ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1009091A3

NUMERO DE DEPOT : 09600046

Classif. Internat. : G03C

Date de délivrance le : 05 Novembre 1996

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 18 Janvier 1996 à 15H10 à l 'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : AGFA-GEVAERT AG
Kaiser-Wilhelm-Allee, D-51373 LEVERKUSEN(REPUBLIQUE FEDERALE D'ALLEMAGNE)

représenté(e)(s) par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B 1200 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : MATERIAU A L'HALOGENURE D'ARGENT POUR PHOTOGRAPHIE EN COULEURS.

INVENTEUR(S) : Heinecke Jürgen, Neukirchener Strasse 22a, D-42799 Leichlingen (DE);Mäder Helmut, Theodor-Storm-Weg 1, D-51519 Odenthal (DE);Rockser Dieter, Neukirchener Strasse 20, D-42799 Leichlingen (DE);Schmidt Wolfgang, Gierather Wiese 26, D-51469 Bergisch Gladbach (DE)

PRIORITE(S) 24.01.95 DE DEA19502083

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 05 Novembre 1996
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L
Directeur

DESCRIPTION

MATERIAU A L'HALOGENURE D'ARGENT POUR PHOTOGRAPHIE EN COULEURS

L'invention concerne un matériau à l'halogénure d'argent pour photographie en couleurs comprenant un support réfléchissant et au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensible au bleu dont l'émulsion à l'halogénure d'argent est constituée à concurrence d'au moins 80 moles % de chlorure d'argent, qui se caractérise par une gradation plus raide et par une stabilité plus élevée à l'entreposage.

Un matériau à l'halogénure d'argent pour photographie en couleurs comprenant un support réfléchissant (papier couleurs) sur lequel on réalise les copies à l'aide du négatif, contient au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensible au bleu comprenant au moins un copulant formateur de jaune, au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensible au vert comprenant au moins un copulant formateur de magenta et au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensible au rouge comprenant au moins un copulant formateur de bleu-vert. Comme émulsions pour des papiers couleurs, on met en oeuvre de plus en plus des émulsions possédant une fraction très importante en chlorure d'argent, étant donné qu'on peut les développer de manière essentiellement plus rapide par comparaison avec les émulsions habituelles qui présentent des fractions prépondérantes en bromure d'argent.

Le procédé pour les matériaux habituels est réglé à un temps de développement de 195 secondes, le procédé de développement (procédé RA-4 de Eastman Kodak, respectivement le procédé AP-94 de Agfa-Gevaert) pour les émulsions à teneur élevée en chlorure est réglé à 45 secondes.

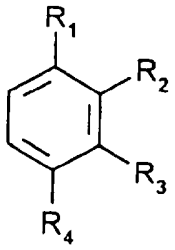
Toutefois, l'inconvénient lié aux émulsions à teneur élevée en chlorure réside dans le fait que les valeurs sensitométriques subissent une modification intense lors de l'entreposage. C'est ainsi que le voile augmente en particulier dans le domaine spectral bleu avec un aplatissement simultané de la gradation. De plus, la sensibilité augmente.

L'objet de l'invention était par conséquent de trouver des mesures pour éliminer ces inconvénients afin de pouvoir ainsi mieux utiliser les avantages liés aux émulsions au chlorure.

On a maintenant trouvé que cet objet peut être réalisé par l'addition d'agents de réduction organiques déterminés de formule (I) en combinaison avec des composés qui sont en mesure de réagir avec le produit d'oxydation du révélateur.

Des composés qui peuvent réagir avec le produit d'oxydation du révélateur sont de préférence des capteurs de la forme oxo et des copulants formateurs de blanc; par l'expression "copulants formateurs de blanc", on désigne des composés qui copulent avec le produit d'oxydation du révélateur pour donner un composé incolore et par l'expression "composé capteur de la forme oxo", on entend des composés qui réduisent le produit d'oxydation du révélateur.

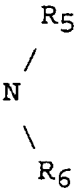
En conséquence, l'objet de l'invention concerne le matériau mentionné dans l'introduction caractérisé en ce qu'il contient, dans une couche non photosensible, un composé de formule (I)



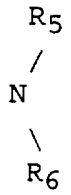
(I),

dans laquelle

R_1 représente OH ou NH_2,

R_2 représente OH,  ou H,

R_3 représente H ou un groupe alkyle,

R_4 représente OH ,  ou H,

R_5 représente H, un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe sulfoalkyle, un groupe carboxyalkyle ou un groupe sulfonamidoalkyle,

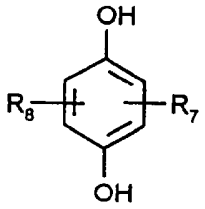
R_6 représente H ou un groupe alkyle,

et un des radicaux R_2 et R_4 ne représente pas un atome d'hydrogène,

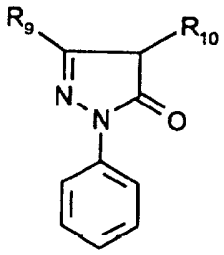
ainsi qu'un composé qui réagit avec le produit d'oxydation de révélateur.

Les radicaux alkyle non substitués et substitués dans la formule (I) contiennent de préférence de 1 à 5 atomes de carbone.

Des composés préférés qui peuvent réagir avec le produit d'oxydation du révélateur répondent aux formules (II) et (III)



(II)



(III)

dans lesquelles

R_7 représente un groupe alkyle ou un groupe carbalcoxy-alkyle,

R_8 représente un groupe alkyle ou un groupe carbalcoxy-alkyle,

R_9 représente un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe aralkyle ou un groupe R_{11}-CONH,

R_{10} représente un groupe alkyle, par exemple un groupe méthyle, et

R_{11} représente un radical de ballast ou une chaîne polymère,

et le substituant phényle sur le noyau pyrazolone peut être substitué, par exemple par un groupe sulfo, par un groupe alkyle en C_1-C_4, par un groupe alkyl(en C_1-C_4)sulfonyle et par un atome d'halogène.

De préférence, R_7 et R_8 contiennent respectivement de 6 à 24 atomes de carbone.

L'addition d'agents de réduction pour améliorer la stabilité à l'entreposage de matériaux photographiques est connue. Ainsi, on décrit par exemple dans le brevet US-A-5 320 938, exemple 51, l'addition d'agents de réduction (entre autres l'hydroquinone) à des fins de stabilisation du voile de l'émulsion jaune. A cet effet, on ajoute l'agent de réduction à la couche d'émulsion.

La mise en oeuvre d'un agent de réduction tel que l'hydroquinone donne néanmoins lieu à des effets secondaires. En particulier, la sensibilité subit une forte baisse.

De manière surprenante, on évite cet inconvénient par la combinaison et l'agencement selon l'invention.

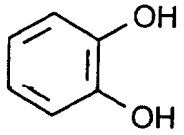
On met en oeuvre les composés de formule (I) dans des quantités très minimes, de préférence, dans des quantités de 0,2 à 10 mg/m^2, en particulier dans des quantités de 0,5 à 5 mg/m^2.

De préférence, on met en oeuvre les composés des formules (II) et (III) dans des quantités de 10 à 500 mg/m^2, en particulier dans des quantités de 20 à 300 mg/m^2.

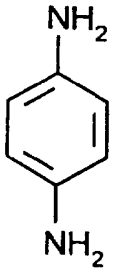
Des composés de formule (I) appropriés sont :

(E 1) 

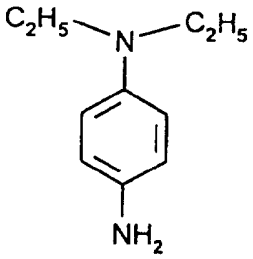
(E2)



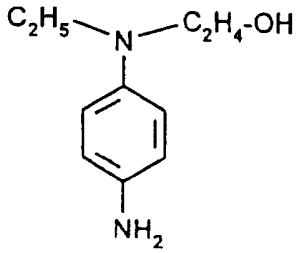
(E3)



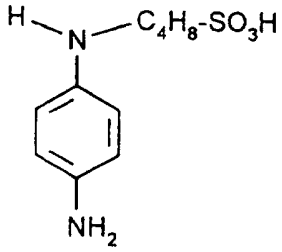
(E4)



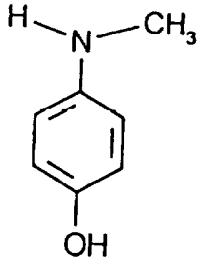
(E 5)



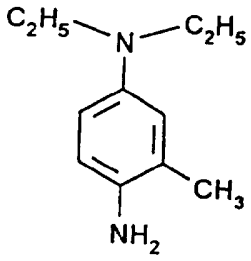
(E 6)



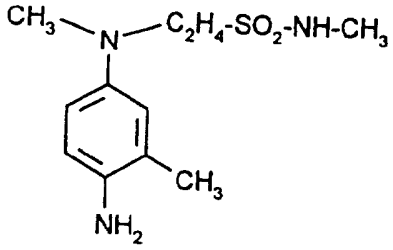
(E 7)



