



N° 898.507

Classif. Internat.: 603C

Mis en lecture le:

20 -06- 1984

LE Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 20 décembre 19 83 à 15 h. 30*

au Service de la Propriété industrielle

ARRÊTE :

Article 1. - Il est délivré à la Sté dite : EASTMAN KODAK COMPANY
343 State Street, Rochester, New York 14650
(Etats-Unis d'Amérique)

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles

un brevet d'invention pour: Emulsions à l'iodure d'argent à phase gamma

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet
déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 20 décembre 1982,
n° 451.309 au nom de J.E. Maskasky dont elle est l'ayant
cause

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

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

Bruxelles, le 20 juin 19 84
PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur

L. WUYTS

898507

MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

EASTMAN KODAK COMPANY

p o u r

Emulsions à l'iodure d'argent à phase gamma.

Demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique No. 451.309 du
20 décembre 1982 en faveur de J.E.MASKASKY.

10 La présente invention est relative à des émulsions
aux halogénures d'argent qui contiennent des grains
d'iodure d'argent.

 Les émulsions photosensibles utilisées en
photographie comprennent un milieu de dispersifon,
15 habituellement de la gélatine, qui contient des
microcristaux photosensibles, aussi appelés, grains
d'halogénures d'argent. Les grains d'halogénures d'argent
photosensibles utilisés dans les émulsions
photographiques sont habituellement constitués de
20 chlorure d'argent, de bromure d'argent ou de combinaisons
d'argent avec à la fois des ions chlorure et des ions
bromure chacune de ces combinaisons contenant en outre de
petites quantités d'iodure.

 Les émulsions à l'iodure d'argent photosensibles,
25 bien qu'on les utilise rarement en photographie, sont
connues. Les émulsions aux halogénures d'argent qui
contiennent des grains comprenant de l'iodure d'argent
sous la forme d'une phase distincte et séparée sont
décrites au brevet allemand 505 012, dans l'article de
30 Steigmann, Photographische Industrie, "Green and
Brown-Developing Emulsions", Vol. 34, p. 764, 766 et
872 (8 juillet et 5 août 1938) ; aux brevets des
Etats-Unis d'Amérique 4 094 684 et 4 142 900 ; et à la
demande de brevet britannique 2 063 499A. La revue
35 Research Disclosure Vol. 181, article 18153, (mai 1979)

S

décrit des émulsions photographiques à l'iodophosphate d'argent dans lequel l'argent est coprécité avec de l'iodure et des phosphates. Il n'est pas signalé de phase d'iodure d'argent distincte Research Disclosure and
5 Product Licensing Index sont des publications de Kenneth Mason Publications Limited ; Emsworth ; Hampshire PO10 7DD ; Grande Bretagne.

La structure cristalline de l'iodure d'argent a été étudiée par les cristallographes, en particulier ceux qui
10 se sont intéressés à la photographie. Comme décrit par Byerley et Hirsch, "Dispersions of Metastable High Température Cubic Silver Iodide", Journal of Photographic Science, Vol. 18, 1970 p. 53-59, il est généralement
15 admis que l'iodure d'argent peut exister sous trois formes cristallines différentes. La forme cristalline de l'iodure d'argent la plus communément rencontrée est la forme wurtzite hexagonale, désignée également sous l'appellation iodure d'argent, phase bêta. L'iodure d'argent est également stable à la température ambiante
20 sous la forme cristalline cubique à faces centrées, désignée également sous l'appellation iodure d'argent phase gamma. Une troisième forme cristalline d'iodure d'argent seulement stable des températures au-dessus de 147°C est la forme d'iodure d'argent cubique centrée,
25 désignée également sous l'appellation iodure d'argent phase alpha. La phase bêta est la phase d'iodure d'argent la plus stable.

L'ouvrage de James, The Theory of the Photographic Process, 4th Ed. , Macmillan, 1977, p. 1 et 2, contient
30 le résumé suivant concernant la technique antérieure sur l'iodure d'argent

Suivant les conclusions de Kokmeijer et Van Hengel qui sont généralement acceptées, quand les ions argent sont en excès pendant la précipitation, on obtient de
35 l'iodure d'argent qui est essentiellement cubique et,



quand les ions d'iodure sont en excès on obtient des grains d'halogénures d'argent qui sont essentiellement hexagonaux. Des mesures plus récentes montrent que la présence ou l'absence de gélatine et la vitesse de l'addition des réactifs ont des résultats significatifs et importants sur les quantités d'iodure d'argent cubiques ou hexagonaux. On obtient de l'iodure d'argent hexagonal seulement quand la gélatine est présente et que les solutions sont ajoutées lentement sans excès soit d'ions argent soit d'ions iodure. On n'a pas trouvé de conditions où l'obtention exclusive d'iodure d'argent cubique serait observée.

On a observé des cristaux d'iodure d'argent tabulaires. Des préparations avec un excès d'ion iodure formant des structures cristallines hexagonales d'iodure d'argent à phase bêta prédominante sont rapportées par Ozaki et Hachisu, "Photophoresis and Photo-agglomeration of Plate-like Silver Iodide Particles", Science of Light, Vol. 19, n° 2, 1970, p. 59-71 et Zharkov, Dobroserdova, et Panfilova, "Crystallization of Silver Halides in Photographic Emulsions IV. Study by Electron Microscopy of Silver Iodide Emulsions", Zh. Nauch. Prikl. Fot. Kine., March-April, 1957, 2, P. 102-105.

L'article Daubendiek, "Ag I Precipitations : Effects of pAg on Crystal Growth (PB)", III-23, Papers from the 1978 International Congress of Photographic Science, Rochester, New York, p. 140-143, 1978, rapporte la formation de grains d'iodure d'argent tabulaires pendant la précipitation par double jet à un pAg de 1,5. Etant donné qu'il y a un excès d'ion argent pendant la précipitation, il est permis de penser que ces grains tabulaires présentent une structure cristalline cubique à faces centrées. Cependant, l'indice de forme moyen de ces grains est faible, et on peut l'estimer à environ une valeur inférieure à 5:1.

S

Des émulsions au bromure d'argent à grains tabulaires à indice de forme élevé sont décrits par de Cugnac et Chateau, "Evolution of the Morphology of Silver Bromide Crystals During Physical Ripening",
5 Science et Industries Photographiques, Vol. 33, n° 2 (1962), p. 121-125.

L'article de Ashton, "Kodacolor VR-1000--A Review" , British Journal of Photography, Vol. 129, n°6382, novembre 1982, p. 1278-1280 discute les
10 propriétés d'un film négatif formateur d'image en couleur à grande sensibilité qui contient, dans les couches rapides enregistrant le vert et le rouge, des émulsions au bromiodure d'argent qui contiennent des grains tabulaires présentant des indices de forme moyens élevés.
15 Parmi les différents avantages décrits, on peut signaler l'amélioration des relations entre la sensibilité et la granularité et une amélioration de la netteté.

Cependant, un inconvénient des émulsions à grains tabulaires réside dans le fait que la faible épaisseur
20 des grains qui est une caractéristique importante pour obtenir les avantages précités, rend les grains inefficaces pour absorber la lumière actinique dans la région du spectre de sensibilité naturelle, par exemple dans la région bleue du spectre. Pour améliorer
25 l'absorption à la lumière bleue, on a préconisé d'accroître l'épaisseur des grains tabulaires jusqu'à une valeur de 0,5 micromètre.

La présente invention a notamment pour objet une émulsion aux halogénures d'argent à grains tabulaires à
30 indice de forme élevé, capable d'absorber plus efficacement la lumière dans la région spectrale correspondant à la sensibilité naturelle, (par exemple la région bleue du spectre), cette émulsion comprenant un milieu de dispersion et des grains d'halogénures d'argent
35 dont au moins 50% de l'ensemble de la surface projetée

5

des grains est constituée d'halogénures d'argent à grains tabulaires.

L'émulsion à grains tabulaires à indice de forme élevé suivant l'invention telle que décrite ci-dessus est caractérisée en ce que ces grains d'halogénures d'argent
5 tabulaires sont des grains d'iodure d'argent tabulaires ayant une structure cristalline cubique à faces centrées dont l'épaisseur est inférieure à 0,3 micromètre et l'indice de forme moyen supérieur à 8:1, l'indice de
10 forme étant défini comme étant le rapport du diamètre du grain à son épaisseur, le diamètre d'un grain étant défini par le diamètre d'un cercle ayant une surface égale à l'aire projetée du grain.

La présente invention apporte une
15 contribution à la connaissance des premières émulsions à l'iodure d'argent à grains tabulaires à indice de forme élevé dont les grains tabulaires ont une structure cristalline cubique à faces centrées. La teneur en iodure des émulsions à grains tabulaires est directement
20 responsable de leur coefficient d'extinction, c'est-à-dire leur absorption, avantageusement élevé dans une partie de la région bleue du spectre. En outre, la présente invention montre également, en relation avec les émulsions à l'iodure d'argent non tabulaires ou
25 tabulaires à indice de forme faible, les avantages bien connus dus à la configuration des grains tabulaires à indice de forme élevé, comme mentionné ci-dessus. Cependant, par comparaison aux grains tabulaires des compositions contenant d'autres halogénures, on obtient
30 avec l'iodure d'argent des grains de très faibles épaisseurs. Ce résultat permet une utilisation plus efficace des grains dans de nombreuses applications. Par exemple, on peut obtenir des indices de forme plus élevés avec des grains dont le diamètre est plus faible. Ainsi,
35 les avantages des grains tabulaires peuvent être étendus

S

aux émulsions à pouvoir résolvant élevé c'est-à-dire à dimension de grain faible.

Les figures 1 et 2 sont des micrographies électroniques d'échantillons d'émulsion.

