grande vitesse pour obtenir une
10 fine émulsion et disperser le coupleur dans le solvant. L'émulsion obtenue est dénommée "dispersion en émulsion I".

On ajoute 63,2g de la dispersion en émulsion I à 100g d'une émulsion photographique contenant 0,03 mole de chlorobromure d'argent (AgBr: 50 moles%), et 8g de gélatine, puis on ajoute 12ml d'une solution aqueuse à
15 2% de sel de sodium de 2-hydroxy-4,6-dichloro-s-triazine comme durcisseur. Le pH est ajusté à 6,5 et l'émulsion ainsi obtenue est enduite sur un support en triacétate de cellulose à raison de $8,5 \times 10^{-3}$ mole d'argent par m² pour préparer le matériau photosensible dénommé "échantillon I". La teneur en coupleur dans l'échantillon I est $2,16 \times 10^{-3}$ mole/m². Ensuite, on
20 procède comme indiqué ci-dessus pour la dispersion en émulsion I mais on utilise 10g de chacun des coupleurs 3 et 5 et on prépare ainsi les dispersions en émulsion II et III. On prépare des matériaux photosensibles comme l'échantillon I en utilisant la même émulsion photographique mais en ajoutant 64,9g de la dispersion en émulsion II et 66,5g de la dispersion en
25 émulsion III pour préparer les échantillons II et III respectivement.

Comme échantillons comparatifs on prépare des matériaux photosensibles comme l'échantillon I, mais en utilisant 10g de 1-hydroxy-4-propyloxy-N-n-hexadécyl-2-naphtamide (coupleur a) et 10g de 1-hydroxy-4-butoxy-N-n-hexadécyl-2-naphtamide (coupleur b), et on ajoute respectivement
30 52,9g et 54,1g de dispersion en émulsion. Les échantillons comparatifs ainsi préparés sont les échantillons A et B.

Les teneurs en coupleur dans les échantillons II, III, A, et B, sont respectivement: $2,15 \times 10^{-3}$ mole/m², $2,14 \times 10^{-3}$ mole/m², $2,15 \times 10^{-3}$ mole/m², et $2,13 \times 10^{-3}$ mole/m².

5 Ces matériaux photosensibles sont soumis à une exposition sensitométrique puis traités comme indiqué ci-dessous.

	Température(°C)	Durée (mn)
1. Développement chromogène	24	8
2. Lavage à l'eau	"	1
3. Premier fixage	"	4
4. Lavage à l'eau	"	3
10 5. Blanchiment	"	3
6. Lavage à l'eau	"	3
7. Second fixage	"	4
8. Lavage à l'eau	"	10

15 La composition du révélateur chromogène utilisé dans le développement est la suivante:

Révélateur chromogène

	Sulfite de sodium anhydre	3,0 g
	Chlorhydrate de 4-amino-3-méthyl-N,N-diéthylaniline	2,5 g
	Carbonate de sodium monohydrate	47,0 g
20	Bromure de potassium	2,0 g
	Eau pour compléter à 1000ml	

Les compositions des solutions de fixage et de blanchiment sont indiquées ci-dessous:

Solution de fixage (1er et 2ème fixages)

25	Thiosulfate de sodium	150 g
	Sulfite de sodium	15 g
	Acide acétique glacial (sol.aq.28%)	48 ml
	Acide borique	7,5g
	Eau pour compléter à 1000ml	

Solution de blanchiment

	Bromure de potassium	20 g
	Ferricyanure de potassium	100 g
	Acide acétique glacial	40 g
5	Eau pour compléter à 1000ml.	

Après les traitements ci-dessus, on mesure les densités optiques des échantillons I, II, III, A et B, en lumière rouge, et on obtient les résultats indiqués au tableau 1 ci-dessous.

TABLEAU 1

	<u>Echant.</u>	<u>Coupleur</u>	<u>Quantité</u>	<u>Voile</u>	<u>Sensib.*</u>	<u>Gamma</u>	<u>Densité max.</u>
10	I	2	2,16	0,05	100	3,35	3,47
	II	3	2,15	0,05	123	3,73	3,70
	III	5	2,14	0,06	140	3,95	3,87
	A	a	2,15	0,05	72	1,80	2,40
	B	b	2,13	0,04	65	1,67	2,25
			$\times 10^{-3}$				

- 15 *il s'agit de la valeur relative correspondant à l'inverse de l'exposition nécessaire pour obtenir une densité de voile +0,1.