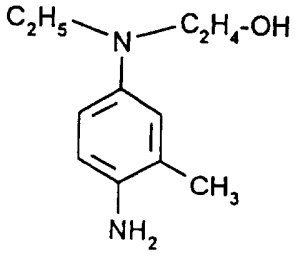
(E 8)



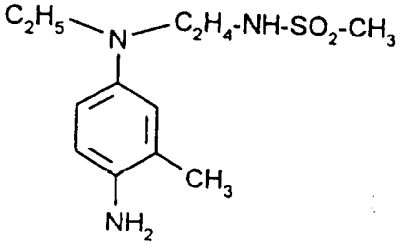
(E 9)



(E 10)

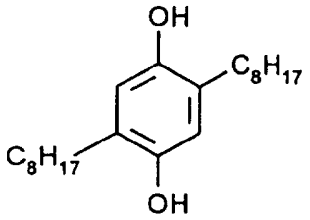


(E 11)

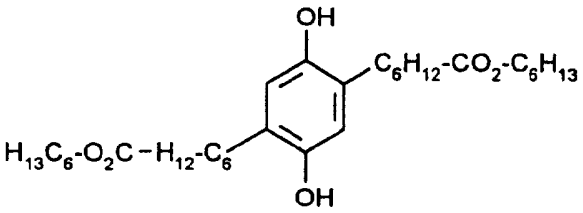


Des exemples pour les composés de formule (II) sont des dérivés de l'hydroquinone contenant au moins un substituant conférant de la résistance à la diffusion :

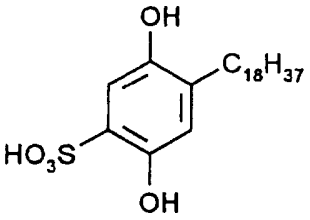
(O1)



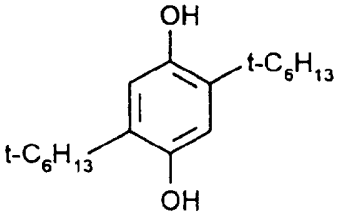
(O 2)



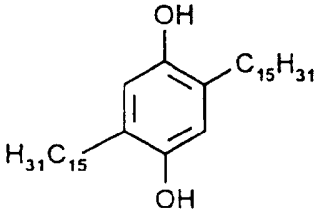
(O 3)



(O 4)



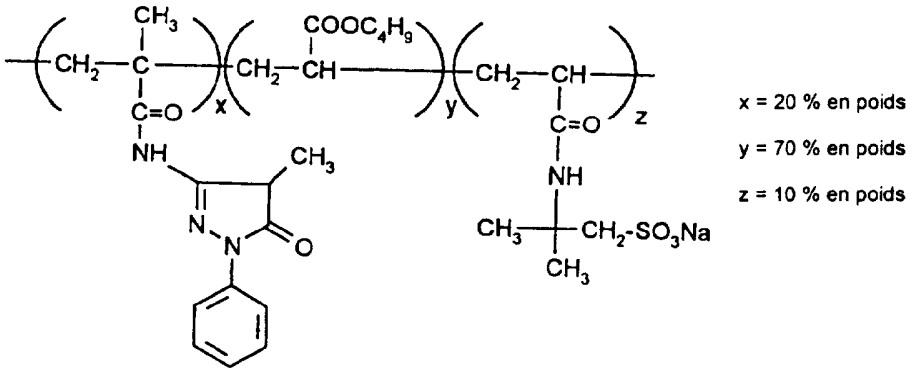
(O 5)



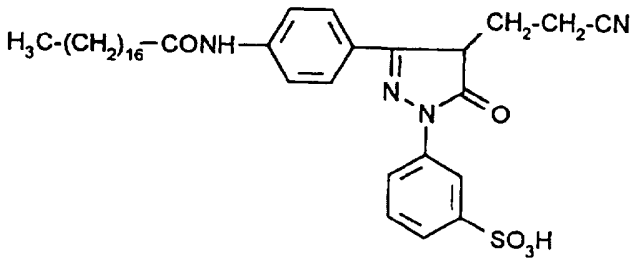
5

Des copulants formateurs de blanc de formule (III) sont par exemple :

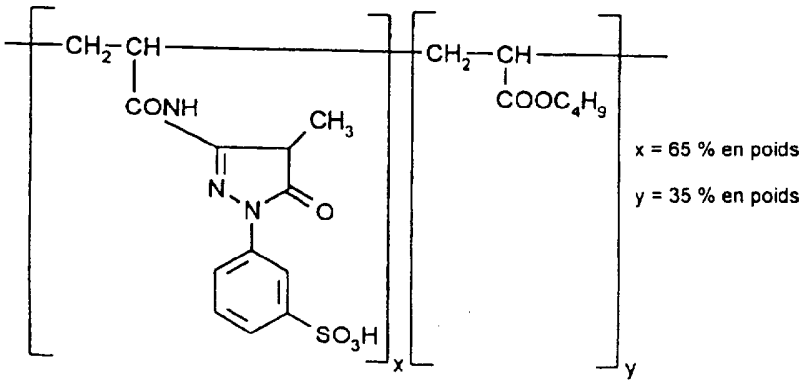
WK-1



WK-2

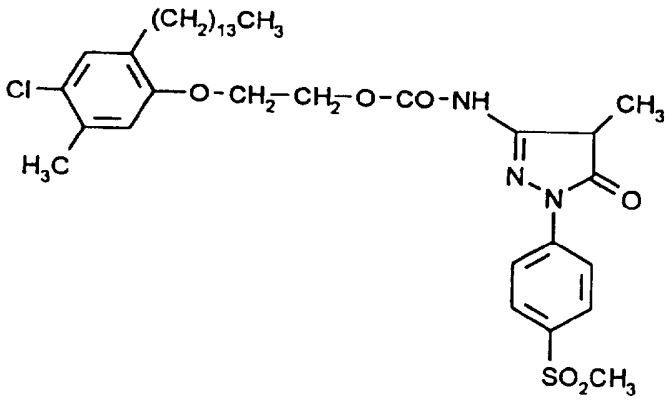


WK-3

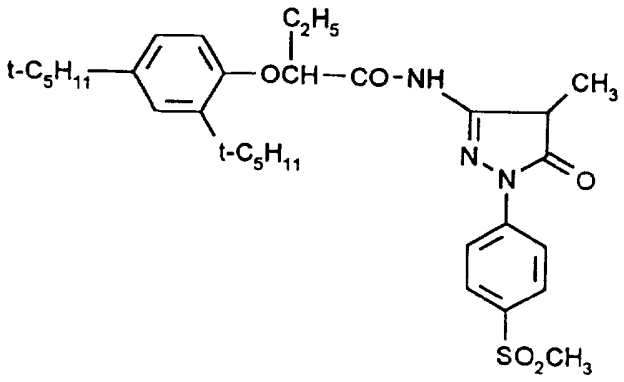


5

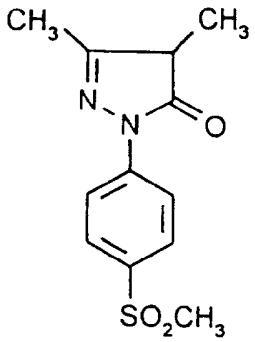
WK-4


(CH2)13CH3
Cl
O-CH2-CH2-O-CO-NH
CH3
H3C
N
N
O
SO2CH3

WK-5


C2H5
t-C5H11
OCH-CO-NH
CH3
t-C5H11
N
N
O
SO2CH3

WK-6


CH3
CH3
N
N
O
SO2CH3

De préférence, toutes les couches photosensibles d'émulsion à l'halogénure d'argent contiennent des halogénures d'argent comprenant au moins 80 moles % de AgCl, de préférence au moins 95 moles % de AgCl. L'halogénure manquant pour obtenir 100 moles % est de préférence AgBr.

Des supports réfléchissants appropriés sont de préférence du papier baryté ou du papier couché à l'aide d'une couche de polymère α-oléfinique (par exemple le polyéthylène).

Les matériaux pour photographie en couleurs contiennent habituellement au moins respectivement une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensible au rouge, une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensible au vert et une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensible au bleu, ainsi qu'éventuellement des couches intermédiaires et des couches protectrices.

Des constituants essentiels des couches d'émulsion photographiques sont des liants, des grains d'halogénure d'argent et des copulants chromogènes.

Comme liant, on utilise de préférence la gélatine. Toutefois, cette dernière peut être remplacée, en tout ou en partie, par d'autres polymères synthétiques, semi-synthétiques ou encore qui existent naturellement. Des substances synthétiques de remplacement de la gélatine sont, par exemple, l'alcool polyvinylique, la poly-N-vinylpyrrolidone, les polyacrylamides, l'acide polyacrylique et ses dérivés, en particulier ses polymères mixtes. Des substances de remplacement de la gélatine, qui existent naturellement, sont par exemple d'autres protéines telles que l'albumine ou la caséine, la cellulose, le sucre, les amidons ou les alginates. Des substances semi-synthétiques de remplacement de la gélatine sont en général des produits

naturels modifiés. Des dérivés de la cellulose, tels que les hydroxyalkylcelluloses, la carboxyméthylcellulose et la phtalylcellulose, ainsi que des dérivés de la gélatine que l'on obtient par mise en réaction avec des agents d'alkylation ou d'acylation ou encore par greffage de monomères polymérisables, sont des exemples à cet égard.