5 La présente invention est relative à des émulsions aux halogénures d'argent qui contiennent des grains d'iodure d'argent tabulaires à indice de forme élevé à structure cristalline cubique à faces centrées, à des produits photographiques qui contiennent des émulsions et
10 à des procédés pour l'utilisation de ces produits. Appliquée aux émulsions aux halogénures d'argent suivant l'invention, l'expression "indice de forme élevée" telle que définie dans la présente demande, nécessite que les grains d'iodure d'argent aient une épaisseur inférieure à
15 0,3 micromètre et un indice de forme moyen supérieur à 8:1 et représentent au moins 50% de la surface totale projetée des grains d'iodure d'argent.

Les émulsions aux halogénures d'argent préférées suivant la présente invention sont celles qui contiennent
20 des grains d'iodure d'argent tabulaires dont l'épaisseur est inférieure à 0,3 micromètre, de manière optimale inférieure à 0,2 micromètre, et possèdent un indice de forme moyen au moins égal à 12:1. On peut envisager des indices de forme moyen beaucoup plus élevé, par exemple
25 égal à 50:1, 100:1 ou même supérieur.

On a observé des grains tabulaires distincts dont l'épaisseur est légèrement supérieure à 0,005 micromètre, ce qui laisse supposer que la préparation de grains d'iodure d'argent tabulaires suivant l'invention dont
30 l'épaisseur moyenne atteint cette faible valeur ou au moins une valeur de 0,01 micromètre, est réalisable. On a remarqué que l'on peut habituellement préparer des grains d'iodure d'argent tabulaires dont les épaisseurs sont inférieures à celles des grains de bromiodure d'argent
35 tabulaires. Ainsi, on considère que les grains d'iodure



d'argent tabulaires qui ont des épaisseurs minimales moyennes correspondant à celles des grains tabulaires de bromiodure d'argent tabulaires à indice de forme élevé, c'est-à-dire 0,03 micromètre, tels que décrits ci-dessus, 5 sont facilement réalisables lorsqu'on prépare des grains d'iodure d'argent tabulaires suivant la présente invention. On décrit ci-après les intervalles des épaisseurs des grains tabulaires qu'il est nécessaire de choisir pour obtenir les avantages photographiques 10 suivant les applications spécifiques choisies.

On peut vérifier les caractéristiques des grains d'iodure d'argent tels que décrits ci-dessus des émulsions suivant l'invention par des procédés bien connus en photographie. L'expression "indice de forme" 15 peut être définie comme étant le rapport du diamètre du grain à son épaisseur. Le diamètre du grain est à son tour défini comme étant le diamètre d'un cercle ayant une surface égale à la surface projetée du grain observée sur une photomicrographie ou micrographie électronique. A 20 partir des plages ombrées des micrographie électroniques des échantillons d'émulsion, il est possible de déterminer l'épaisseur et le diamètre de chaque grain et d'identifier les grains tabulaires dont l'épaisseur est inférieure à 0,3 micromètre. A partir de ces résultats, 25 on peut calculer l'indice de forme de chaque grain tabulaire et on peut faire la moyenne des indices de forme de tous les grains tabulaires d'un échantillon qui possèdent une épaisseur inférieure à 0,3 micromètre d'épaisseur de manière à obtenir l'indice de forme moyen. 30 Par cette définition, l'indice de forme moyen est la moyenne de chaque indice de forme des grains tabulaires. En pratique, il est habituellement plus simple d'obtenir l'épaisseur moyenne et le diamètre moyen des grains tabulaires ayant une épaisseur inférieure à 35 0,3 micromètre, et de prendre comme indice de forme moyen

S

le rapport de ces deux moyennes. Les valeurs obtenues pour les indices de forme moyens ne diffèrent pas de manière significatives selon que l'on utilise les indices de forme moyens ou les moyennes des épaisseurs et des diamètres pour déterminer cet indice de forme moyen, dans les tolérances des mesures de granulométrie. On peut faire la somme des surfaces projetées des grains d'iodure d'argent qui satisfont aux critères de l'épaisseur et du diamètre, tels que mentionnés ci-dessus, on peut faire ensuite séparément la somme des surfaces projetées des grains d'iodure d'argent résiduels dans la photomicrographie, et à partir de ces deux sommes établir le pourcentage de la surface projetée totale des grains d'iodure d'argent fourni par les grains qui satisfont aux critères de l'épaisseur et du diamètre.

Dans les déterminations qui précèdent, on a choisi une épaisseur de grains tabulaires de référence inférieure à 0,3 micromètre pour distinguer les grains tabulaires particulièrement minces envisagé dans la présente invention des grains tabulaires plus épais qui fournissent des caractéristiques photographiques inférieures. Lorsque les diamètres des grains sont plus faibles, il n'est pas toujours possible de distinguer si les grains sont tabulaires ou non tabulaires sur les micrographies. Dans la présente demande, les grains tabulaires sont ceux qui ont une épaisseur inférieure à 0,3 micromètre et ont une apparence de grains tabulaires sous agrandissement de 40 000, lorsqu'on les observe sur une micrographie électronique. L'expression "surface projetée" a la même signification que les expressions "surface de projection" et "surface projective" utilisées habituellement comme décrit, par exemple, dans James et Higgins, Fundamentals of photographic theory, et Morgan and Morgan, New York, p.15.

On peut préparer les émulsions aux halogénures

S

d'argent qui contiennent des grains tabulaires d'iodure d'argent à indice de forme élevé à structure cubique à faces centrées suivant la présente invention, en modifiant les procédés usuels de précipitation des halogénures d'argent à double jet. Comme mentionné dans l'ouvrage The Theory of the Photographic Process, de James précité, la précipitation effectuée à un pAg en présence d'un excès d'argent par rapport au point d'équivalence, c'est-à-dire le point où les concentrations en ion argent et ion iodure sont égaux, est important lorsqu'on désire obtenir des cristaux cubiques à faces centrées; Par exemple, il est avantageux de précipiter à un pAg voisin de 1,5, comme cela a été réalisé d'après l'article de Daubendiek précité. En deuxième lieu, lorsqu'on compare les procédés utilisés pour préparer les émulsions suivant l'invention à l'iodure d'argent à indice de forme élevé avec les détails non publiés du procédé mis en oeuvre par Daubendiek pour obtenir des grains d'iodure d'argent à indice de forme relativement faible, les débits d'introduction des sels d'argent et de l'iodure dans le récipient à réaction, en relation avec le volume total réactionnel mis en oeuvre pour préparer l'émulsion suivant l'invention, sont approximativement inférieurs d'un ordre de grandeur par rapport à ceux du procédé utilisé par Daubendiek. Ainsi, l'utilisation de débits d'introduction relativement faibles compte tenu du volume total d'émulsion finale, débits tels que ceux qui sont utilisés dans les exemples décrits ci-après, est considéré comme étant un deuxième facteur important pour réaliser les émulsions suivant l'invention à l'iodure d'argent à grains tabulaires à indice de forme élevé.

Suivant un mode préféré de réalisation de la présente invention, on peut préparer les émulsions suivant l'invention en maintenant dans le récipient de

S

réaction le pAg entre 1,0 et 2,0 pendant la précipitation de l'iodure d'argent et on maintient la température du récipient de réaction entre 30°C et 50°C. On maintient la vitesse initiale d'addition du sel d'argent et de

5 l'iodure à une valeur inférieure à 10^{-3} mole par minute par litre de composition initialement présente dans le récipient de réaction, avantageusement à une valeur inférieure à 5×10^{-4} mole par minute par litre de volume

10 initial. On peut maintenir ces valeurs durant toute la précipitation. On peut aussi faire croître les vitesses d'introduction du sel d'argent et de l'iodure, au-dessus des valeurs indiquées, après la formation d'une population initiale de germes ou noyaux stables, mais il est avantageux de maintenir les vitesses d'introduction,

15 pendant l'étape de croissance des grains, à des valeurs qui sont inférieures à celles qui sont nécessaires pour provoquer une renucléation, comme il est bien connu, par exemple, d'après la demande de brevet allemand 2 107 118. Au lieu d'introduire le sel d'argent et l'iodure

20 séparément, on peut aussi introduire des grains d'iodure d'argent, à condition que ces derniers aient une dimension telle qu'ils soient capables de subir une maturation chimique dans le récipient de réaction. Il est spécifiquement considéré d'introduire des grains d'iodure

25 d'argent dont le diamètre moyen est inférieur à 0,1 micromètre. Quand on ajoute de l'iodure d'argent au récipient de réaction, on maintient le pAg dans l'intervalle désiré par l'addition d'une solution de sel d'argent soluble, telle qu'une solution de nitrate

30 d'argent.

Il est permis de penser que les exemples décrits ci-après considérés en liaison avec la technique antérieure permettent de préparer de manière adéquate les émulsions suivant l'invention par précipitation. La

35 précipitation des halogénures d'argent par double jet, y

S

compris l'élimination en continu de l'émulsion du milieu réactionnel, est décrite dans la revue Research Disclosure, Vol. 176, article 17643, paragraphe I, (décembre 1978) ainsi qu'aux brevets et aux publications cités dans la présente demande.

Des agents modificateurs peuvent être présents pendant la précipitation des grains tabulaires. Ces composés peuvent être présents initialement dans le récipient de réaction ou bien on peut les ajouter avec l'une ou plusieurs des solutions salines suivant les procédés usuels. Des agents modificateurs, tels que des composés du cuivre, du thallium, du plomb, du bismuth, du cadmium, du zinc, des chalcogènes moyens, c'est-à-dire le soufre, le sélénium, le tellure, de l'or, des métaux nobles du groupe VIII, peuvent être présents pendant la précipitation des halogénures d'argent comme décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 1 195 432, 1 951 933, 2 448 060, 2 628 167, 2 950 972, 3 488 709, 3 737 313, 3 772 031, et 4 269 927, et dans Research Disclosure, Vol. 134, juin 1975, article 13452.