Séparément, les échantillons I, II, III, A, et B sont traités en faisant varier la durée du développement chromogène et on mesure les densités maximales en lumière rouge. Les résultats sont indiqués au tableau 2 ci-dessous.

20

TABLEAU 2

		<u>Durée du développement (mn)</u>		
<u>Echantillon</u>	<u>Coupleur</u>	<u>4</u>	<u>8</u>	<u>15</u>
I	2 (invention)	3,39	3,47	3,50
II	3 (invention)	3,64	3,70	3,72
25 III	5 (invention)	3,83	3,87	3,87
A	a (comparaison)	2,12	2,40	2,62
B	b (comparaison)	1,94	2,25	2,40

Ces résultats montrent qu'en comparaison avec le coupleur a où le site actif est substitué par un groupe propyloxy et le coupleur b où le site actif est substitué par un groupe butoxy, les coupleurs conformes à la présente invention procurent une sensibilité élevée, une bonne gradation, et une bonne densité, et ils donnent lieu à une formation de la couleur satisfaisante en une durée courte, de telle sorte que le temps de traitement peut être réduit.

Afin de montrer plus clairement l'amélioration de la réactivité au couplage, on a effectué les expérimentations décrites ci-dessous:

10 Des échantillons obtenus de la même manière que l'échantillon I, mais en préparant des mélanges des coupleurs 2, 3, et 5 suivant l'invention et des coupleurs a et b de comparaison, avec un coupleur formateur de jaune c, le α -(4-méthoxybenzoyl)-2-chloro-5-(α -(2',4'-di-t-amylphenoxy)butyramido)acétanilide, en un rapport molaire de 1/2, sont soumis à l'action de la 4-amino-3-méthyl-N,N-diéthylaniline comme développateur chromogène, afin de former concurremment une couleur. La constante de vitesse de couplage de la réaction de couplage des coupleurs de l'invention par rapport au coupleur c formateur de jaune, est calculée à partir du rapport de la quantité de colorant jaune à la quantité de colorant cyan formée.

20 La réactivité de couplage du coupleur peut être représentée par la valeur relative obtenue en ajoutant la combinaison de deux coupleurs M et N procurant des couleurs distinctes l'une de l'autre, et en mesurant les quantités de chacun des colorants obtenues en développant l'émulsion.

25 En supposant que le coupleur M procure une densité maximale $(DM)_{\max}$ et une densité médiane DM, et que le coupleur N procure une densité maximale $(DN)_{\max}$ et une densité médiane DN, le rapport de réactivité des deux coupleurs, RM/RN, peut s'exprimer par l'équation suivante:

$$\frac{RM}{RN} = \frac{\log(1 - \frac{DM}{(DM)_{\max}})}{\log(1 - \frac{DN}{(DN)_{\max}})}$$

En d'autres termes, le rapport RM/RN peut être déterminé à partir de la

penne de la droite obtenue en reportant plusieurs valeurs de DM et DN résultant de l'exposition de l'émulsion contenant le mélange de coupleurs et de son développement, suivant deux axes proportionnels à:

$$\log\left(1 - \frac{D}{D_{\max}}\right)$$

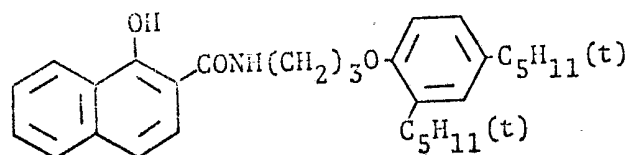
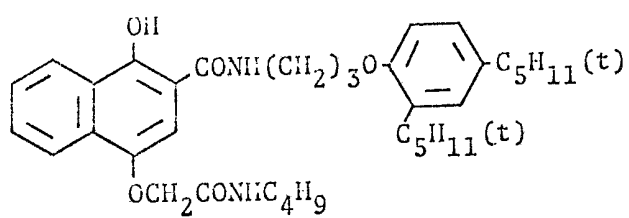
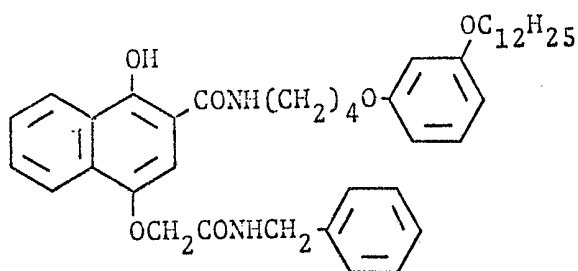
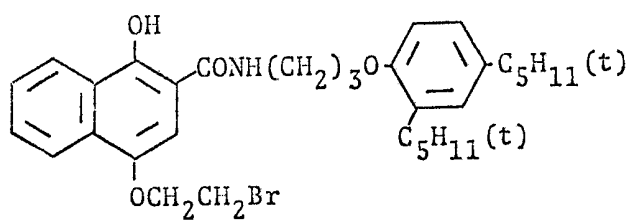
- 5 On a constaté que la constante réactionnelle pour les coupleurs de l'invention 2, 3, et 5 est respectivement 2,9, 3,5, et 3,9 tandis que celle du coupleur a portant un groupe propyloxy sur le site actif est 0,9 et celle du coupleur b portant un groupe butoxy est 0,8. Ceci montre clairement que les coupleurs conformes à la présente invention possèdent
- 10 une réactivité améliorée et constituent des coupleurs très efficaces.