Les liants doivent disposer d'une quantité suffisante de groupes fonctionnels de telle sorte que, par la mise en réaction avec des durcisseurs appropriés, on obtient des couches suffisamment résistantes. De tels groupes fonctionnels sont, en particulier, des groupes amino, mais également des groupes carboxyle, des groupes hydroxyle et des groupes méthylène actifs.

La gélatine utilisée de préférence peut être obtenue par attaque acide ou alcaline. On peut également utiliser des gélatines oxydées. La préparation de telles gélatines est décrite, par exemple, dans The Science and Technology of Gelatine, édité par A.G. Ward et A. Courts, Academic Press 1977, pages 295 et suivantes. La gélatine mise en oeuvre dans chaque cas doit avoir une teneur la plus minime possible en impuretés photographiquement actives (gélatine inerte). Des gélatines à viscosité élevée et à faible gonflement sont particulièrement avantageuses.

Comme décrit, les émulsions contiennent au moins 80 moles %, de préférence au moins 95 moles % de AgCl, et en outre de 0 à 20 moles % de AgBr et de 0 à 5 moles % de AgI, de préférence de 0 à 5 moles % de AgBr et de 0 à 1 mole % de AgI.

Il peut s'agir principalement de cristaux compacts qui sont par exemple des cubes ou des octaèdres réguliers ou qui peuvent prendre des formes de transition. Toutefois, de

préférence, des cristaux en forme de galettes peuvent également être présents, dont le rapport moyen entre le diamètre et l'épaisseur se situe de préférence à au moins 5:1, le diamètre d'un grain étant défini comme étant le diamètre d'un cercle dont l'aire correspond à la surface projetée du grain. Toutefois, les couches peuvent également présenter des cristaux d'halogénure d'argent de forme tabulaire, dans lesquels le rapport entre le diamètre et l'épaisseur est sensiblement supérieur à 5:1, par exemple de 12:1 à 30:1.

Les grains d'halogénure d'argent peuvent également présenter une structure granulaire en plusieurs couches; dans le cas le plus simple, avec un domaine de grains interne et un domaine de grains externe (noyau/enveloppe), la composition de l'halogénure et/ou d'autres modifications telles que, par exemple, des dopages des domaines particuliers de grains étant différents. La granulométrie moyenne des émulsions se situe de préférence entre 0,2 μm et 2,0 μm, la distribution granulométrique pouvant être aussi bien homodispersée qu'hétérodispersée. Une distribution granulométrique homodispersée signifie que 95% des grains ne s'écartent pas de plus de ± 30% de la granulométrie moyenne. Les émulsions peuvent contenir, outre l'halogénure d'argent, également des sels d'argent organiques, par exemple le benztriazolate d'argent ou le béhénate d'argent.

Deux ou plusieurs types d'émulsions à l'halogénure d'argent, qui sont préparées de manière séparée, peuvent être utilisées en mélange.

Les émulsions photographiques peuvent être préparées conformément à différents procédés (par exemple, P. Glafkides, Chimie et Physique Photographique, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry,

The Focal Press, Londres (1966), V.L. Zelikman et collaborateurs, Making and Coating Photographic Emulsion, The Focal Press, Londres (1966), à partir de sels d'argent solubles et d'halogénures solubles.

La précipitation de l'halogénure d'argent a lieu de préférence en présence du liant, par exemple de la gélatine, et peut être réalisée dans un domaine de pH acide, neutre ou alcalin, des formateurs de complexes d'halogénure d'argent étant utilisés de préférence en sus. Font partie de ces derniers, par exemple l'ammoniac, les thioéthers, l'imidazole, le thiocyanate d'ammonium ou encore de l'halogénure en excès. L'adjonction des sels d'argent hydrosolubles et des halogénures a lieu comme on le souhaite, successivement d'après le procédé en un seul jet ou simultanément d'après le procédé à double jet ou encore conformément à n'importe quelle combinaison des deux procédés. Est préféré, le dosage avec des débits d'admission croissants, la vitesse "critique" d'alimentation, qui représente la dernière limite au-delà de laquelle de nouveaux germes n'apparaissent pas encore, ne devant pas être dépassée. Le domaine de pAg peut varier dans de larges limites au cours de la précipitation; de préférence, on utilise le procédé dit procédé commandé par le pAg, dans lequel on maintient constante une valeur pAg déterminée ou bien on balaie un profil pAg défini au cours de la précipitation. Toutefois, outre la précipitation préférée avec un excès d'halogénure, est également possible ce que l'on appelle la précipitation inverse avec un excès d'ions argent. Outre par précipitation, les cristaux d'halogénure d'argent peuvent croître également par maturation physique (maturation de Ostwald) en présence d'un excès d'halogénure et/ou de formateurs de complexes d'halogénure d'argent. La croissance des grains d'émulsion peut même avoir lieu dans une large mesure par maturation de Ostwald, dans laquelle on

mélange de préférence une émulsion à grains fins dites de Lippmann avec une émulsion plus difficilement soluble et on la recristallise dans cette dernière.

Au cours de la précipitation et/ou de la maturation physique des grains d'halogénure d'argent, des sels ou des complexes de métaux tels que Cd, Zn, Pb, Tl, Bi, Ir, Rh, Fe peuvent également être présents.

En outre, la précipitation peut également avoir lieu en présence de colorants de sensibilisation. On peut rendre inactifs des formateurs de complexes et/ou des colorants à n'importe quel moment, par exemple en modifiant la valeur de pH ou par un traitement par voie d'oxydation.

Une fois la formation de cristaux arrivée à son terme ou bien déjà à un moment antérieur, les sels solubles sont éliminés de l'émulsion par exemple par réduction en nouilles et par lavage, par floculation et par lavage, par ultrafiltration ou à l'intervention d'un échangeur d'ions.

En général, l'émulsion à l'halogénure d'argent est soumise à une sensibilisation chimique dans des conditions définies - pH, pAg, température, concentration en gélatine, en halogénure d'argent et en sensibilisateur - jusqu'à atteindre l'optimum de sensibilité et de voile. Le mode opératoire est décrit par exemple par H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" pages 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968).

En l'occurrence, la sensibilisation chimique peut avoir lieu avec addition de composés de soufre, de sélénium, de tellure et/ou de composés des métaux du sous-groupe VIII du tableau périodique (par exemple, l'or, le platine, le palladium,

l'iridium); en outre, on peut ajouter des composés de thiocyanate, des composés tensioactifs tels que des thioéthers, des composés hétérocycliques azotés (par exemple, des imidazoles, des azaindènes) ou encore des sensibilisateurs par voie spectrale (décrits par exemple par F. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, ou dans Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ème édition, volume 18, pages 431 et suivantes et dans Research Disclosure n° 17643, Section III). En variante ou en outre, on peut effectuer une sensibilisation par réduction, avec addition d'agents de réduction (sels d'étain(II), amines, dérivés d'hydrazine, aminoboranes, silanes, acide formamidine-sulfinique), avec de l'hydrogène, avec un pAg faible (par exemple inférieur à 5) et/ou avec un pH élevé (par exemple supérieur à 8).

Les émulsions photographiques peuvent contenir des composés destinés à empêcher la formation de voile ou destinés à la stabilisation de la fonction photographique au cours de la production, de l'entreposage ou du traitement photographique.

Sont particulièrement appropriés, les azaindènes, de préférence les tétra- et les penta-azaindènes, en particulier ceux qui sont substitués par des groupes hydroxyle ou des groupes amino. Des composés de ce type sont décrits, par exemple, par Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), pages 2-58. En outre, peuvent être mis en oeuvre comme agents antivoile, des sels de métaux tels que le mercure ou le cadmium, des acides sulfoniques ou sulfiniques aromatiques tels que l'acide benzènesulfinique ou encore des composés hétérocycliques azotés tels que le nitro-benzimidazole, le nitroindazole, les benzotriazoles éventuellement substitués ou les sels de benzothiazolium. Sont particulièrement appropriés, des composés

hétérocycliques contenant des groupes mercapto, par exemple, les mercaptobenzthiazoles, les mercaptobenzimidazoles, les mercaptotétrazoles, les mercaptothiadiazoles, les mercapto-pyrimidines, ces mercaptoazoles pouvant également contenir un groupe qui rend hydrosoluble, par exemple, un groupe carboxyle ou un groupe sulfo. D'autres composés appropriés sont révélés dans Research Disclosure numéro 17643 (1978), section VI.

Les stabilisateurs peuvent être ajoutés aux émulsions à l'halogénure d'argent avant, pendant ou après la maturation de ces dernières. Bien entendu, on peut ajouter les composés également à d'autres couches photographiques qui sont attribuées à une couche d'argent halogéné.