On a remarqué que de faibles quantités d'anions phosphate peuvent accroître la dimension des grains d'iodure d'argent tabulaires formés. On a montré que des concentrations en anions phosphate plus faibles que 0,1 molaire sont utiles dans les exemples ci-après.

Pour préparer les émulsions à grains tabulaires, un milieu de dispersion est présent au début de la précipitation dans le récipient à réaction. Suivant un mode préféré de réalisation, le milieu de dispersion comprend une suspension d'un agent peptisant aqueux. On peut utiliser des concentrations en agent peptisant comprises entre 0,2% et environ 10% en masse calculé sur la masse totale des constituants de l'émulsion présents dans le récipient à réaction. Il est de pratique courante de maintenir la concentration en agent peptisant dans le

S

réceptient à réaction inférieure à environ 6% calculé sur la masse totale, avant et pendant la formation des grains d'iodure d'argent, et d'ajuster la concentration en liant dans l'émulsion jusqu'à la valeur optimale utile pour l'application sur le support, par l'addition ultérieure supplémentaire de liant. Il est prévu que l'émulsion initialement formée contiendra entre environ 5 g et 50 g d'agent peptisant par mole d'iodure d'argent, avantageusement environ 10 g à 30 g d'agent peptisant par mole d'iodure d'argent. On peut ajouter une quantité de liant supplémentaire ultérieurement pour amener la concentration à une valeur pouvant atteindre 1000 g par mole d'iodure d'argent. La concentration en liant dans l'émulsion ayant subi la maturation finale est avantageusement supérieure à 50 g par mole d'iodure d'argent. Lorsque ce liant est appliqué et séché pour former un produit photographique, il constitue avantageusement environ 30% à 70% en masse de la couche d'émulsion.

On peut choisir les véhicules qui comprennent à la fois les liants et les agents peptisants parmi les véhicules utilisés habituellement pour préparer les émulsions photographiques aux halogénures d'argent. Les agents peptisants préférés sont les colloïdes hydrophiles que l'on peut utiliser soit seuls soit en association avec des substances hydrophobes. Des composés appropriés sont décrits dans la revue research Disclosure, article 17643, paragraphe IX. Les substances hydrophobes ne sont pas nécessairement présentes dans le réceptient à réaction pendant la précipitation de l'iodure d'argent, mais ils sont de préférence ajoutés habituellement à l'émulsion avant son application sur le support. On peut utiliser le véhicule, y compris, en particulier les colloïdes hydrophiles ainsi que les composés hydrophobes utiles en association les uns avec les autres, non

S

seulement dans les couches d'émulsion des produits photographiques suivant l'invention, mais aussi dans les autres couches telles que les surcouches, les intercouches, et les couches situées sous les couches d'émulsion.

On lave avantageusement les émulsions à grains tabulaires à indice de forme élevé suivant l'invention pour éliminer les sels solubles. On peut éliminer ces sels solubles par décantation, par filtration et/ou par figeage, par refroidissement et décantation, comme décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 316 845 et 3 396 027, par lavage et coagulation comme décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 618 556, 2 614 928, 2 565 418, 3 241 969, et 2 489 341, et aux brevets britanniques 1 305 409 et 1 167 159? par centrifugation et décantation de l'émulsion coagulée comme décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 463 794, 3 707 378, 2 996 287 et 3 498 454, en utilisant des hydrocyclones seuls ou en associations avec des centrifugeurs comme décrit aux brevets britanniques 1 336 692 et 1 356 573 et dans l'article de Ushomirskii et al Soviet Chemical Industry, Vol. 6, No. 3, 1974, p.181-185, par dia-filtration avec une membrane semi-perméable comme décrit dans la revue Research Disclosure, Vol. 102, article 10208, (octobre 1972), et dans cette même revue, Volume 131, article 13122 (mars 1975) et Vol. 135 article 13577 (juillet 1975), à la demande de brevet allemand 2 436 461, et aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 495 918 et 4 334 012, ou en utilisant des résines échangeuses d'ion, comme décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 782 953 et 2 827 428. On peut sécher ces émulsions avec des sensibilisateurs ou sans sensibilisateurs et les conserver avant leur utilisation, comme décrit dans la revue Research Disclosure, Vol. 101 article 10152 (septembre 1972). Dans la mise en oeuvre de

la présente invention, il est particulièrement avantageux de laver les émulsions dans l'étape finale de la maturation chimique des grains tabulaires après la fin de la précipitation pour éviter l'accroissement de l'épaisseur des grains et la diminution de leur indice de forme.

Bien que les procédés de préparation des grains d'iodure d'argent tabulaires décrits ci-dessus permettent de préparer des émulsions à grains tabulaires à indice de forme élevé dans lesquelles les grains tabulaires représentent au moins 50% de la surface totale projetée de la population totale des grains d'halogénures d'argent, il est reconnu que l'on peut obtenir d'autres avantages en accroissant la proportion des grains tabulaires présents. La surface totale projetée des grains d'iodure d'argent tabulaires représente avantageusement au moins 70% et de manière optimale au moins 90% de la surface projetée totale. Bien que des quantités mineures de grains non tabulaires soient entièrement compatibles avec beaucoup d'applications photographiques, si l'on désire obtenir les avantages complets des grains tabulaires, la proportion de ces derniers sera accrue. On peut séparer mécaniquement les grains d'iodure d'argent tabulaires les plus grands des grains non tabulaires plus petits contenus dans une population mixte de grains, en utilisant les procédés de séparation usuels, par exemple par centrifugation ou par un hydrocyclone. Un exemple de séparation par hydrocyclone est fourni au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 326 641.

On peut sensibiliser les émulsions aux halogénures d'argent à grains tabulaires à indice de forme élevé suivant l'invention par les procédés usuels de sensibilisation des émulsions à l'iodure d'argent. Une méthode préférée de sensibilisation chimique consiste à

déposer un sel d'argent de manière épitaxiale sur les grains d'iodure d'argent tabulaires. Le dépôt épitaxial de chlorure d'argent sur des grains d'iodure d'argent hôtes est décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 4 094 684 et 4 142 900, et les dépôts analogues de bromure d'argent sur les grains d'iodure d'argent hôtes est décrit à la demande de brevet britannique 2 053 499 A précitée.

L'utilisation de grains d'iodure d'argent tabulaires à indice de forme élevé comme grains hôtes pour un dépôt épitaxial est particulièrement préféré. Les expressions "épitaxie" et "épitaxial" sont utilisées dans leur sens technique habituel pour exprimer le fait que le sel d'argent se trouve dans une forme cristalline ayant une orientation contrôlée par les grains tabulaires hôtes. Les procédés décrits au brevet belge 894 970 sont directement applicables au dépôt épitaxial sur des grains d'iodure d'argent hôtes suivant l'invention. Bien qu'il soit spécifiquement envisagé que le dépôt épitaxial du sel d'argent puisse être situé sur n'importe laquelle ou sur toutes les surfaces des grains d'iodure d'argent hôtes, ce dépôt épitaxial est avantageusement pratiquement exclu, de manière contrôlée, d'au moins une partie des faces cristallines principales [111] des grains tabulaires hôtes. Les grains d'iodure d'argent tabulaires hôtes favorisent habituellement le dépôt épitaxial du sel d'argent sur les arêtes et/ou sur les angles.

En confinant le dépôt épitaxial sur des sites sélectionnés des grains tabulaires, on peut réaliser une amélioration de la sensibilité par comparaison à la sensibilité qu'on obtient en laissant le sel d'argent se déposer de manière épitaxiale au hasard sur les faces principales des grains tabulaires. On peut faire varier considérablement le degré de localisation du sel d'argent

S

sur des sites de sensibilisation sélectionnés, en
laissant au moins une partie des faces cristallines
principales pratiquement dépourvues de sel d'argent
épitaxial, sans s'écarter de la présente invention. En
5 général, on réalise des accroissements d'autant plus
importants de sensibilité que le niveau de dépôt
épitaxial sur les faces cristallines principales décroît.
Il est spécifiquement envisagé de confiner le dépôt
épitaxial du sel d'argent à une surface inférieure à la
10 moitié de la surface des faces cristallines principales
des grains tabulaires, avantageusement une surface
inférieure à 25% et dans certains cas, par exemple dans
le cas de dépôt épitaxial dans les angles, ce pourcentage
est de manière optimale inférieure à environ 10% et même
15 5% de la surface des faces cristallines principales des
grains tabulaires. Dans certains modes de réalisation, on
a observé que le dépôt épitaxial commence à se produire
sur les surfaces des arêtes des grains tabulaires. Ainsi,
lorsque l'épitaxie est limitée, elle peut être confinée
20 de cette manière sur les sites de sensibilisation des
arêtes sélectionnées et exclue de manière efficace des
faces cristallines principales.

On peut utiliser le dépôt épitaxial du sel d'argent
pour assurer des sites de sensibilisation sur les grains
25 tabulaires hôtes. En contrôlant les sites des dépôts
épitaxiaux, il est possible de réaliser la
sensibilisation sélective de sites des grains tabulaires
hôtes. On peut réaliser la sensibilisation sur un ou sur
plusieurs sites ordonnés des grains tabulaires hôtes. Par
30 "sites ordonnés" on entend que les sites de
sensibilisation sont disposés selon une relation
prévisible et non pas au hasard par rapport aux faces
cristallines principales des grains tabulaires et
avantageusement les uns par rapport aux autres. En
35 contrôlant le dépôt épitaxial par rapport aux faces

S

cristallines principales des grains tabulaires, il est possible de contrôler à la fois le nombre et l'espacement latéral des sites de sensibilisation.