EXEMPLE 2

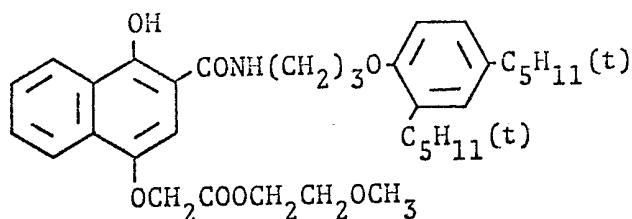
- On ajoute 10g du coupleur 15, le 1-hydroxy-4-(β,γ -di(hydroxyéthyl-sulfinyl)propyloxy)-N-(γ -(2,4-di-t-amylphenoxy)propyl)-2-naphtamide, à un mélange de 10ml de phosphate de tricrésyle, 20ml d'acétate d'éthyle, et 0,5g de di(2-éthylhexyl)- α -sulfosuccinate de sodium; on chauffe à 50°C
- 15 pour dissoudre, et on ajoute le mélange à 100ml d'une solution aqueuse contenant 10g de gélatine, puis on émulsifie finement et on disperse au moyen d'un homogénéiseur pour obtenir une dispersion en émulsion dénommée "dispersion en émulsion IV".

- On ajoute 49,9g de la dispersion en émulsion IV à 100g d'une émulsion au bromoiodure d'argent (teneur en gélatine: 6g) contenant 7 moles% de iodure et $3,5 \times 10^{-2}$ mole d'argent. On ajoute au mélange réactionnel 5ml d'une solution de méthanol à 2% de 6-méthyl-4-hydroxy-1,3,3a,7-tétrazaindène, et 6,5ml d'une solution aqueuse à 2% de sel de sodium de la 2-hydroxy-4,6-dichloro-s-triazine comme durcisseur; enfin on ajuste le pH à 6,5. Le
- 20 mélange résultant est enduit sur un support en triacétate de cellulose en une quantité de $2,06 \times 10^{-3}$ mole/m² pour obtenir l'échantillon IV.

- On prépare ensuite les dispersions en émulsion V, D, E, F, G, et H contenant respectivement les coupleurs 12, d, e, f, g, et h de la même façon que la dispersion en émulsion IV. La formule des coupleurs d à h est
- 30 indiquée ci-après:

(d)(e)(f)(g)

(h)



On prépare ensuite les échantillons V, D, E, F, G, et H contenant respectivement 51,8g de dispersion en émulsion V, et 100g de la même émulsion au bromiodure d'argent que l'échantillon IV, 32,4g de dispersion en émulsion D, et 200g de la même émulsion au bromiodure d'argent que l'échantillon IV, 41,3g de dispersion en émulsion E et 100g de la même émulsion au bromiodure d'argent que l'échantillon IV, 50,0g de dispersion en émulsion F, et 100g de la même émulsion au bromiodure d'argent que l'échantillon IV, 41,9g de dispersion en émulsion G, et 100g de la même émulsion au bromiodure d'argent que l'échantillon IV, et 41,8g de dispersion en émulsion H, et 100g de la même émulsion au bromiodure d'argent que l'échantillon IV.

Les teneurs en coupleur dans chacun de ces six échantillons sont indiquées au tableau 3 ci-après.