On peut également mettre en oeuvre des mélanges de deux ou de plusieurs des composés mentionnés.

Les couches photographiques d'émulsion ou encore d'autres couches colloïdales hydrophiles du matériau photosensible préparé conformément à l'invention peuvent contenir des agents tensioactifs servant à diverses fins, tels que des adjuvants de revêtement, pour empêcher la charge électrique, pour améliorer les propriétés de glissement, pour émulsionner la dispersion, pour empêcher l'adhérence et pour améliorer les caractéristiques photographiques (par exemple, l'accélération du développement, un contraste élevé, la sensibilisation, etc.). Outre des composés tensioactifs naturels, par exemple la saponine, trouvent principalement une utilisation, des composés tensioactifs synthétiques (agents tensioactifs) : des agents tensioactifs non ioniques, par exemple des composés d'oxydes d'alkylènes, des composés de glycérine ou des composés de glycidol, des agents tensioactifs cationiques, par exemple des alkylamines supérieures, des sels d'ammonium quaternaires, des composés

de pyridine, ainsi que d'autres composés hétérocycliques, des composés de sulfonium ou des composés de phosphonium, des agents tensioactifs anioniques contenant un groupe acide, par exemple l'acide carboxylique, l'acide sulfonique, un groupe d'acide phosphonique, d'ester sulfurique ou d'ester phosphorique, des agents tensioactifs ampholytiques, par exemple des composés d'aminoacides et d'acides aminosulfoniques, ainsi que des esters sulfuriques ou phosphoriques d'un amino-alcool.

Les émulsions photographiques peuvent être sensibilisées par voie spectrale en utilisant des colorants au méthine ou d'autres colorants. Des colorants particulièrement appropriés sont les colorants de cyanine, les colorants de mérocyanine et les colorants complexes de mérocyanine.

Dans Research Disclosure 17643/1978, section IV, on trouve un aperçu des colorants de polyméthine appropriés comme sensibilisateurs par voie spectrale, de leurs combinaisons appropriées et de leurs combinaisons à action de supersensibilisation.

En particulier, sont appropriés, les colorants ci-après - classés d'après les domaines spectraux - :

1. Comme sensibilisateurs au rouge,

   des 9-éthylcarbocyanines avec du benzothiazole, du benzsélénazole ou du naphtothiazole comme groupes terminaux basiques, qui peuvent être substituées aux positions 5 et/ou 6 par un atome d'halogène, par un groupe méthyle, par un groupe méthoxy, par un groupe carbalcoxy, par un groupe aryle, ainsi que des 9-éthyl-naphtoxathia-, respectivement sélénocarbocyanines, et des 9-éthylnaphtothiaoxa-, respectivement benzimidazo-

carbocyanines, à condition que les colorants portent au moins un groupe sulfoalkyle sur l'atome d'azote hétérocyclique.

2. Comme sensibilisateurs au vert,

des 9-éthylcarbocyanines avec du benzoxazole, du naphtoxazole, ou un benzoxazole et un benzthiazole comme groupes terminaux basiques, ainsi que des benzimidazocarbocyanines, qui peuvent également être davantage substituées et qui doivent également contenir au moins un groupe sulfoalkyle sur l'atome d'azote hétérocyclique.

3. Comme sensibilisateurs au bleu,

des benzimidazo-, oxa-, thia- ou sélénacyanines contenant au moins un groupe sulfoalkyle sur l'atome d'azote hétérocyclique et éventuellement d'autres substituants sur le noyau aromatique, ainsi que les apomérocyanines contenant un groupe rhodanine.

Aux couches d'émulsion différemment sensibilisées, sont attribués des copulants chromogènes monomères ou polymères non diffusibles qui peuvent se trouver dans la même couche ou dans une couche qui lui est voisine. Habituellement, on attribue des copulants pour le bleu-vert aux couches sensibles au rouge, des copulants pour le magenta aux couches sensibles au vert et des copulants pour le jaune aux couches sensibles au bleu.

Des copulants chromogènes pour l'obtention de l'image-couleur partielle bleu-vert sont en général des copulants du type du phénol ou de l'α-naphtyle.

Des copulants chromogènes pour la formation de l'image-couleur partielle magenta sont en général des copulants du type de la 5-pyrazolone, de l'indazolone ou des pyrazoloazoles.

En général, les copulants chromogènes pour obtenir l'image-couleur partielle jaune sont des copulants contenant un groupement cétométhylène à chaîne ouverte, en particulier des copulants du type de l'α-acylacétamide; des exemples appropriés à cet effet sont des copulants d'α-benzoylacétanilide et des copulants d'α-pivaloylacétanilide.

En ce qui concerne les copulants chromogènes, il peut s'agir de copulants à quatre équivalents, mais également de copulants à deux équivalents. Ces derniers dérivent des copulants à quatre équivalents en ce qu'ils contiennent, à l'endroit de copulation, un substituant qui se libère lors de la copulation.

Des copulants chromogènes à poids moléculaires élevés sont, par exemple, décrits dans les documents DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4 080 211. En général, on prépare les copulants chromogènes à poids moléculaires élevés par polymérisation de copulants chromogènes monomères à insaturation éthylénique. Toutefois, on peut également les obtenir par polyaddition ou par polycondensation.

L'incorporation des copulants ou d'autres composés dans les couches d'émulsion à l'halogénure d'argent peut avoir lieu de telle sorte que l'on prépare d'abord une solution, une dispersion ou une émulsion du composé en question, et on l'ajoute alors à la solution de coulée pour la couche concernée. La sélection du solvant ou de l'agent de

dispersion approprié dépend de la solubilité respective du composé.

Des méthodes pour l'incorporation de composés essentiellement insolubles dans l'eau à l'intervention de procédés de broyage sont décrits, par exemple, dans le document DE-A-2 609 741 et dans le document DE-A-2 609 742.

Des composés hydrophobes peuvent également être incorporés dans la solution de coulée en utilisant des solvants à point d'ébullition élevé, que l'on appelle des oléifiants. Des procédés correspondants sont décrits, par exemple, dans les documents US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 et EP-A-0 043 037.

A la place des solvants à point d'ébullition élevé, peuvent également trouver une utilisation, des oligomères ou des polymères que l'on désigne par l'expression "oléifiants polymères".

Les composés peuvent également être incorporés dans la solution de coulée sous forme de latex chargés. On fera référence, par exemple, aux documents DE-A-2 541 230, DE-A-2 541 274, DE-A-2 835 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069-671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

L'incorporation de composés anioniques hydrosolubles (par exemple, de colorants) procurant une résistance à la diffusion peut également avoir lieu à l'aide de polymères cationiques, ce que l'on appelle des polymères mordants.

Des oléifiants appropriés sont, par exemple, les esters alkyliques de l'acide phtalique, les esters phosphoniques, les esters phosphoriques, les esters citriques, les esters benzoïques, les amides, des esters d'acides gras, les esters

de l'acide trimésique, des alcools, des phénols, des dérivés d'aniline et des hydrocarbures.

Des exemples pour des oléifiants appropriés sont le phtalate de dibutyle, le phtalate de dicyclohexyle, le phtalate de di-2-éthylhexyle, le phtalate de décyle, le phosphate de triphényle, le phosphate de tricrésyle, le diphénylphosphate de 2-éthylhexyle, le phosphate de tricyclohexyle, le phosphate de tri-2-éthylhexyle, le phosphate de tridécyle, le phosphate de tributoxyéthyle, le phosphate de trichloropropyle, le phénylphosphate de di-2-éthylhexyle, le benzoate de 2-éthylhexyle, le benzoate de dodécyle, le p-hydroxybenzoate de 2-éthylhexyle, le diéthyldodécanamide, la N-tétradécylpyrrolidone, l'alcool isostéarylique, le 2,4-di-tert.-amylphénol, l'acétate de dioctyle, le tributyrate de glycérine, le lactate d'isostéaryle, le citrate de trioctyle, la N,N-dibutyl-2-butoxy-5-tert.-octylaniline, la paraffine, le dodécylbenzène et le diisopropylnaphtalène.

Chacune des couches photosensibles à sensibilisation différente peut être constituée d'une seule couche ou encore comprendre deux ou plusieurs couches partielles d'émulsion à l'halogénure d'argent (document DE-C-1 121 470).

Les couches intermédiaires non photosensibles disposées en général entre des couches à sensibilité spectrale différente peuvent contenir des agents qui empêchent une diffusion non désirée des produits d'oxydation du révélateur à partir d'une couche photosensible jusque dans une autre couche photosensible à sensibilisation spectrale différente.

Des agents appropriés que l'on peut également appeler agents de blocage ou fixateurs EOP sont décrits dans Research Disclosure 17 643 (déc. 1978), chapitre VII, 17.842/1979, pages 94-97 et 18.716/1979, page 650, ainsi que dans les

documents EP-A-69 070, 98 072, 124 877, 125 522, et dans le document US-A-463 226.

Des exemples pour des composés particulièrement appropriés ont déjà été mentionnés.