Dans certains modes de réalisation, on peut détecter la sensibilisation par sites sélectifs quand les grains d'iodure d'argent sont exposés au rayonnement auquel ils sont sensibles et que des centres d'image latente superficielle sont formés sur ces sites de sensibilisation. Si les grains portant les centres d'image latente sont entièrement développés, l'emplacement et le nombre des centres d'image latente ne peut pas être déterminé. Cependant, si l'on arrête le développement avant que ce dernier ne s'étende au-delà du voisinage immédiat du centre d'image latente, et si l'on observe le grains développé partiellement sous grandissement, les sites de développement partiel sont clairement visibles. Ils correspondent habituellement aux sites des centres d'image latente qui, eux-mêmes, correspondent habituellement aux sites de sensibilisation.

Le sel d'argent sensibilisateur qui est déposé sur les grains tabulaires hôtes dans des sites choisis peut être habituellement choisi parmi n'importe quel sel d'argent apte à croître de manière épitaxiale sur un grain d'halogénure d'argent et déjà bien connu en photographie. Les anions du sel d'argent et des grains d'halogénures d'argent tabulaires diffèrent suffisamment pour permettre la détection des différences dans les structures cristallines respectives. Il est envisagé de manière spécifique de choisir les sels d'argent parmi ceux qui sont connus pour être utiles dans la formation des coques des émulsions aux halogénures d'argent à coeur et à coque externe. En plus de l'ensemble des halogénures d'argent photographiques usuels, ces sels d'argent peuvent comprendre n'importe quel sel d'argent capable de précipiter sur les grains d'halogénures d'argent, sels

S

d'argents tels que le thiocyanate, le cyanure d'argent, le carbonate d'argent, le ferricyanure d'argent, l'arsénate d'argent ou l'arsénite d'argent, le phosphate d'argent ou le pyrophosphate d'argent et le chromate d'argent. Le chlorure d'argent est un sensibilisateur particulièrement avantageux. Suivant le sel d'argent choisi et l'application souhaitée, on peut utilement déposer le sel d'argent en présence de n'importe quel agent modificateur tel que décrit en liaison avec les grains d'iodure d'argent tabulaires. On peut utiliser des concentrations en sel d'argent aussi faibles qu'environ 0,05% en mole, avantageusement au moins 0,5% en mole, calculé sur l'argent total présent dans les grains composites sensibilisés. Une partie de l'iodure provenant des grains hôtes peut participer à l'épitaxie du sel d'argent. On peut envelopper complètement les grains d'iodure d'argent hôtes avec le sel d'argent, et dans ce cas, les concentrations en sel d'argent peuvent être celles correspondant aux rapports existant entre le coeur et la coque. Les grains hôtes peuvent aussi contenir des anions autres que des anions iodure jusqu'à leur solubilité limite dans l'iodure d'argent et, dans la présente description, l'expression "grains d'iodure d'argent" comprend également ces grains hôtes.

On peut effectuer la sensibilisation chimique usuelle avant le dépôt épitaxial sur sites contrôlés du sel d'argent sur le grain tabulaire hôte ou dans une étape ultérieure. Quand on dépose du chlorure d'argent et/ou du thiocyanate d'argent, on obtient un grand accroissement de sensibilité simplement par dépôt sur sites sélectifs du sel d'argent. Il n'est donc pas nécessaire d'effectuer des étapes de sensibilisation chimique d'un type usuel pour obtenir la sensibilité photographique désirée. D'autre part, on peut habituellement obtenir un accroissement supplémentaire de

S

sensibilité quand on effectue une sensibilisation chimique ultérieure, et l'invention présente l'avantage particulier qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des températures élevées ni des temps de maintien prolongé pour obtenir une maturation satisfaisante de l'émulsion. On peut diminuer la quantité de sensibilisateur, si on le désire, quand (1) le dépôt épitaxial améliore lui-même la sensibilité ou (2) la sensibilisation est localisée sur les sites de dépôt épitaxial. On a réussi à obtenir une sensibilisation pratiquement optimale des émulsions à l'iodure d'argent tabulaire par le dépôt épitaxial de chlorure d'argent sans aucune sensibilisation chimique ultérieure.

On peut utiliser n'importe quel procédé usuel de sensibilisation chimique qui suit le dépôt épitaxial sur site contrôlé. En général, on effectue la sensibilisation chimique en fonction de la composition du sel d'argent déposé plutôt qu'en fonction de la composition des grains tabulaires hôtes, étant donné qu'il est permis de penser que la sensibilisation chimique se produit principalement sur les sites de dépôt du sel d'argent et peut être à proximité immédiate de ce dernier. Les techniques usuelles de sensibilisation chimique qui utilisent un sel de métal noble tel que l'or, un chalcogène moyen tel que le soufre, le sélénium et/ou le tellure ou les procédés de sensibilisation par réduction ainsi que les combinaisons de ces moyens sont décrits dans la revue Research Disclosure, article 17643, précité, paragraphe III.

Quand on envisage l'absorption en lumière bleue, il n'est pas nécessaire d'effectuer une sensibilisation spectrale après la sensibilisation chimique. Cependant, dans un certain nombre d'exemples on envisage la sensibilisation spectrale pendant ou après la sensibilisation chimique. Des sensibilisateurs spectraux

utiles sont décrits dans la revue Research Disclosure,
article 17643, précité, paragraphe IV.

Les positionnements sélectifs du dépôt épitaxial sur
les grains d'iodure d'argent hôtes peuvent être améliorés
5 en utilisant des orienteurs adsorbés, comme décrit dans
le brevet belge 894 970 précité. Par exemple, ces
orienteurs adsorbés peuvent renforcer la localisation du
dépôt épitaxial sur les arêtes des grains hôtes ou
limiter le dépôt épitaxial sur les angles de ces grains
10 suivant les sites directeurs spécifiques choisis.

Des orienteurs de site adsorbés préférés sont les
colorants sensibilisateurs spectraux formant des
agrégats. Ces colorants présentent un accroissement
bathochrome ou hypsochrome de l'absorption à la lumière
15 en fonction de l'adsorption sur la surface des grains
d'halogénures d'argent. Des colorants qui satisfont à ces
critères sont bien connus et sont décrits dans l'ouvrage
The Theory of the Photographic Process, de James 4ème
édition, MacMillan (1977) chapitre 8, en particulier F.
20 Induced Color Shifts in Cyanine and Merocyanine Dyes et
chapitre 9, en particulier H. Relations Between Dye
Structure and Surface Aggregation) et dans l'ouvrage de
F.M. Hamer, Cyanine Dye and Related Compounds, John Wiley
and Sons, 1964, Chapitre XVII (en particulier, F.
25 Polymerization and Sensitization of the Second Type). Les
colorants sensibilisateurs spectraux du type mérocyanine,
hémicyanine, styryle, et oxonol qui forment des
agrégats H, (modification hypsochrome) sont bien connus,
alors que les agrégats J (déplacement bathochrome) ne
30 sont pas courants pour les colorants de ces classes. Des
colorants sensibilisateurs spectraux préférés sont les
colorants cyanine qui présentent la formation d'agrégats
H ou J.

Des colorants sensibilisateurs spectraux
35 particulièrement avantageux sont les colorants

S

carbocyanine qui présentent la formation d'agrégat J. Ces colorants sont caractérisés par la présence de deux ou plusieurs hétérocycles basiques reliés par une liaison à trois groupes méthiniques. Les noyaux hétérocycliques comprennent avantageusement des cycles benzéniques condensés pour accroître la formation d'agrégat J. Des noyaux hétérocycliques avantageux pour favoriser la formation d'agrégat J sont les sels quaternaires quinoléinium, benzoxazolium, benzothiazolium, benzosélénazolium, benzimidazolium, naphthooxazolium, naphthothiazolium, et naphtosélénazolium.

Des colorants particulièrement avantageux comme sites directeurs adsorbés suivant la présente invention sont illustrés par des colorants mentionnés au tableau I ci-après.

20

25

30

35

S

TABLEAU I

EXEMPLES D'ORIENTEURS DE SITES ADSORBES PREFERES

5	AD-1	Anhydro-hydroxyde de 9-ethyl-3,3'-bis(3-sulfopropyl)-4,5,4',5'- dibenzothiacarbocyanine
	AD-2	Anhydro-hydroxyde de 5,5'-dichloro-9-éthyl-3,3'-bis(3-sulfobutyl)- thiacarbocyanine
10	AD-3	Anhydro-hydroxyde de 5,5',6,6'-tétrachloro-1,1'-diéthyl-3,3'-bis- (3-sulfobutyl)benzimidazolocarbo-cyanine
	AD-4	Anhydro-hydroxyde de 5,5',6,6'-tétrachloro-1,1',3-triéthyl-3'- (3-sulfobutyl)benzimidazolocarbo-cyanine
15	AD-5	Anhydro-hydroxyde de 5-chloro-3,9-diéthyl-5'-phényl-3'- (3-sulfopropyl)oxacarbo-cyanine
	AD-6	Anhydro-hydroxyde de 5-chloro-3',9-diéthyl-5'-phényl-3- (sulfopropyl)oxacarbo-cyanine
20	AD-7	Anhydro-hydroxyde de 5-chloro-9-éthyl-5'-phényl-3,3'-bis- (3-sulfopropyl)oxacarbo-cyanine
	AD-8	Anhydro-hydroxyde de 9-éthyl-5,5'-diphényl-3,3'-bis (3-sulfobutyl)oxacarbo-cyanine
25	AD-9	Anhydro-hydroxyde de 5,5'-dichloro-3,3'-bis(3-sulfopropyl)- thiacyanine
30	AD-10	p-toluènesulfonate de 1,1'-diéthyl-2,2'-cyanine

Lorsque l'on a préparé les émulsions à grains
tabulaires à indice de forme élevé par précipitation,
35 lavage et sensibilisation comme décrit ci-dessus, on peut

terminer la préparation en incorporant les adjuvants photographiques usuels, puis on peut les utiliser dans les applications photographiques qui sont nécessaires pour former une image argentique, par exemple en

5 photographie en noir et blanc.