Les sept échantillons sont soumis à une exposition sensitométrique, puis traités comme indiqué ci-après:

Traitement	Température(°C)	Durée
1. Développement chromogène	38	3mn 15s
2. Blanchiment	"	6mn 30s.
3. Lavage à l'eau	"	2mn
4. Fixage	"	4mn
5. Lavage	"	4mn
6. Stabilisation	"	1mn

Les compositions des solutions de traitement sont indiquées ci-après:

Révélateur chromogène

	Monosulfate de 4-amino-N-éthyl-N-(β -méthanesulfonamido-éthyl)aniline	5	g
5	Sulfite de sodium	5	
	Sulfate d'hydroxylamine	2	
	Carbonate de potassium	30	
	Hydrogénocarbonate de potassium	1,2g	
	Bromure de potassium	1,2g	
10	Chlorure de sodium	0,2g	
	Nitrilotriacétate trisodique	1,2g	
	Eau pour compléter à 1000ml		
	pH ajusté à 10,1		

Solution de blanchiment

15	Ethylènediaminetétracétate de fer (III) et d'ammonium	100	g
	Ethylènediaminetétracétate disodique	10	g
	Bromure de potassium	150	g
	Acide acétique glacial	10	g
20	Ammoniaque aqueuse pour ajuster le pH à 6,0		
	Eau pour compléter à	1000	ml

Solution de fixage

	Thiosulfate d'ammonium	150	g
25	Sulfite de sodium	10	g
	Hydrogénosulfite de sodium	2,5	g
	pH ajusté à 6,0		
	Eau pour compléter à	1000	ml

Bain de stabilisation

30	Formaldéhyde (sol. aq. 37%)	5	ml
	Fuji Drivel	3	ml
	Eau pour compléter à	1000	ml

Après les traitements indiqués ci-dessus, on mesure la densité optique des échantillons IV, V, D, E, F, G et H en lumière rouge. Les résultats sont regroupés au tableau 3 ci-après.

TABLEAU 3

	<u>Echant.</u>	<u>Coupleur</u>	<u>Quantité</u>	<u>voile</u>	<u>sensib.*</u>	<u>Gamma</u>	<u>Densité max.</u>
5	IV	15 (inv)	2,06	0,06	97	2,80	3,37
	V	12 (inv)	2,05	0,06	100	2,82	3,40
	D	d (comp)	2,05	0,06	63	1,55	2,35
	E	e (comp)	2,05	0,06	66	1,81	2,45
10	F	f (comp)	2,06	0,07	73	1,93	2,42
	G	g (comp)	2,07	0,06	69	1,85	2,31
	H	h (comp)	2,04	0,06	81	2,12	2,65
			$\times 10^{-3}$				
			mole/m ²				

*Il s'agit de la sensibilité relative correspondant à l'inverse de l'exposition nécessaire pour obtenir une densité de voile+0,1.

- 15 Les résultats du tableau 3 ci-dessus montrent que les coupleurs cyan possédant un groupe libérable au couplage représenté par la formule générale (I) conforme à la présente invention, présentent des propriétés supérieures à celles des coupleurs connus de comparaison, en ce qui concerne la sensibilité, le gamma, et la densité maximale.

EXEMPLE 3

- 20 On mélange 45,0 g du coupleur 29, le 2-chloro-3-méthyl-4-(β -hydroxy- γ -(β' -hydroxyéthylsulfinyl)propyloxy)-6-(α -(2,4-di-t-amylphenoxy)butyramido)phénol, 40ml de phtalate de di-n-butyle, 80ml d'acétate d'éthyle, et 2,0 g de di(2-éthylhexyl)- α -sulfo succinate de sodium, et on chauffe à 50°C pour provoquer la dissolution. La solution ainsi obtenue est ajoutée à
- 25 400ml d'une solution aqueuse contenant 40g de gélatine, puis on émulsifie finement et on disperse en utilisant un homogénéiseur.

L'émulsion que l'on utilise est une émulsion au chlorobromure d'argent sensible au rouge contenant 50 moles % de bromure, 0,3 mole d'argent, et 70g de gélatine, puis on y ajoute 50ml d'une solution de méthanol à 1% de 6-méthyl-4-hydroxy-1,3,3a,7-tétrazaindène.

- 5 On ajoute à cette émulsion toute la dispersion en émulsion préparée comme indiqué précédemment ainsi que 30ml d'une solution d'acétone à 3% de tri-éthylènegphosphamide comme durcisseur. Ensuite le pH est ajusté à 6,5 pour obtenir une émulsion à l'halogénure d'argent sensible au rouge.