Lorsqu'on se trouve en présence de plusieurs couches partielles à sensibilisation spectrale identique, elles peuvent se distinguer du point de vue de leur composition, en particulier en ce qui concerne le type et la quantité des grains d'halogénure d'argent. En général, la couche partielle à sensibilité supérieure sera disposée plus loin du support que la couche partielle à sensibilité inférieure. Des couches partielles à sensibilisation spectrale identique peuvent être mutuellement voisines ou séparées par d'autres couches, par exemple par des couches à sensibilisation spectrale différente. Ainsi, par exemple, toutes les couches à sensibilité élevée et toutes les couches à faible sensibilité peuvent chaque fois être rassemblées en un paquet de couches (documents DE-A-1 958 709, DE-A-2 530 645, DE-A-2 622 922).

En outre, le matériau photographique peut contenir des composés absorbant la lumière UV, des agents de blanchiment optique, des agents formateurs de grains, des colorants filtrants, des fixateurs de formaline, des agents de protection contre la lumière, des antioxydants, des colorants D_{MIN}, des additifs pour améliorer la stabilisation des colorants, des copulants et du blanc, ainsi que pour diminuer le voile coloré, des plastifiants (latex), des biocides, etc.

Des colorants filtrants appropriés pour la lumière visible englobent des colorants d'oxonol, des colorants d'hémioxonol, des colorants de styryle, des colorants de

mérocyanine, des colorants de cyanine et des colorants azoïques. Parmi ces colorants, les colorants d'oxonol, les colorants d'hémioxonol et les colorants de mérocyanine sont utilisés de manière particulièrement avantageuse.

Des agents de blanchiment optique appropriés sont par exemple décrits dans Research Disclosure 17 643 (décembre 1978), chapitre V, dans les documents US-A-2 632 701, 3 269 840 et dans les documents GB-A-852 075 et 1 319 763.

Des couches déterminées contenant un liant, en particulier la couche la plus éloignée du support, mais aussi éventuellement des couches intermédiaires, en particulier lorsqu'elles représentent, au cours de la préparation, la couche la plus éloignée du support, peuvent contenir des particules photographiquement inertes de nature inorganique ou organique, par exemple à titre d'agents de matage ou d'agents formateurs de grains (documents DE-A-3 331 542, DE-A-3 424 893, Research Disclosure 17 643 (déc. 1978), chapitre XVI).

Le diamètre de grain moyen des agents formateurs de grains se situe, en particulier, dans le domaine de 0,2 à 10 μm. Les agents formateurs de grains sont insolubles dans l'eau et peuvent être insolubles dans les alcalis ou solubles dans les alcalis, ceux qui sont solubles dans les alcalis étant en général éliminés du matériau photographique dans le bain de développement alcalin. Des exemples pour des polymères appropriés sont le polyméthacrylate de méthyle, des copolymères d'acide acrylique et de méthacrylate de méthyle, ainsi que l'hexahydrophtalate d'hydroxypropyl-méthyl-cellulose.

Des additifs pour l'amélioration de la stabilité des colorants, des copulants et du blanc, ainsi que pour diminuer le voile coloré (Research Disclosure 17643/1978, chapitre VII) peuvent faire partie des classes de substances chimiques ci-après : les hydroquinones, les 6-hydroxychromanes, les 5-hydroxycumaranes, les spirochromanes, les spiroindanes, les p-alcoxyphénols, les phénols à empêchement stérique, les dérivés de l'acide gallique, les méthylène-dioxybenzènes, les aminophénols, les amines à empêchement stérique, des dérivés contenant des groupes hydroxyle phénoliques estérifiés ou éthérifiés, des complexes métalliques.

Des composés qui présentent aussi bien une structure partielle d'amine à empêchement stérique qu'une structure partielle de phénol à empêchement stérique dans une molécule (US-A-4 268 593) sont particulièrement actifs pour empêcher la dégradation (détérioration ou décomposition) d'images colorées en jaune suite au développement de la chaleur, de l'humidité et de la lumière. Pour empêcher la dégradation (détérioration ou décomposition) d'images colorées en magenta-rouge, en particulier, leur dégradation (détérioration ou décomposition) suite à l'effet de la lumière, les spiroindanes (JP-A-159 644/81) et les chromanes, qui sont substitués par des diéthers ou par des monoéthers d'hydroquinone (JP-A-89 835/80), sont particulièrement actifs.

Les couches du matériau photographique peuvent être durcies avec les durcisseurs habituels. Des durcisseurs appropriés sont par exemple le formaldéhyde, le glutaraldéhyde et des composés analogues d'aldéhyde, le diacétyle, la cyclopentadione, ainsi que des composés cétoniques analogues, la bis-(2-chloréthyl-urée), la 2-hydroxy-4,6-dichloro-1,3,5-triazine, ainsi que d'autres composés qui

contiennent un atome d'halogène réactif (US-A-3 288 775, US-A-2 732 303, GB-A-974 723 et GB-A-1-167 207), des composés de divinylsulfone, la 5-acétyl-1,3-diacryloyl-hexahydro-1,3,5-triazine, ainsi que d'autres composés qui contiennent une liaison oléfinique réactive (US-A-3 635 718, US-A-3 232 763 et GB-A-994 869); le N-hydroxy-méthylphtalimide, ainsi que d'autres composés de N-méthylol (US-A-2 732 316 et US-A-2 586 168); des isocyanates (US-A-3 103 437); des composés d'aziridine (US-A-3 017 280 et US-A-2 983 611); des dérivés acides (US-A-2 725 294 et US-A-2 725 295); des composés du type du carbodiimide (US-A-3 100 704); des sels de carbamoylpyridinium (DE-A-2 225 230 et DE-A-2 439 551); des composés de carbamoyloxypyridinium (DE-A-2 408 814); des composés contenant une liaison phosphore-halogène (JP-A-113 929/83); des composés de N-carbonyloximide (JP-A-43 353/81); des composés N-sulfonyloximido (US-A-4 111 926); des composés de dihydroquinoléine (US-A-4 013 468); des sels de 2-sulfonyloxypyridinium (JP-A-110 762/81), des sels de formamidinium (EP-A-0 162 308); des composés contenant deux groupes N-acyloximino ou plus (US-A-4 052 373); des composés époxy (US-A-3 091 537); des composés du type de l'isoxazole (US-A-3 321 313 et US-A-3 543 292); des halogénocarboxy-aldéhydes tels que l'acide mucochlorique; des dérivés du dioxanne, tels que le dihydroxydioxanne et le dichloro-dioxanne, ainsi que des durcisseurs inorganiques tels que l'alun de chrome et le sulfate de zirconium.

Le durcissement peut être réalisé de manière connue en ce qu'on ajoute le durcisseur à la solution de coulée pour la couche à durcir, ou bien en ce qu'on enduit la couche à durcir à l'aide d'une couche qui contient un durcisseur diffusible.

Parmi les classes que l'on vient de citer, il existe des durcisseurs à action lente et à action rapide, ainsi que ce

que l'on appelle des agents procurant un durcissement instantané, qui sont particulièrement avantageux. Par agents procurant un durcissement instantané, on entend des composés qui réticulent les liants appropriés de telle sorte qu'immédiatement après la coulée, au plus tard après 24 heures, de préférence au plus tard après 8 heures, le durcissement est à ce point terminé qu'aucune modification supplémentaire de la sensitométrie et du gonflement du stratifié ne se produit, due à la réaction de réticulation. Par gonflement, on entend la différence entre l'épaisseur de la couche à l'état humide et l'épaisseur de la couche à l'état sec lors du traitement aqueux du film (Photogr. Sci. Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

En ce qui concerne ces agents de durcissement réagissant très rapidement avec la gélatine, il s'agit par exemple de sels de carbamoylpyridinium qui peuvent réagir avec les groupes carboxyle libres de la gélatine de telle sorte que ces derniers réagissent avec les groupes amino libres de la gélatine en formant des liaisons peptidiques et en provoquant la réticulation de la gélatine.

On traite les matériaux négatifs couleurs de manière habituelle par développement, blanchiment, fixage et lavage ou encore par développement, blanchiment et stabilisation sans lavage ultérieur, le blanchiment et le fixage pouvant être regroupés en une seule étape de traitement. Comme composé de révélateur chromogène, on peut utiliser tous les composés de révélateurs qui possèdent la capacité de réagir sous forme de leur produit d'oxydation avec des copulants chromogènes pour donner des colorants d'azométhine ou d'indophénol. Des composés de révélateurs chromogènes appropriés sont des composés aromatiques contenant au moins un groupe amino primaire du type de la p-phénylènediamine, par exemple les N,N-dialkyl-p-phénylènediamines telles que

la N,N-diéthyl-p-phénylènediamine, la 1-(N-éthyl-N-méthanesulfonamidoéthyl)-3-méthyl-p-phénylènediamine, la 1-(N-éthyl-N-hydroxyéthyl)-3-méthyl-p-phénylènediamine et la 1-(N-éthyl-N-méthoxyéthyl)-3-méthyl-p-phénylènediamine.