Si l'on tanne les produits photographiques qui contiennent des émulsions suivant l'invention destinés à former des images argentiques, tannage effectué jusqu'à un degré suffisant pour remédier à la nécessité

10 d'incorporer un tannant supplémentaire pendant le traitement, on peut accroître le pouvoir couvrant de l'argent par comparaison à des produits photographiques tannés de manière identique et traités de manière identique, mais qui utilisent des émulsions à grains

15 tabulaires à indice de forme moins élevé ou bien des émulsions à grains non tabulaires. De manière spécifique, les couches d'émulsion à grains tabulaires à indice de forme élevé et les autres couches de liant colloïdal hydrophile des produits photographiques en noir et blanc

20 sont avantageusement tannés jusqu'à un degré suffisant pour réduire le gonflement des couches jusqu'à une valeur inférieure à 200%, le pourcentage de gonflement étant déterminé par (a) par étuvage du produit photographique à 38°C pendant 3 jours dans une atmosphère à humidité

25 relative de 50%, (b) en mesurant l'épaisseur de la couche, (c) en plongeant le produit photographique dans de l'eau distillée à 21°C pendant 3 mn et (d) en mesurant la modification de l'épaisseur de la couche. Bien qu'il soit spécifiquement préféré de tanner les produits

30 photographiques destinés à former des images argentiques jusqu'à un degré tel que les tannants ne sont plus nécessaires dans les solutions de traitement, il est bien entendu que les émulsions suivant l'invention peuvent être tannées jusqu'à n'importe quel niveau usuel. Il est

35 en outre spécifiquement envisagé d'incorporer des



tannants dans les solutions de traitement, comme décrit, par exemple, dans la revue Research Disclosure, Vol. 184, article 18431, paragraphe K (août 1979) article qui est particulièrement relatif au traitement des produits
5 radiographiques. Des exemples de tannants à incorporer (prétannants) utiles comprennent ceux qui sont décrits dans la revue Research disclosure, article 17643 précité, paragraphe X.

La présente invention est applicable aussi bien pour
10 former des produits photographiques destinés à donner des images négatives ou positives. Par exemple, les produits photographiques suivant l'invention peuvent être d'un type qui permette de former soit des images latents soit internes soit superficielles, après exposition et qui
15 produisent des images négatives par traitement. Suivant un autre mode de réalisation, les produits photographiques suivant l'invention peuvent être d'un type qui produise des images positives-directes en réponse à une seule étape de développement. Quand les
20 grains composites constitués du grain hôte et du sel d'argent formé par épitaxie, forment une image latente interne, on peut voiler en surface les grains composites pour faciliter la formation d'une image positive-directe. Dans un mode préféré de réalisation l'épithaxie du sel
25 d'argent est choisie de telle manière qu'elle forme elle-même des sites de formation d'image latente interne, c'est-à-dire pour piéger, à l'intérieure des grains, des électrons, et la formation de voile en surface peut, si on le désire, être limitée juste à l'épithaxie du sel
30 d'argent. Suivant une autre forme de réalisation, le grain hôte peut piéger les électrons à l'intérieur du grain, l'épithaxie du sel d'argent jouant avantageusement le rôle de piège à trou positif. On peut utiliser les émulsions voilées en surface en association avec des
35 accepteurs d'électrons organiques comme décrits, par

exemple, aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 2 541 472, 3 501 306, 3 501 307, 3 600 180, 3 647 643 et 3 672 900 ainsi qu'au brevet britannique 723 019 et dans la revue Research Disclosure, Vol. 134, article 13452 (juin 1975).

- 5 L'accepteur d'électrons organique peut être utilisé en association avec un colorant sensibilisateur spectral ou bien il peut être lui-même un colorant sensibilisateur spectral comme décrit, par exemple, au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 501 310. Si l'on utilise des
- 10 émulsions à sensibilité interne on peut utiliser la formation de voile en surface et les accepteurs d'électrons organiques en association, comme mentionné au brevets des Etats-Unis d'Amérique 3 501 311 mais il n'est pas nécessaire d'utiliser ni la formation de voile en
- 15 surface ni les accepteurs d'électrons organiques pour former des images positives-directes.

Outre les caractéristiques spécifiques mentionnées ci-dessus, les produits photographiques suivant l'invention peuvent utiliser des caractéristiques

20 habituelles, par exemple celles qui sont décrites dans la Revue Research Disclosure, article 17643 précitée. On peut introduire dans ces émulsions des agents d'avivage optiques, tels que décrits dans l'article précité, article 17643, paragraphe V, des inhibiteurs de voile et

25 des stabilisants, comme décrit à l'article 17643, paragraphe VI, des composés absorbant et diffusant la lumière dans les émulsions suivant l'invention ou dans des couches séparées du produit photographique, comme décrit au paragraphe VIII, des adjuvants de couchage tels

30 que décrits au paragraphe XI et des plastifiants et des lubrifiants tels que décrits au paragraphe XII. Des couches antistatiques telles que décrites au paragraphe XIII peuvent être présentes. Les méthodes d'addition de ces adjuvants sont décrites au

35 paragraphe XIV, on peut aussi incorporer des agents de

matage tels que décrits au paragraphe XVI. On peut incorporer des agents développateurs et des modificateurs de développement, si on le désire, comme décrit aux paragraphes XX et XXI. Lorsque les produits

5 photographiques suivant l'invention sont destinés à la radiographie les couches d'émulsion et les autres couches du produit radiographique peuvent prendre n'importe quelle des formes décrites spécifiquement dans la revue Research Disclosure, article 18431, précité. On peut

10 appliquer sur un support et sécher les couches d'émulsion suivant l'invention ainsi que les autres couches d'émulsion photosensibles aux halogénures d'argent usuels, les intercouches, les surcouches et les sous-couches, comme décrit à l'article 17643,

15 paragraphe XV.

Suivant les pratiques bien établies, il est spécifiquement envisagé de mélanger les émulsions suivant l'invention avec d'autres émulsions suivant l'invention ou d'autres émulsions usuelles pour obtenir certaines

20 caractéristiques d'émulsions spécifiques. Par exemple, il est bien connu de mélanger les émulsions pour ajuster la courbe caractéristique du produit photographique de manière à satisfaire un but prédéterminé. On peut utiliser le mélange d'émulsion pour accroître ou faire

25 décroître ou accroître la densité maximale et pour ajuster la forme de la courbe caractéristique entre le pied et l'épaule.

Sous la forme la plus simple, les produits photographiques suivant l'invention comprennent une seule

30 couche d'émulsion aux halogénures d'argent qui contient l'émulsion suivant la présente invention et un support photographique. Il est bien connu naturellement que plusieurs autres couches d'émulsions aux halogénures d'argent ainsi que des surcouches et des sous-couches et

35 des intercouches peuvent être présentes dans le produit

photographique suivant l'invention. Au lieu de mélanger
des émulsions telles que décrites ci-dessus, on peut
obtenir le même résultat en appliquant ces émulsions à
mélanger sous forme de couches séparées. L'application de
5 couches d'émulsions séparées pour obtenir une latitude
d'exposition est bien connue comme décrit par Zelikman et
Levi, Making and Coating Photographic Emulsions, Focal
Press, 1964, p.234-238 au brevet des Etats-Unis
d'Amérique 3 663 228 et au brevet britannique 923 045. Il
10 est aussi bien connu que l'on peut accroître la
sensibilité photographique quand on applique des couches
d'émulsion photographiques aux halogénures d'argent
rapides et lentes en couches séparées plutôt que sous
forme de mélange. La couche d'émulsion la plus rapide est
15 habituellement appliquée de manière à être plus près de
la source d'exposition que la couche d'émulsion la plus
lente. Cette disposition peut être étendue à trois ou
plusieurs couches d'émulsions superposées. Ces
dispositions de couches sont spécifiquement envisagées
20 dans la pratique de la présente invention.

On peut appliquer des couches du produit
photographique sur des supports variés, par exemple des
supports de film, de fibres telles que du papier, des
feuilles métalliques, des supports de verre, des supports
25 de céramique munis d'au moins une ou plusieurs
sous-couches pour accroître l'adhérence et les propriétés
antistatiques, dimensionnelles, anti-abrasives, les
propriétés de dureté, de frottement, antihalo, ainsi que
les autres propriétés du support. Des exemples de support
30 de papier et de support de film polymère dont décrits
dans Research Disclosure, article 17643, précité,
paragraphe XVII.

Bien que la ou les couches d'émulsions sont
habituellement appliquées en couches continues sur les
35 supports ayant des surfaces principales planes opposées,



cette disposition de couches n'est pas absolument nécessaire. Les couches d'émulsions peuvent être appliquées sous la forme de fragments de couches sur un support plan. Quand la ou les couches sont sous forme de segments, il est avantageux d'utiliser un support microcellulaire. Des supports microcellulaires utiles sont décrits aux brevets des Etats-Unis d'Amérique 4 307 165, 4 362 806 et 4 375 507. La dimension des microcellules peut être comprise dans l'intervalle de 1 micron à 200 micromètres en largeur et peut atteindre 1000 micromètres en profondeur. Il est habituellement avantageux que les microcellules aient une largeur au moins égale à 4 micromètres et une profondeur inférieure à 200 micromètres, les dimensions optimales étant d'environ 10 à 100 micromètres en largeur et en profondeur pour les applications habituelles de formation d'image en noir et blanc, en particulier lorsque l'image photographique est destinée à être agrandie.