- 10 Sur un support en papier baryté traité sur ses deux faces par une résine de polyéthylène, on enduit comme première couche une émulsion à l'halogénure d'argent sensible au bleu contenant de l' α -(5,5-diméthyl-2,4-dioxoxazolidin-3-yl)- α -pivaloyl-2-chloro-5-(α -(2',4'-di-t-amylphenoxy)-butyramido)anilide en une épaisseur à sec de 4,0 , comme seconde couche, une couche de gélatine d'épaisseur à sec égale à 1,0 , et comme troisième
- 15 couche une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensible au vert contenant de la 1-(2,4,6-trichlorophényl)-3-((2-chloro-5-n-tétradécanamido)anilino)-5-pyrazolone en une épaisseur à sec de 2,5 μ .

- La quatrième couche est une solution de gélatine contenant du 2-(2'-benzotriazolyl)-4,6-dibutylphénol comme absorbant les rayons UV, en une épaisseur à sec de 2,5 μ . Comme cinquième couche, on enduit l'émulsion à
- 20 l'halogénure d'argent sensible au rouge décrite précédemment, en une épaisseur à sec de 3,5 μ . Enfin, on applique une couche superficielle constituée d'une solution de gélatine en une épaisseur à sec de 0,5 μ , et on obtient ainsi un papier photographique couleur.

- 25 On fait apparaître une image couleur négative sur ce papier que l'on soumet ensuite aux traitements ci-dessous:

Traitements	Température (°C)	Durée
1. Développement chromogène	33	3mn30s.
2. Blanchiment-fixage	33	1mn30s.
3. Lavage à l'eau	25-30	2mn30s.

Chacune des solutions de traitement utilisées a la composition indiquée ci-après.

Révélateur chromogène

	Alcool benzylique	15	ml
5	Diéthylène glycol	8	ml
	EDTA	5	g
	Sulfite de sodium	2	g
	Carbonate de potassium anhydre	30	g
	Sulfate d'hydroxylamine	3	g
10	Bromure de potassium	0,6	g
	Sesquisulfate de 4-amino-N-éthyl-(β méthane-sulfonamidoéthyl)-m-toluidine (monohydrate)	5	g
	pH ajusté à 10,20		
	Eau pour compléter à	1000	ml
15	<u>Solution de blanchiment-fixage</u>		
	EDTA	2	g
	Ethylènediaminetétracétate ferrique	40	g
	Sulfite de sodium	5	g
	Thiosulfate d'ammonium	70	g
20	Eau pour compléter à	1000	ml

Le tirage coloré ainsi obtenu présente une excellente reproduction des couleurs qui sont parfaitement distinctes. L'image de colorant cyan présente un maximum d'absorption à 673m μ .

Quand on irradie ce tirage coloré pendant 20 jours sous 30000lux, en utilisant une lampe fluorescente blanche, on observe une diminution de la densité de 0,03 dans la zone où la densité initiale en réflexion de l'image de colorant cyan était 1,0. Quand on le laisse pendant 10 jours à température élevée (60°C) et sous forte humidité relative (75%), on observe une réduction de densité de 0,05 dans la zone où la densité initiale était 1,0. On peut donc en conclure que la stabilité de l'image colorée est excellente.

Par ailleurs, quand on laisse pendant 3 jours un échantillon enduit inexacté à 40°C et 80% d'humidité relative, et un deuxième échantillon à 25°C et 60% d'humidité relative, si on expose ensuite les deux échantillons et on les soumet aux traitements ci-dessus, on constate que les caractéristiques photographiques telles que la densité maximale, le voile, et le gamma, ne sont pas modifiées malgré les conditions très défavorables auxquelles ces échantillons ont été soumis. Ceci prouve que le matériau photosensible conforme à l'invention possède une excellente stabilité.

EXEMPLE 4

On mélange 10g du coupleur 35, le N-n-hexadécyl-N-cyanoéthyl-1-hydroxy-4-(β,γ -diéthylsulfinylpropyloxy)-2-naphtamide, 10ml de phosphate de tri-n-hexyle et 20ml d'acétate d'éthyle, et on chauffe à 50°C pour provoquer la dissolution; la solution ainsi obtenue est ajoutée à 100ml d'une solution aqueuse contenant 0,5g de p-dodécylbenzènesulfonate de sodium, et 10g de gélatine; on agite vigoureusement pour émulsifier et disperser le coupleur dans le solvant.