D'autres révélateurs chromogènes utilisables sont par exemple décrits dans J. Amer. Chem. Soc. 73, 3106 (1951) et dans G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, pages 545 et suivantes.

Peut faire suite au développement chromogène, un bain d'arrêt acide ou encore un lavage.

Habituellement, on blanchit et on fixe le matériau immédiatement après le développement chromogène. Comme agent de blanchiment, on peut utiliser par exemple des sels de fer(III) et des sels complexes de fer(III) tels que les ferricyanures, les dichromates, des complexes de cobalt hydrosolubles. Sont particulièrement préférés, des complexes de fer(III) d'acides aminopolycarboxyliques, en particulier par exemple de l'acide éthylènediaminetétracétique, de l'acide propylènediaminetétracétique, de l'acide diéthylènetriaminepentacétique, de l'acide nitrilotriacétique, de l'acide iminodiacétique, de l'acide N-hydroxyéthyléthylènediaminetriacétique, des acides alkyliminodicarboxyliques, et d'acides phosphoniques correspondants. Les persulfates et les peroxydes, par exemple le peroxyde d'hydrogène sont, en outre, appropriés comme agents de blanchiment.

Fait suite au bain de blanchiment/fixage ou bien au bain de fixage, la plupart du temps un lavage qui est réalisé en forme de lavage à contre-courant ou bien qui est constitué par plusieurs cuves à alimentation propre en eau.

On peut obtenir des résultats favorables lors de l'utilisation d'un bain final qui y fait directement suite, qui ne contient pas de formaldéhyde ou seulement un peu.

Toutefois, le lavage peut être remplacé complètement par un bain de stabilisation que l'on effectue habituellement à contre-courant. Ce bain de stabilisation joue également le rôle d'un bain final lorsqu'on lui ajoute du formaldéhyde.

Exemple 1

On prépare un matériau d'enregistrement multicouche pour photographie en couleurs, dans lequel, sur un support de couches constitué par du papier couché des deux côtés avec du polyéthylène, on applique les couches ci-après dans l'ordre indiqué. Toutes les proportions se rapportent à 1 m^2, la quantité en argent étant indiquée comme $AgNO^3$.

1ère couche
0,10 g de gélatine

2ème couche (couche sensible au bleu)
émulsion à l'halogénure d'argent sensibilisée au bleu (99,5 moles % de chlorure et 0,5 mole % de bromure, diamètre moyen des grains 0,9 µm) constituée par
0,50 g de $AgNO_3$ et
1,25 g de gélatine
0,42 g de copulant Y-1 pour le jaune
0,18 g de copulant Y-2 pour le jaune
0,50 g de phosphate de tricrésyle (TKP)
0,10 g de stabilisateur ST-1
0,70 mg de sensibilisateur au bleu S-1
0,30 mg de stabilisateur ST-2

3ème couche (couche intermédiaire)
1,10 g de gélatine
0,06 g capteur O-1 de la forme oxo
0,06 g capteur O-2 de la forme oxo
0,12 g de TKP

4ème couche (couche sensible au vert)
émulsion à l'halogénure d'argent sensibilisée au vert (99,5 moles % de chlorure et 0,5 mole % de bromure, diamètre moyen des grains 0,47 µm) constituée par
0,40 g de $AgNO_3$ et
0,77 g de gélatine
0,41 g de copulant M-1 pour le magenta
0,06 g de stabilisateur ST-3
0,12 g de capteur O-2 de la forme oxo
0,34 g de phtalate de dibutyle (DBP)
0,70 g de sensibilisateur au vert S-2
0,50 mg de stabilisateur ST-4

5ème couche (couche de protection aux UV)
1,15 g de gélatine
0,50 g d'absorbant UV UV-1
0,10 g d'absorbant UV UV-2
0,03 g de capteur O-1 de la forme oxo
0,03 g de capteur O-2 de la forme oxo
0,35 g de TKP

6ème couche (couche sensible au rouge)
émulsion à l'halogénure d'argent sensibilisée au rouge (99,5 moles % de chlorure et 0,5 mole % de bromure, diamètre moyen des grains 0,5 µm) constituée par
0,30 g de $AgNO_3$ et
1,00 g de gélatine
0,46 g de copulant C-1 pour le bleu-vert
0,46 g de TKP
0,03 mg de sensibilisateur au rouge S-3
0,60 mg de stabilisateur ST-5

7ème couche (couche de protection aux UV)
0,35 g de gélatine
0,15 g d'absorbant UV UV-1
0,03 g d'absorbant UV UV-2
0,09 g de TKP

8ème couche (couche de protection)
0,90 g de gélatine
0,05 g d'agent de blanchiment optique W-1
0,07 g de polyvinylpyrrolidone
1,20 mg d'huile de silicone
2,50 g de petites billes de polyméthacrylate de méthyle (diamètre moyen 0,8 μm)
0,30 g de durcisseur H-1

Exemples 2 à 4

Conformément à l'exemple 1, on prépare des matériaux d'enregistrement photographique en introduisant les variations ci-après :

Exemple 2 : la 2ème couche (couche sensible au bleu) contient en outre 1 mg/m^2 du composé E 9.

Exemple 3 : la 4ème couche (couche sensible au vert) contient en outre 1 mg/m^2 du composé E 9.

Exemple 4 : la 6ème couche (couche sensible au rouge) contient en outre 1 mg/m^2 du composé E 9.

Exemples 5 à 6

Conformément à l'exemple 1, on prépare des matériaux d'enregistrement photographique en introduisant les variations ci-après :

Exemple 5 : la 1ère couche (couche de substrat) contient en outre 1 mg/m^2 du composé E 9.

Exemple 6 : la 3ème couche (couche intermédiaire) contient en outre 1 mg/m^2 du composé E 9; les composés O-1 et O-2 sont supprimés.

Exemples 7 à 10

Conformément à l'exemple 1, on prépare des matériaux photographique en introduisant les variations ci-après dans la 1ère, respectivement la 3ème couche :

Exemple 7 : la 3ème couche (couche intermédiaire) contient en outre 1 mg/m^2 du composé E 9.

Exemple 8 : la 3ème couche (couche intermédiaire) contient en outre 1 mg/m^2 du composé E 9 et 47 mg/m^2 de WK-1; les composés O-1 et O-2 sont supprimés.

Exemple 9 : la 3ème couche (couche intermédiaire) contient en outre 1 mg/m^2 du composé E 9 et 47 mg/m^2 de WK-1.

Exemple 10 : la 1ère couche (couche de substrat) contient en outre 1 mg du composé E 9, 60 mg/m^2 de O-1, 60 mg/m^2 de O-2, 47 mg/m^2 de WK-1.

On expose les matériaux d'enregistrement pour photographie en couleurs à travers un coin à échelons. En l'occurrence, on applique des filtres supplémentaires dans la marche des rayons de l'unité d'exposition, si bien que le coin apparaît neutre à une densité optique de D = 0,6. On traite le matériau exposé conformément au schéma ci-après :

Etape	Temps	Température
Développement	45 sec	35°C
Blanchiment/fixage	45 sec	35°C
Lavage	90 sec	33°C

On prépare les bains de traitement en se référant à la prescription ci-après :

Solution développatrice chromogène

Tétraéthylèneglycol	20,0 g
N,N-diéthylhydroxylamine	4,0 g
Sulfate de (N-éthyl-N-(2-méthylsulfonamido)-éthyl))-4-amino-3-méthylbenzène	5,0 g
Sulfite de potassium	0,2 g
Carbonate de potassium	30,0 g
Anhydride polymaléique	2,5 g
Acide hydroxyéthanediphoshonique	0,2 g
Agent de blanchiment optique (dérivé de l'acide 4,4'-diaminostilbènesulfonique)	2,0 g
Bromure de potassium	0,02 g

On complète avec de l'eau pour obtenir 1000 ml, et on règle la valeur de pH à 6,0 avec du KOH ou du H_2SO_4.

Solution du bain de blanchiment/fixage

Thiosulfate d'aluminium	75,0 g
Hydrogénosulfite de sodium	13,5 g
Acide éthylènediamine-tétracétique (sel de fer-ammonium)	45,0 g

On complète avec de l'eau pour obtenir 1000 ml, et on règle la valeur de pH à 6,0 avec de l'ammoniac à 25% ou avec de l'acide acétique.

Après traitement dans le procédé indiqué, on mesure les degrés de densité individuels avec un densitomètre d'exposition. En l'occurrence, on détermine les données de valeurs sensitométriques ci-après (Tableau 1).

Après entreposage (6 mois) à la température ambiante (20°C, humidité relative de 50%), on obtient les modifications (valeurs Δ) indiquées dans le tableau 2.