On peut exposer suivant une image les produits photographiques suivant l'invention en opérant de la manière habituelle. On peut se reporter à l'article de la revue Research Disclosure, article 17643, précité paragraphe XVIII. La présente invention est particulièrement avantageuse lorsque l'exposition suivant une image est réalisée au moyen d'un rayonnement situé dans la région du spectre à laquelle les colorants sensibilisateurs spectraux présentent leurs maxima d'absorption. Quand les produits photographiques sont destinés à enregistrer l'exposition à la lumière bleue, verte, rouge ou infrarouge, les colorants sensibilisateurs spectraux absorbant dans le bleu, le vert, le rouge et l'infrarouge du spectre sont présents. Pour les applications de formation d'image en noir et blanc, il est avantageux que le produit photographique soit sensibilisé de manière orthochromatique ou

panchromatique de manière à permettre à accroître la sensibilité à la lumière à l'intérieur du spectre visible. L'énergie lumineuse rayonnante utilisée pour l'exposition peut être soit non cohérente, (phase aléatoire), ou cohérente, (en phase) et obtenue à partir de laser. On peut utiliser ces expositions suivant une image à la température ambiante ou bien à des températures élevées ou réduites, sous des pressions élevées ou réduites, y compris les expositions à faibles et fortes intensités, les expositions continues ou intermittentes, avec des durées d'exposition comprises entre quelque minutes et des durées relativement courtes de l'ordre de la milliseconde, de la microseconde, des expositions par solarisation, etc., suivant les intervalles de réponse utiles des produits photographiques, en utilisant les techniques sensitométriques habituelles telles que décrites dans l'ouvrage The Theory of the Photographic Process de James, 4ème édition (1977) chapitres 4, 6, 17, 18 et 23.

On peut traiter les halogénures d'argent photosensibles contenus dans les produits photographiques suivant l'invention, exposés suivant une image, pour former une image visible, en mettant ces halogénures d'argent au contact d'un milieu aqueux basique en présence d'un développeur contenu, soit dans le milieu, soit dans le produit photographique. Les formules de compositions de traitement et les procédés de mise en oeuvre sont décrits par exemple, dans la revue Research Disclosure, article 17643 précité, paragraphe XIX, les formules ainsi décrites pouvant facilement être adaptées pour être utilisées avec les produits photographiques qui contiennent les émulsions suivant l'invention.

Après la formation d'une image argentique dans le produit photographique, il est de pratique courante de fixer les halogénures d'argent non développés. Les

émulsions suivant l'invention à grains tabulaires et à indice de forme élevé sont particulièrement avantageuses en ce qu'elles permettent un fixage plus bref. L'ensemble du traitement est ainsi accéléré.

5 Les produits photographiques et les procédés photographiques décrits ci-dessus pour former des images argentiques peuvent être facilement adaptés pour former des images en couleur par destruction sélective, formation ou élimination physique de colorants, comme
10 décrit, par exemple, dans la revue Research Disclosure, article 17643 précité, paragraphe VII, "produits photographiques en couleur". Le traitement de ces produits photographiques peut prendre n'importe quelle forme appropriée, comme décrit au paragraphe XIX intitulé
15 "traitement".

On peut modifier les émulsions photographiques et les produits photographiques suivant l'invention dans lesquels elles sont incorporées ainsi que le mode de traitement, suivant l'application photographique
20 spécifique recherchée. On décrit ci-après certains modes de réalisation particulièrement avantageux qui sont rendus possible par les propriétés distinctives des émulsions suivant l'invention.

Suivant un mode de réalisation particulièrement
25 avantageux, on utilise les émulsions suivant l'invention pour enregistrer des expositions suivant une image à la partie bleue du spectre visible. Etant donné que l'iodure d'argent possède un degré très élevé d'absorption de la lumière bleue dans la région du spectre en deçà de
30 430 nm, dans un mode de réalisation de la présente invention, il n'est pas nécessaire d'utiliser de colorant sensibilisateur spectral au bleu avec les grains d'iodure d'argent pour absorber la lumière bleue de longueur d'onde égale ou inférieure à 430 nm. Un grain tabulaire
35 d'iodure d'argent est capable d'absorber la plus grande



partie de la lumière bleue de longueur d'onde inférieure à 430 nm lorsque son épaisseur est au moins égale à environ 0,10 micromètre et pratiquement la totalité de cette lumière, quand son épaisseur est au moins égale à 5 0,15 micromètre (Lorsqu'on applique des couches d'émulsion qui contiennent des grains d'halogénures d'argent tabulaires à indice de forme élevé, ces grains s'alignent spontanément de sorte que leurs faces cristallines principales sont parallèles à la surface du 10 support et par conséquent perpendiculaires à la direction de la lumière d'exposition. Il s'ensuit que la lumière d'exposition cherche à traverser les grains tabulaires dans leur épaisseur).

L'aptitude d'absorption de la lumière bleue du 15 spectre par les grains d'iodure d'argent tabulaires est directement inverse de celle des grains d'émulsions au bromiodure d'argent et au bromure d'argent tabulaires à indice de forme élevé. Les émulsions à grains tabulaires à indice de forme élevé au bromure d'argent et au 20 bromiodure d'argent présentent une absorption de la lumière bleue nettement moins élevée même sous une épaisseur plus importante et appliquée à un titre argentique habituel, suffisant pour fournir plusieurs épaisseurs superposées de grains tabulaires, tandis que 25 les épaisseurs de 0,1 micromètre et de 0,15 micromètre mentionnées ci-dessus sont celles d'un seul grain. Il est par conséquent apparent que les grains d'iodure d'argent tabulaires suivant l'invention peuvent être non seulement utilisés sans colorants sensibilisateurs spectraux au 30 bleu, mais qu'ils permettent également une réduction de l'épaisseur des couches d'émulsion, ce qui accroît la netteté de l'image et, en outre, une réduction du titre argentique. Lorsqu'on examine davantage cette application de la présente invention, il peut être considéré que les 35 émulsions à grains tabulaires à l'iodure d'argent, à

condition que les épaisseurs des grains minimales soient satisfaites, absorbent la lumière bleue en fonction de la surface projetée que les grains présentent à la lumière d'exposition. Ce résultat représente une différence fondamentale par rapport aux autres halogénures d'argent, tel que le bromiodure d'argent et le bromure d'argent, qui, en l'absence de sensibilisateurs au bleu absorbent la lumière bleue en fonction de leur volume.

Non seulement les émulsions à l'iodure d'argent à grains tabulaires à indice de forme élevé suivant l'invention sont plus efficaces pour absorber la lumière bleue que les grains tabulaires à indice de forme élevé composés d'halogénures différents, mais les émulsions suivant l'invention sont en outre plus efficaces que les émulsions usuelles à l'iodure d'argent qui contiennent des grains non tabulaires ou des grains tabulaires à indice de forme moyen plus faible. Au titre en argent choisi pour utiliser la capacité d'absorber la lumière bleue des émulsions à grains tabulaires à indice de forme élevé suivant l'invention, les émulsions usuelles à l'iodure d'argent efficaces présentent des surfaces projetées plus faibles et par conséquent présentent une absorption de la lumière bleue plus faible. En outre, elles capturent moins de photons par grain et sont donc moins sensibles du point de vue photographique que les émulsions suivant l'invention, tous les autres paramètres étant comparables. Si les diamètres moyens des grains d'iodure d'argent usuels sont accrus de manière à être comparables aux surfaces projetées présentées par les émulsions à grains d'halogénures d'argent à grains tabulaires à indice de forme élevé suivant l'invention, les grains usuels deviennent beaucoup plus épais que les grains tabulaires des émulsions suivant l'invention, nécessitent des titres en argent plus élevés pour obtenir une absorption de la lumière bleue comparable et sont, en

S

général, moins efficaces.

Quoiqu'on puisse utiliser les émulsions suivant l'invention pour enregistrer les expositions à la lumière bleue sans utiliser de colorants sensibilisateurs au bleu, on doit remarquer que l'absorption naturelle au bleu de l'iodure d'argent n'a pas une valeur élevée sur toute la région bleue du spectre. Pour obtenir une réponse photographique sur toute la région bleue du spectre, il est spécifiquement recommandé d'utiliser des émulsions suivant la présente invention qui contiennent, en outre, un ou plusieurs colorants sensibilisateurs au bleu. Le colorant utilisé présente avantageusement un pic d'absorption à une longueur d'onde supérieure à 430 nm de sorte que l'absorption de l'iodure d'argent qui forme les grains tabulaires et l'absorption du colorant sensibilisateur au bleu considérées ensemble étendent la sensibilité sur une plus grande partie du bleu du spectre.

Bien qu'on puisse utiliser l'iodure d'argent et un colorant sensibilisateur au bleu en association pour obtenir une réponse photographique sur toute la partie bleue du spectre, si les grains d'iodure d'argent sont choisis comme décrit ci-dessus pour enregistrer la lumière bleue de manière efficace en l'absence de colorant sensibilisateur spectral, il en résulte une sensibilité non équilibrée. Les grains d'iodure d'argent absorbent pratiquement toute la lumière bleue du spectre ayant une longueur d'onde inférieure à 430 nm, tandis que le colorant sensibilisateur au bleu absorbe seulement une fraction de la lumière bleue ayant une longueur d'onde supérieure à 430 nm. Pour obtenir une sensibilité équilibrée sur toute la région bleue du spectre, il est envisagé de réduire l'efficacité des grains d'iodure d'argent en absorbant la lumière ayant une longueur d'onde inférieure à 430 nm. On peut obtenir ces résultats en réduisant l'épaisseur moyenne des grains tabulaires de

S

manière qu'elle soit inférieure à 0,1 micromètre.
L'épaisseur optimale des grains tabulaires pour une application spécifique donnée est choisie de manière que l'absorption correspondant à une longueur d'onde
5 supérieure et inférieure à 430 nm soit pratiquement équilibrée. Ce résultat variera en fonction du colorant sensibilisateur ou des colorants sensibilisateurs spectraux choisis.