Toute la dispersion en émulsion est ajoutée à 186g d'une émulsion au bromiodure d'argent inversible contenant $8,37 \times 10^{-2}$ mole d'argent, 13,0g de gélatine et 3 moles % de iodure, et on ajoute 12ml d'une solution aqueuse à 4% de sel de sodium de la 2-hydroxy-4,6-dichloro-s-triazine comme durcisseur. Le pH est ajusté à 7,0 et l'émulsion ainsi obtenue est enduite sur un support en téréphtalate de polyéthylène, la quantité d'argent enduite étant 0,88g/m².

Cet échantillon est soumis à une exposition sensitométrique puis aux traitements ci-dessous:

25	Traitements	Température(°C)	Durée(mn)
	1. Premier développement	38	3
	2. Lavage à l'eau	"	1
	3. Inversion	"	2
	4. Développement chromogène	"	6
30	5. Arrêt	"	2
	6. Blanchiment	"	6

7. Fixage	"	4
8. Lavage à l'eau	"	4
9. Stabilisation	"	1
10. Séchage		

- 5 Les compositions des solutions de traitement utilisées sont indiquées ci-après.

Premier révélateur

	Eau	800	ml
	Tétrapolyphosphate de sodium	2,0	g
10	Bisulfite de sodium	8,0	g
	Sulfite de sodium	37,0	g
	1-phényl-3-pyrazolidone	0,35	g
	Hydroquinone	5,5	g
	Carbonate de sodium monohydrate	28,0	g
15	Bromure de potassium	1,5	g
	Iodure de potassium	13,0	mg
	Thiocyanate de sodium	1,4	g
	Eau pour compléter à	1	l

Solution d'inversion

20	Eau	800	ml
	Acide nitrilo-N,N,N-triméthylène phosphonique sel hexasodique	3,0	g
	Chlorure stanneux (dihydrate)	1,0	g
	Hydroxyde de sodium	8,0	g
25	Acide acétique glacial	15,0	ml
	Eau pour compléter à	1	ml

<u>Révélateur chromogène</u>			
	Eau	800	ml
	Tétrapolyphosphate de sodium	2,0	g
	Alcool benzylique	5,0	ml
5	Sulfite de sodium	7,5	g
	Phosphate trisodique (dodécahydrate)	36,0	g
	Bromure de potassium	1,0	g
	Iodure de potassium	90,0	mg
	Hydroxyde de sodium	3,0	g
10	Acide citrazinique	1,5	g
	Sesquisulfate de 4-amino-3-méthyl-N-éthyl-N-(β -hydroxy-éthyl)aniline (monohydrate)	11,0	g
	Ethylènediamine	3,0	g
	Eau pour compléter à	1,0	l
15	<u>Solution d'arrêt</u>		
	Eau	800	ml
	Acide acétique glacial	5,0	ml
	Hydroxyde de sodium	3,0	g
	Diméthylaminoéthaneisothiourée dichlorhydrate	1,0	g
20	Eau pour compléter à	1,0	l
<u>Solution de blanchiment</u>			
	Eau	800	ml
	Ethylènediaminetétracétate de sodium (dihydrate)	2,0	g
25	Ethylènediaminetétracétate d'ammonium et de fer(III) dihydrate	120,0	g
	Bromure de potassium	100,0	g
	Eau pour compléter à	1,0	l
<u>Solution de fixage</u>			
30	Eau	800	ml
	Thiosulfate d'ammonium	80,0	g
	Sulfite de sodium	5,0	g
	Bisulfite de sodium	5,0	g
	Eau pour compléter à	1,0	l

Bain de stabilisation

	Eau	800	ml
	Formaldéhyde (sol.aq.37%)	5,0	ml
	Fuji Drivel	5,0	ml
5	Eau pour compléter à	1,0	l

L'image colorée inversible ainsi obtenue présente un maximum d'absorption à 687m μ , et fait apparaître une bonne formation de la couleur.

Par ailleurs, le même échantillon est abandonné pendant 3 jours à 40°C dans une humidité relative de 75%, puis il est exposé sensitométriquement et traité comme indiqué ci-dessus afin d'établir une comparaison. On n'observe aucune modification des caractéristiques photographiques telles que le gamma, le voile, la densité maximale, la sensibilité, etc., ce qui montre que le coupleur suivant l'invention présente une excellente stabilité.

EXEMPLE 5

15 On enduit sur un film une émulsion au bromiodure d'argent contenant 4 moles % de iodure, en une épaisseur de 4,0 μ , la quantité d'argent enduite étant 120 g/cm²; on effectue une exposition sensitométrique et on développe à 27°C pendant 4mn dans le révélateur ci-dessous. Les traitements suivants, c'est-à-dire lavage, blanchiment, lavage, fixage, et lavage, 20 sont effectués comme dans l'exemple 1 pour l'obtention de l'image cyan.