Tableau 1 (Développement à l'état frais)

Exemple	Etat	Couche	D_{min} x 1000	E0,6 x 100	G x 100	D_{max} x 100
1	Comparaison	2.	108	1315	349	240
		4.	133	1327	341	256
		6.	118	1320	355	267
2	Comparaison	2.	111	1140	382	244
		4.	134	1232	353	256
		6.	119	1279	361	266
3	Comparaison	2.	110	1275	365	242
		4.	134	1266	336	253
		6.	120	1294	364	266
4	Comparaison	2.	112	1297	354	237
		4.	136	1306	351	256
		6.	121	1251	368	265
5	Comparaison	2.	116	851	402	247
		4.	136	803	313	252
		6.	121	1086	391	266
6	Comparaison	2.	107	1197	358	243
		4.	124	1178	322	249
		6.	113	1173	352	256
7	Invention	2.	109	1302	329	237
		4.	124	1330	335	248
		6.	112	1310	343	256
8	Invention	2.	116	1301	355	242
		4.	137	1333	348	255
		6.	122	1309	359	266
9	Invention	2.	105	1350	350	250
		4.	125	1400	363	260
		6.	113	1290	343	261
10	Invention	2.	118	1301	332	239
		4.	137	1334	336	255
		6.	123	1332	369	270

Tableau 2 (Valeurs Δ après entreposage pendant 6 mois))

Exemple	Etat	Couche	D_{min} x 1000	E0,6 x 100	G x 100	D_{max} x 100
1	Comparaison	2.	20	53	-6	9
		4.	5	42	-33	-4
		6.	4	27	-20	-3
2	Comparaison	2.	17	45	7	15
		4.	6	34	-21	-1
		6.	5	27	-13	0
3	Comparaison	2.	21	49	1	10
		4.	7	20	-11	-1
		6.	5	30	-8	1
4	Comparaison	2.	18	41	-4	8
		4.	6	28	-32	-6
		6.	5	38	-4	1
5	Comparaison	2.	17	47	-5	7
		4.	6	26	-24	-1
		6.	4	20	-20	-3
6	Comparaison	2.	20	43	1	-1
		4.	7	30	-16	-2
		6.	5	21	-9	1
7	Invention	2.	22	44	8	2
		4.	8	25	-19	-2
		6.	6	22	-3	1
8	Invention	2.	18	49	-6	5
		4.	5	34	-32	-4
		6.	4	26	-6	0
9	Invention	2.	18	34	6	0
		4.	6	22	-2	-2
		6.	3	22	-4	-1
10	Invention	2.	22	63	4	12
		4.	8	40	-14	2
		6.	6	31	-25	-2

Abréviations

D_{min} : voile
$E_{0,6}$: sensibilité relative (log I · t) à D = 0,6
G : gradation entre D = 0,8 et D = 1,6
D_{max} : densité maximale

Par rapport à la norme (exemple 1), les exemples 2 à 6 donnent lieu, il est vrai, à une stabilité améliorée, mais également à une sensibilité essentiellement inférieure. Les exemples 7 à 10 indiquent également des améliorations de la stabilité pour une sensibilité inchangée.

Exemples 11 à 17

Conformément à l'exemple 1, on prépare des matériaux d'enregistrement photographique munis des variations ci-après :

Exemple 11 : la 3ème couche contient en outre 1 mg/m^2 de E1 et 47 mg/m^2 de WK1.

Exemple 12 : la 3ème couche contient en outre 1 mg/m^2 de E2 et 47 mg/m^2 de WK1.

Exemple 13 : la 3ème couche contient en outre 1 mg/m^2 de E3 et 47 mg/m^2 de WK1.

Exemple 14 : la 3ème couche contient en outre 1 mg/m^2 de E8 et 47 mg/m^2 de WK1.

Exemple 15 : la 3ème couche contient en outre 1 mg de E10 et 47 mg/m^2 de WK1.

Exemple 16 : la 3ème couche contient en outre 1 mg de E5 et 47 mg/m^2 de WK1.

Exemple 17 : la 3ème couche contient en outre 1 mg de E4 et 47 mg/m^2 de WK1.

Après exposition et traitement comme décrit ci-dessus, on obtient les valeurs indiquées dans les tableaux 3 et 4.

Tableau 3 (Développement à l'état frais)

Exemple	Etat	Couche	D_{min} x 1000	E0,6 x 100	G x 100	D_{max} x 100
11	Invention	2.	122	1356	340	246
		4.	134	1368	354	261
		6.	117	1340	370	273
12	Invention	2.	122	1368	332	242
		4.	134	1384	333	258
		6.	112	1354	357	271
13	Invention	2.	124	1392	326	243
		4.	134	1414	328	260
		6.	117	1370	346	272
14	Invention	2.	125	1354	344	239
		4.	135	1367	349	262
		6.	118	1327	375	276
15	Invention	2.	121	1328	339	238
		4.	135	1360	340	259
		6.	119	1337	380	276
16	Invention	2.	122	1311	337	238
		4.	134	1397	334	258
		6.	119	1319	373	274
17	Invention	2.	120	1354	337	241
		4.	133	1370	339	259
		6.	117	1351	373	274

Abréviations

D_{min} : voile

$E_{0,6}$: sensibilité relative (log I · t) à D = 0,6

G : gradation entre D = 0,8 et D = 1,6

D_{max} : densité maximale

Tableau 4 (Valeurs Δ après entreposage pendant 6 mois))

Exemple	Etat	Couche	D_{min} x 1000	E0,6 x 100	G x 100	D_{max} x 100
11	Invention	2.	24	41	5	7
		4.	8	18	-17	0
		6.	6	4	-5	1
12	Invention	2.	23	44	-8	-2
		4.	6	41	-40	-3
		6.	6	18	-9	0
13	Invention	2.	21	46	-4	8
		4.	8	38	-33	-1
		6.	6	20	-5	1
14	Invention	2.	21	26	5	6
		4.	8	2	-22	-3
		6.	7	28	-6	0
15	Invention	2.	21	262	8	3
		4.	8	3	-12	-3
		6.	6	14	16	0
16	Invention	2.	22	54	4	11
		4.	6	28	-25	1
		6.	5	32	-16	0
17	Invention	2.	21	38	6	2
		4.	7	11	-20	-1
		6.	7	22	-2	0

Abréviations

D_{min} : voile

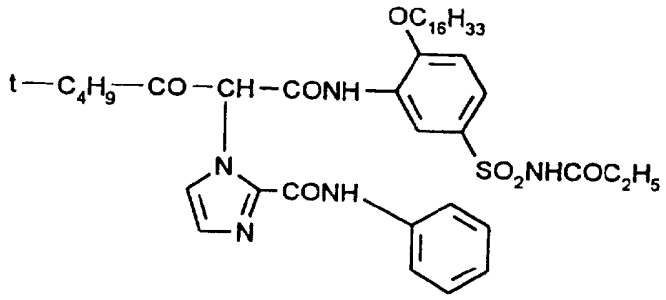
$E_{0,6}$: sensibilité relative (log I · t) à D = 0,6