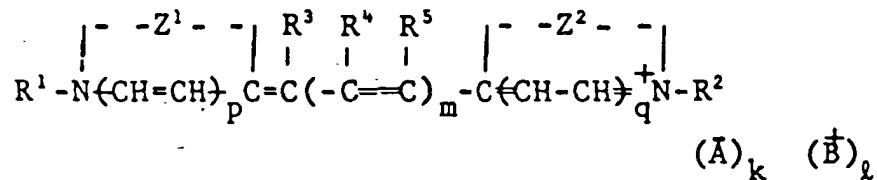
Des colorants sensibilisateurs spectraux au bleu
10 utiles pour des émulsions à l'iodure d'argent à grains tabulaires à indice de forme élevé suivant l'invention peuvent être choisis parmi n'importe quelle classe de colorants connus comme sensibilisateurs spectraux. Les colorants polyméthiniques tels que les cyanines, les
15 mérocyanines, les hémicyanines, les hémioxonols et les mérostyryles sont les colorants spectraux au bleu préférés. On peut choisir habituellement les colorants sensibilisateurs spectraux au bleu utiles parmi ces classes de colorants, d'après leurs caractéristiques
20 d'absorption, c'est-à-dire d'après leur tonalité. Il existe, cependant, des corrélations structurelles générales qui peuvent servir de guide pour choisir de manière utile des colorants sensibilisateurs au bleu. Généralement, plus la longueur de la chaîne méthinique
25 est courte et plus est courte la longueur d'onde de sensibilisation maximale. Les hétérocycles et les cycles influencent également l'absorption. L'addition de cycles condensés à ces cycles et hétérocycles tendent à favoriser les plus grandes longueurs d'onde d'absorption.
30 Les substituants peuvent également altérer les caractéristiques d'absorption. Dans les formules qui suivent, à moins que cela ne soit mentionné de manière spécifique, les groupes alkyle contiennent de 1 à 20 atomes de carbone, avantageusement 1 à 8 atomes de
35 carbone. Les groupes aryle contiennent 6 à 15 atomes de

S

carbone et sont avantageusement des groupes phényle ou naphthyle.

Les colorants sensibilisateurs spectraux au bleu de la classe des cyanines, particulièrement avantageux, sont les cyanines monométhiniques. Cependant, des colorants sensibilisateurs spectraux au bleu de la classe des cyanines utiles peuvent être choisis parmi les cyanines qui correspondent à la formule 1 ci-après :

10



FORMULE 1

où :

20 Z^1 et Z^2 , qui peuvent être identiques ou
différents, représente chacun les éléments nécessaires
pour compléter un noyau cyclique dérivé de composés
azotés hétérocycliques basiques tels que les cycles
oxazoline, oxazole, benzoxazole, naphtoxazole (par
25 exemple, napht[2,1-d]-oxazole, napht[2,3-d]oxazole, et
napht[1,2-d]oxazole), thiazoline, thiazole,
benzothiazole, naphtothiazole (par exemple,
naphto[2,1-d]thiazole), thiazoloquinoléine (par exemple,
thiazolo[4,5-b]quinoléine), sélénazoline, sélénazole,
30 benzosélénazole, naphtosélénazole (par exemple,
naphto[1,2-d]sélénazole), 3H-indole (par exemple,
3,3-diméthyl-3H-indole), benzindole (par exemple,
1,1-diméthylbenz[e]indole), imidazoline, imidazole,
benzimidazole, naphtimidazole (par exemple,
35 napht[2,3]imidazole), pyridine, et quinoléine, ces noyaux

- pouvant être substitués sur le cycle par un ou plusieurs substituants choisis parmi une grande variété tels que les groupements hydroxy, halogéno, fluoro, chloro, bromo et iodo, les groupes alkyle et alkyle substitués, (par
- 5 exemple, méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, octyle, dodécyle, octadécyle, 2-hydroxyéthyle, 3-sulfopropyle, carboxyméthyle, 2-cyanoéthyle, et trifluorométhyle, des groupes aryle substitués ou non par exemple phényle, 1-naphtyle, 2-naphtyle, 4-sulfophényle,
- 10 3-carboxyphényle, et 4-biphényle, des groupes aralkyle tels que, benzyle et phénéthyle, des groupes alkoxy (tels que méthoxy, éthoxy, et isopropoxy, des groupes tels que aryloxy, phénoxy et 1-naphtoxy, des groupes alkylthio tels que méthylthio et éthylthio, des groupes arylthio
- 15 tels que phénylthio, p-tolylthio, et 2-naphtylthio, méthylenedioxy, cyano, -thiényle, styryle, amino, amino substitué tels que anilino, diméthylamino, diéthylamino et morpholino, des groupes acyle tels que carboxy comme acétyle et benzoyle et sulfo ;
- 20 R^1 et R^2 qui peuvent être identiques ou différents et qui représentent des groupes alkyle, aryle, alkényle, ou aralkyle, avec ou sans substituants, tels que carboxyméthyle, 2-hydroxyéthyle, 3-sulfopropyle, 3-sulfobutyle, 4-sulfobutyle, 4-sulfophényle,
- 25 2-méthoxy-éthyle, 2-sulfatoéthyle, 3-thiosulfatopropyle, 2-phosphonoéthyle, chlorophényle et bromophényle ;
- R^3 représente un atome d'hydrogène,
- R^4 et R^5 représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone,
- 30 p et q sont égaux à 0 ou 1, mais p et q ne sont pas avantageusement simultanément égaux à 1,
- m est égal à 0 ou 1, mais lorsque m est égal à 1, p et q sont tous deux égaux à 0 et au moins l'un des groupements Z^1 et Z^2 représentent un groupement
- 35 imidazoline, oxazoline, thiazoline ou sélénazoline,

A représente un groupe anionique,

B représente un groupe cationique, et,

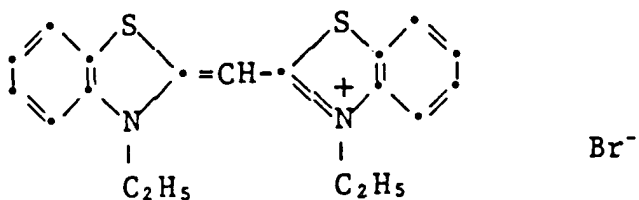
k et l peuvent être égaux à 0 ou 1 suivant la présence ou non de substituants ioniques.

5 Suivant des variantes de réalisation, il est possible que les groupements R^1 et R^3 , R^2 et R^5 ou R^1 et R^2 , en particulier lorsque m, p et q sont égaux à 0, considérés ensemble représentent les atomes nécessaires pour compléter un pont alkylène.

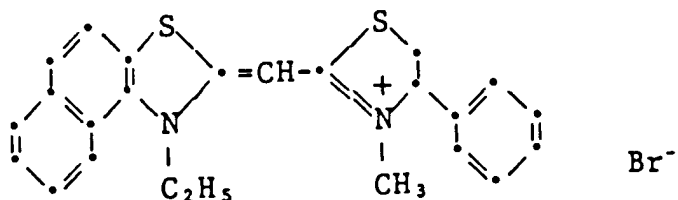
10 Des exemples de colorants cyanine utiles comme colorants sensibilisateurs au bleu sont rassemblés au tableau I ci-après.