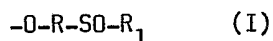
Révélateur chromogène

	Sulfite de sodium	5	g
	Chlorhydrate de 4-amino-3-méthyl-N,N-diéthylaniline	0,6	g
	Carbonate de sodium (monohydrate)	15	g
25	Bromure de potassium	0,5	g
	Iodure de potassium (sol. aq. 0,1%)	5	ml
	2-acétamido-6-chloro-4-(β -hydroxy-(γ carboxyméthyl-sulfinyl)propyloxy)-5-méthylphénol (coupleur 31)	1,3	g
	Méthanol	20	ml
30	Hydroxyde de sodium	2	g
	Eau pour compléter à	1000	ml

L'image de couleur cyan obtenue est parfaitement distincte et présente un maximum d'absorption à 672m μ .

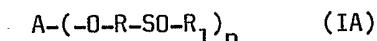
REVENDICATIONS

1. Matériau photosensible pour photographie en couleurs comportant un support enduit d'au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent, caractérisé en ce qu'il contient un coupleur incolore formateur de cyan comportant en position de couplage, un groupe séparable au couplage
5 représenté par la formule générale I:



dans laquelle R représente un groupe alkylène ou alcénylène, substitué, linéaire ou ramifié; R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, substitué le cas échéant, un groupe alcényle linéaire ou ramifié, un
10 groupe aralkyle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle, ou un groupe hétérocyclique; R et R_1 peuvent être rattachés l'un à l'autre directement ou par l'intermédiaire d'un groupe de liaison pour former un cycle.

2. Matériau photosensible selon la revendication 1, caractérisé en ce
15 que le coupleur cyan est représenté par la formule générale IA:



dans laquelle R et R_1 conservent la définition indiquée dans la revendication 1; A représente un reste de coupleur formateur de cyan contenant un noyau phénolique ou naphtholique; n est un entier positif.

- 20 3. Matériau photosensible selon la revendication 2, caractérisé en ce que R est un groupe alkylène substitué de 1 à 18 atomes de carbone, ou un groupe alcénylène substitué de 2 à 18 atomes de carbone.

4. Matériau photosensible selon la revendication 3, caractérisé en ce que le substituant fixé sur le groupe alkylène ou sur le groupe alcénylène
25 est un atome d'halogène ou un groupe aryle, nitro, hydroxy, cyano, sulfo, alcoxy, aryloxy, acyloxy, acylamino, sulfonamido, sulfamyle, carboxy, carbamyle, alcoxycarbonyle, acyle, sulfonyle, hétérocyclique, amino, ou sulfinyle de formule $-SOR_1$, R_1 étant défini comme dans la revendication 1.

5. Matériau photosensible selon la revendication 2, caractérisé en ce

que R_1 est un groupe alkyle de 1 à 18 atomes de carbone, alcényle de 2 à 18 atomes de carbone, aralkyle de 7 à 18 atomes de carbone, aralcényle de 8 à 18 atomes de carbone, cycloalkyle, aryle de 6 à 12 atomes de carbone, ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons.

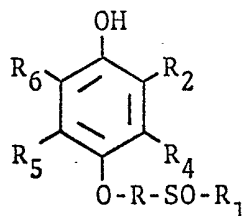
5 6. Matériau photosensible selon la revendication 5, caractérisé en ce que les groupes alkyle, alcényle, aralkyle, aralcényle, cycloalkyle, aryle, et hétérocyclique représentés par R_1 sont substitués par un atome d'halogène ou par un groupe cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, acyloxy, acylamino, sulfonamido, sulfamyle, sulfonyle, carboxy, sulfo, nitro, 10 alkylthio, arylthio, carbamyle, alcoxycarbonyle, sulfinyle, ou hétérocyclique.

15 7. Matériau photosensible selon la revendication 2, caractérisé en ce que R est un groupe alkylène linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone, substitué par un groupe alkylsulfinyle de formule $-SOR_{11}$, R_{11} ayant la même définition que R_1 , ou un groupe hydroxy.

8. Matériau photosensible selon la revendication 2, caractérisé en ce que le groupe $-SOR_1$ est en position α -, β - ou γ - par rapport au groupe alcoxy $-OR$.