G : gradation entre D = 0,8 et D = 1,6

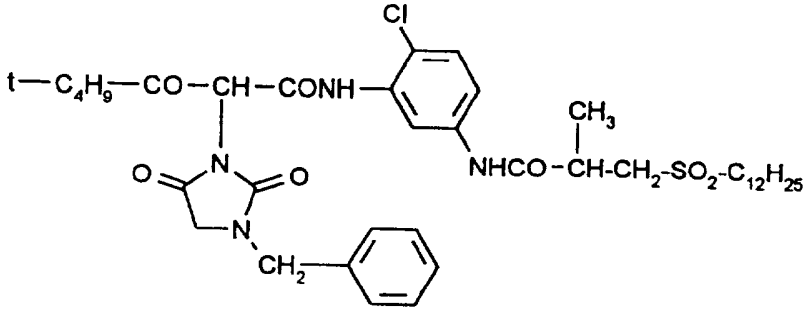
D_{max} : densité maximale

09600046

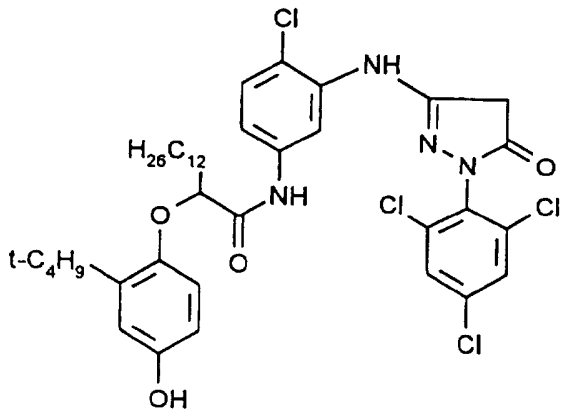
Y-1



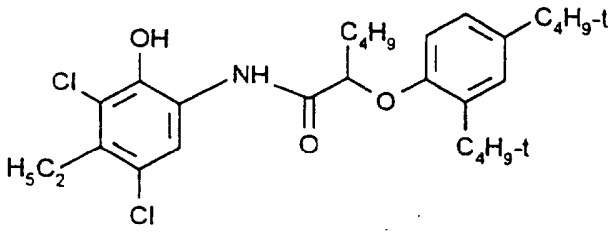
Y-2



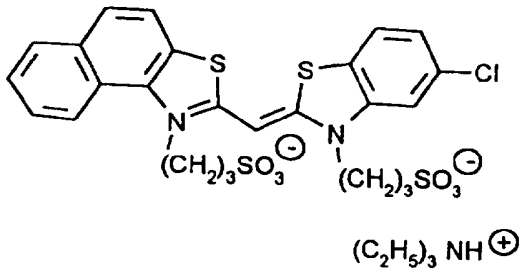
M-1



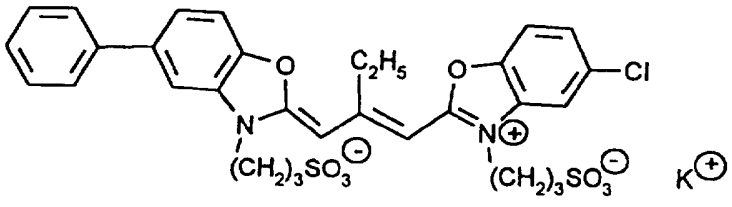
C-1



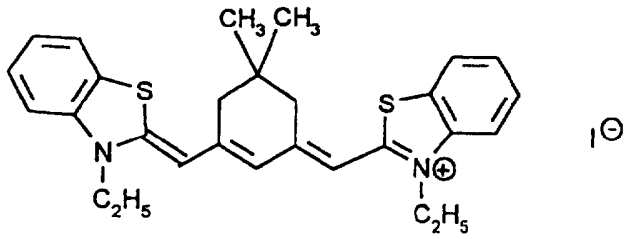
S-1



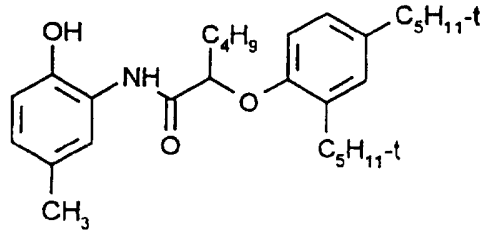
S-2



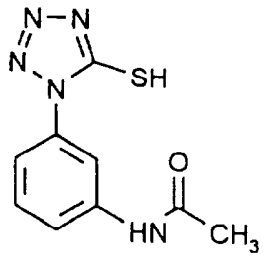
S-3



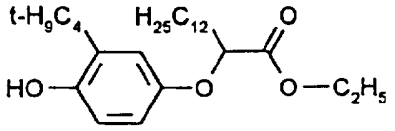
ST-1



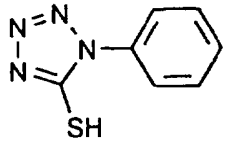
ST-2



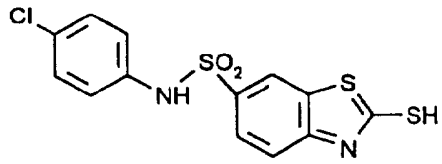
ST-3



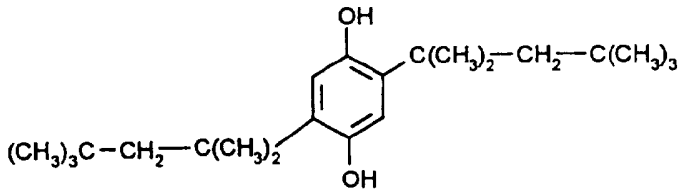
ST-4



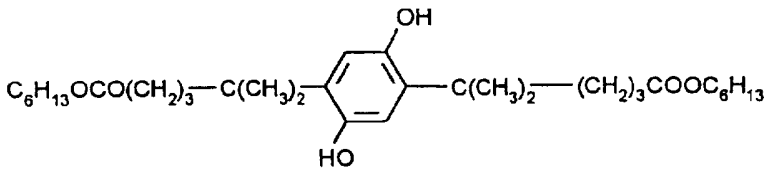
ST-5



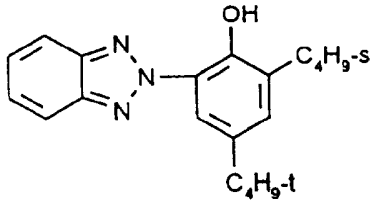
O-1



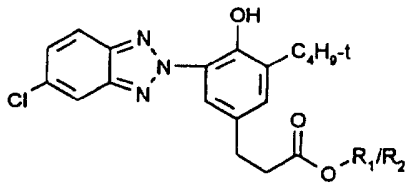
O-2



UV-1



UV-2

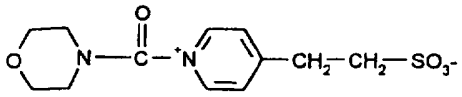


R_1 = n-C_8H_{17}

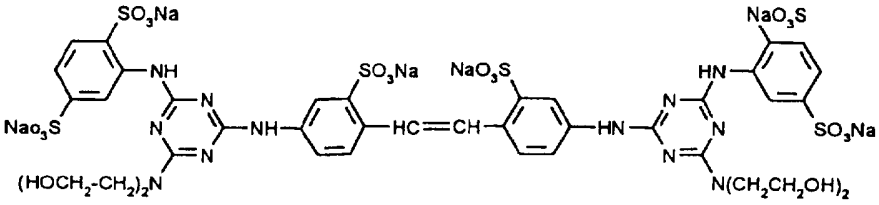
R_2 = $CH_2-CH-C_4H_9$ (C_2H_5)

R_1/R_2 = 1:1

H-1

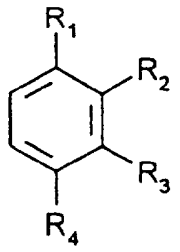


W-1



REVENDICATIONS

1. Matériau à l'halogénure d'argent pour photographie en couleurs comprenant un support réfléchissant et au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent sensible au bleu, dont l'émulsion à l'halogénure d'argent est constituée à concurrence d'au moins 80 moles % de chlorure d'argent, et au moins une couche non photosensible, caractérisé en ce que la couche non photosensible contient un composé de formule (I)



(I),

dans laquelle

R_1 représente OH ou NH_2,

R_2 représente OH, $N(R_5)(R_6)$ ou H,

R_3 représente H ou un groupe alkyle,

R_4 représente OH, $N(R_5)(R_6)$ ou H,

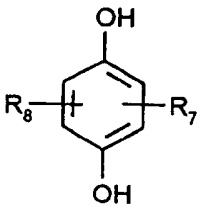
R_5 représente H, un groupe alkyle, un groupe hydroxyalkyle, un groupe sulfoalkyle, un groupe carboxyalkyle ou un groupe sulfonamidoalkyle,

R_6 représente H ou un groupe alkyle,

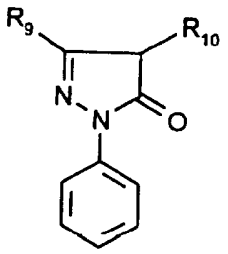
et un des radicaux R_2 et R_4 ne représente pas un atome d'hydrogène,

ainsi qu'un composé qui réagit avec le produit d'oxydation de révélateur.

2. Matériau à l'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé, qui peut réagir avec le produit d'oxydation de révélateur, répond à une des formules (II) et (III)



(II)



(III)

dans lesquelles

R_7 représente un groupe alkyle ou un groupe carbalcoxy-alkyle,

R_8 représente un groupe alkyle ou un groupe carbalcoxy-alkyle,

R_9 représente un groupe alkyle, un groupe aryle, un groupe aralkyle ou un groupe R_{11}-CONH,

R_{10} représente un groupe alkyle, et

R_{11} représente un radical de ballast ou le radical d'une chaîne polymère,

et le substituant phényle sur le noyau pyrazolone peut être substitué.

3. Matériau à l'halogénure d'argent pour photographie en couleurs selon la revendication 2, caractérisé en ce que les composés de formule (I) sont mis en oeuvre en une quantité de 0,2 à 10 mg/m^2 et les composés de formule (II) ou (III) en une quantité de 10 à 500 mg/m^2.

Numero de la demande nationale

Office européen des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2 de la loi belge sur les brevets d'invention du 28 mars 1984

BO 5915
BE 9600046

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Y	EP-A-0 564 909 (AGFA-GEVAERT) * page 9, ligne 40 - page 10, ligne 7 * * page 19, ligne 42 - ligne 52 * * page 21, ligne 50 - ligne 58 * * page 23; tableau * ---	1-3	G03C7/392
Y	EP-A-0 177 884 (KONISHIROKU) * page 13; exemple X12 * * page 14, ligne 1 - page 20, ligne 24 * * page 75, ligne 5 - ligne 8 * * page 81; exemple AS1 * -----	1-3	

DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)

G03C

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
9 Avril 1996	Magrizos, S

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.

BO 5915
BE 9600046

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

09-04-1996

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-564909	13-10-93	DE-A- 4211460	07-10-93
		JP-A- 6019095	28-01-94
EP-A-177884	16-04-86	JP-C- 1871175	06-09-94
		JP-A- 61087148	02-05-86
		DE-A- 3586555	01-10-92
		US-A- 4734358	29-03-88