20 9. Matériau photosensible selon la revendication 2, caractérisé en ce que n est égal à 1 ou 2.

10. Matériau photosensible selon la revendication 1, caractérisé en ce que le coupleur est représenté par la formule générale IIA:



(IIA)

25 dans laquelle R et R_1 conservent la définition indiquée dans la revendication 1, R_2 représente un atome d'hydrogène, ou un groupe aliphatique de 1 à 30 atomes de carbone, un groupe alcoxy de 1 à 30 atomes de carbone, un groupe aryloxy, ou un groupe représenté par l'une des formules III à VIII:



dans lesquelles B et B', identiques ou différents, substitués le cas échéant, représentent un groupe aliphatique de 1 à 32 atomes de carbone, ou un groupe aryle, D et D' représentent le même groupe que B, ou un groupe -OB, -NHB, ou -NB₂; R₄, R₅ et R₆ représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle, aryle, alcoxy, alkylthio, hétérocyclique, amino, carbonamido, sulfonamido, sulfamyle ou carbamyle.

11. Matériau photosensible selon la revendication 1, caractérisé en ce que le coupleur est représenté par la formule générale IIB:



dans laquelle R et R₁ conservent la définition indiquée dans la revendication 1; R₃ représente un atome d'hydrogène, un groupe aliphatique de 1 à

30 atomes de carbone, ou un groupe représenté par l'une des formules VII et VIII:



dans lesquelles B et B', identiques ou différents, substitués le cas échéant, représentent un groupe aliphatique de 1 à 32 atomes de carbone, ou un groupe aryle; R₄, R₅, R₆, R₇, et R₈ représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe alkyle, aryle, alcoxy, alkylthio, hétérocyclique, amino, carbonamido, sulfonamido, sulfamyle, ou carbamyle; W représente les atomes non métalliques nécessaires pour compléter un carbocycle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons.

10 12. Matériau photosensible selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le groupe aliphatique ou le groupe aryle représenté par B et B' est substitué par un atome d'halogène ou par un groupe nitro, cyano, hydroxy, carboxy, amino, alkyle, aryle, alcoxy-carbonyle, acyloxy-carbonyle, amido, imido, carbamyle, sulfamyle, alcoxy ou
15 aryloxy.

13. Matériau photosensible selon l'une quelconque des revendications 10 et 11, caractérisé en ce que le coupleur est résistant à la diffusion et comporte un groupe ballast hydrophobe de 8 à 30 atomes de carbone comme l'un des substituants R₁ à R₈.

20 14. Matériau photosensible selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 10, 11, et 16, caractérisé en ce que le coupleur est incorporé dans une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent.

15. Matériau photosensible selon la revendication 14, caractérisé en ce que la couche d'émulsion est une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent
25 sensible au rouge.

16. Matériau photosensible selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il comporte en outre au moins une couche d'émulsion à l'halogénure

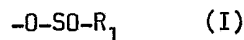
d'argent sensible au bleu contenant un coupleur formateur de jaune, et au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensible au vert contenant un coupleur formateur de magenta.

17. Matériau photosensible selon la revendication 1, caractérisé en ce que le coupleur est présent à raison de 1 à 1500g environ par mole d'halogénure d'argent.

18. Matériau photosensible selon la revendication 1, caractérisé en ce que le coupleur est incorporé dans une couche contenant un dérivé p-substitué du phénol, ou dans une couche adjacente.

19. Matériau photosensible selon la revendication 11, caractérisé en ce que W représente les atomes nécessaires pour former un noyau benzénique.

20. Procédé de formation d'image colorée par développement d'un matériau photosensible comprenant un support enduit d'au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent, dans un révélateur contenant un développeur de type amine primaire aromatique, caractérisé en ce que le développement est effectué en présence d'un coupleur incolore formateur de cyan comportant en position de couplage, un groupe séparable au couplage, de formule générale I:



20 dans laquelle R est un groupe alkylène substitué, linéaire ou ramifié, ou un groupe alcényle substitué linéaire ou ramifié; R_1 représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié, substitué le cas échéant, un groupe alcényle linéaire ou ramifié, un groupe aralkyle linéaire ou ramifié, un groupe aralcényle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle, un groupe aryle, ou un groupe hétérocyclique; R et R_1 peuvent être reliés l'un à l'autre directement ou par l'intermédiaire d'un groupe de liaison pour former un cycle.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le coupleur est incorporé dans une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent.

22. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que le coupleur est incorporé dans le révélateur.