TABLEAU I

15 1. Bromure de 3,3'-diéthylthiacyanine

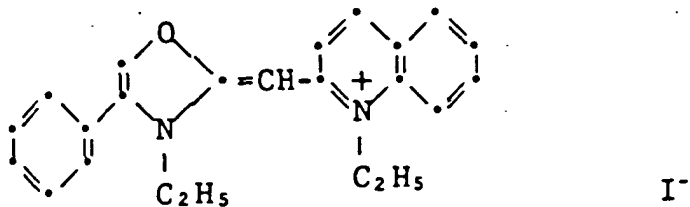


25 2. Bromure de 3-éthyl-3'-méthyl-4'-phénylnaphto
[1,2-d-]thiazolinocyanine



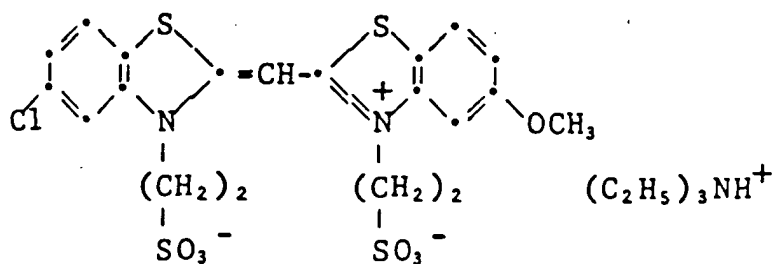
35

3. Iodure de 1',3-diéthyl-4-phényloxazolo-
2'-cyanine



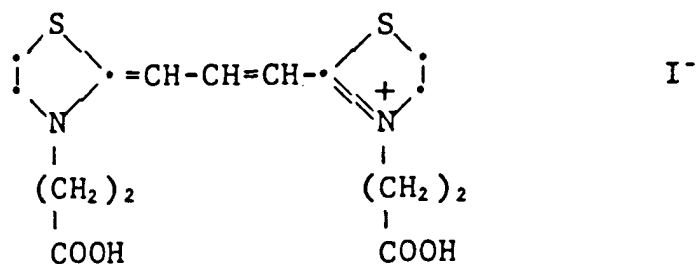
- 10

4. L'anhydro hydroxyde de 5-chloro-5'-méthoxy-3,3'-bis-(2-sulfoéthyl)thiacyanine
sel de triéthylamine



- 20

5. Iodure de 3,3'-bis(2-carboxyéthyl)thiazolino-carbocyanine

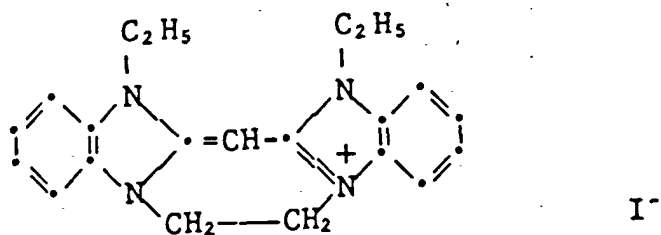


30

35

6. Iodure de 1,1'-diéthyl-3,3'-éthylène
benzimidazolocyanine

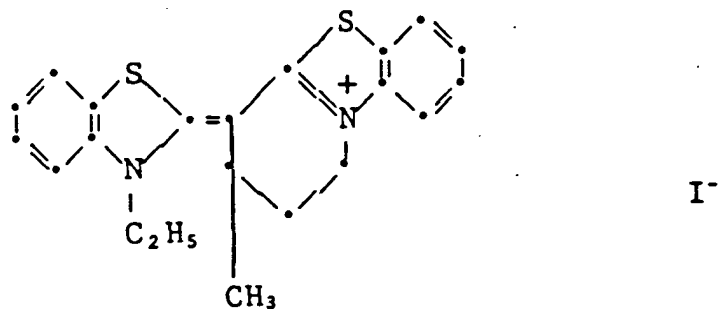
5



10

7. Iodure de 1-(3-éthyl-2-benzothiazolinyldène)-
1,2,3,4-tétrahydro-2-méthylpyrido[2,1-b]-
benzothiazolinium

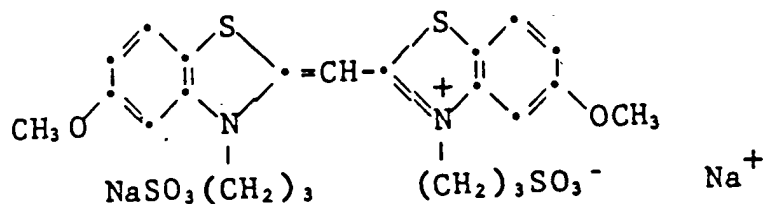
15



20

8. Sel de sodium de l'anhydro hydroxyde de
5,5'-diméthoxy-3,3'-bis(3-sulfopropyl)
thiacyanine

25

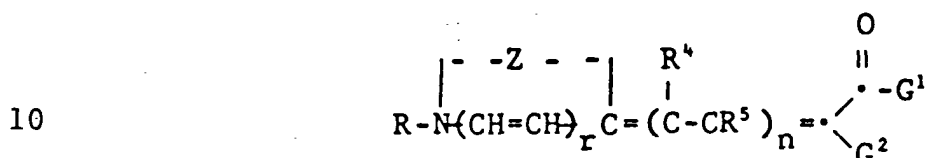


30

Des colorants sensibilisateurs spectraux au bleu de
la classe des mérocyanines particulièrement avantageux

sont des mérocyanines sans groupe méthine. Cependant, des colorants sensibilisateurs spectraux au bleu de la classe des mérocyanines, utiles suivant l'invention peuvent être choisis parmi les colorants qui correspondent à la

5 formule ci-après :



où :

15 Z représente les mêmes éléments que ceux représentés par les groupements Z^1 et Z^2 de la formule 1 ci-dessus,

R représente les mêmes groupes et soit le groupement R^1 soit le groupement R^2 de la formule 1 ci-dessus,

20 R^4 et R^5 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe aryle tel que phényle ou naphtyle,

G^1 représente un groupe alkyle ou un groupe alkyle substitué, un groupe aryle ou un groupe aryle substitué,

25 un groupe aralkyle, alcoxy, aryloxy, hydroxy, amino, amino substitué par des groupes du type tel que décrit à la formule 1 ci-dessus,

G^2 peut représenter n'importe quel groupement cité pour la définition du groupement G^1 et, en outre, peut

30 représenter un groupe cyano, alkyle, arylsulfonyle, ou un groupement $-\text{CO}-G^1$, ou G^2 , considéré ensemble avec G^1 , peuvent représenter les éléments nécessaires pour compléter un noyau acide cyclique tel que ceux dérivés des hétérocycles 2,4-oxazolidinone telle que

35 3-éthyl-2,4-oxazolidinedione, 2,4-thiazolidinedione telle

- que, 3-méthyl-2,4-thiazolidinedione,
 2-thio-2,4-oxazolidinedione telle que
 3-phényl-2-thio-2,4-oxazolidinedione, rhodanine telle que
 3-éthylrhodanine, 3-phénylrhodanine,
 5 3-(3-diméthylaminopropyl)rhodanine, et
 3-carboxyméthylrhodanine, hydantoïne telle que
 1,3-diéthylhydantoïne et 3-éthyl-1-phénylhydantoïne,
 2-thiohydantoïne telle que
 1-éthyl-3-phényl-2-thiohydantoïne,
 10 heptyl-1-phényl-2-thiohydantoïne et
 1,3-diphényl-2-thiohydantoïne, 2-pyrazolin-5-one, telle
 que 3-méthyl-1-phényl-2-pyrazolin-5-one,
 3-méthyl-1-(4-carboxy-butyl)-2-pyrazolin-5-one,
 3-méthyl-2-(4-sulfophényl)-2-pyrazolin-5-one,
 15 2-isoxazolin-5-one telle que 3-phényl-2-isoxazolin-5-one,
 3,5-pyrazolidinedione telle que
 1,2-diéthyl-3,5-pyrazolidinedione et
 1,2-diphényl-3,5-pyrazolidinedione, 1,3-indandione,
 1,3-dioxane-4,6-dione, 1,3-cyclohexanedione, acide
 20 barbiturique tel que l'acide 1-éthylbarbiturique,
 1,3-diéthylbarbiturique et 2-thiobarbiturique tel que
 l'acide 1,3-diéthyl-2-thiobarbiturique et
 1,3-bis(2-méthoxyéthyl)-2-thiobarbiturique ;

- r et n représentent chacun la valeur 0 ou 1, sauf
 25 que lorsque n est égal à 1, généralement soit le
 groupement Z est restreint aux groupements imidazoline,
 oxazoline, sélénazoline, thiazoline, imidazoline,
 oxazoline, oxazole ou benzoxazole, soit G^1 et G^2 ne
 représentent pas un groupe cyclique.

- 30 Des colorants mérocyanines sensibilisateurs au bleu
 représentatifs sont rassemblés au tableau II ci-après :

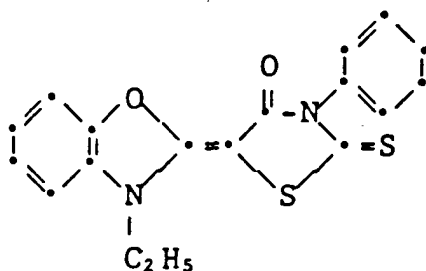
S

TABLEAU II

1. 5-(3-éthyl-2-benzoxazolinylidène)-3-phénylrhodanine

5

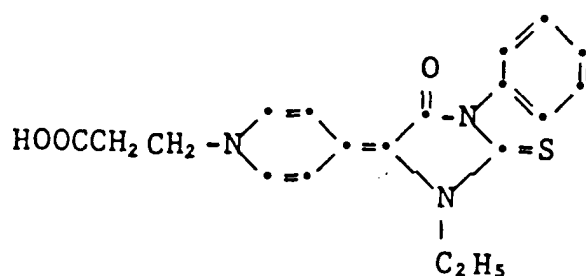
10



2. 5-[1-(2-carboxyéthyl)-1,4-dihydro-4-pyridinylidène]-1-éthyl-3-phényl-2-thiohydantoïne

15

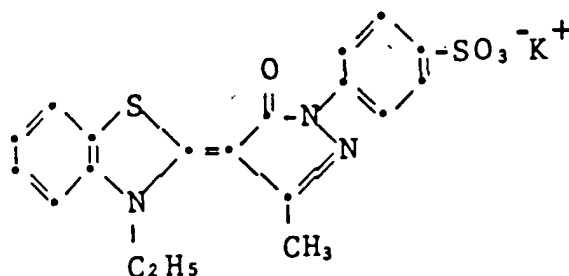
20



3. Sel de potassium de la 4-(3-éthyl-2-benzothiazolinylidène)-3-méthyl-1-(4-sulfophényl)-2-pyrazolin-5-one

25

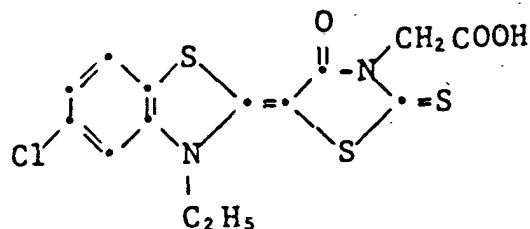
30



35

4. 3-carboxyméthyl-5-(5-chloro-3-éthyl-2-benzothiazolinyldène)rhodanine

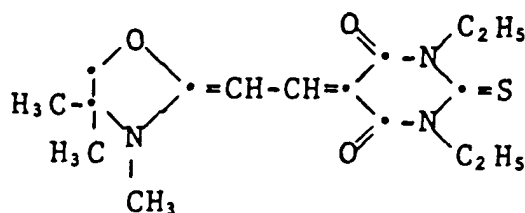
5



10

5. Acide 1,3-diéthyl-5-[3,4,4,4-triméthylloxazolidinyldène)éthylidène]-2-thiobarbiturique

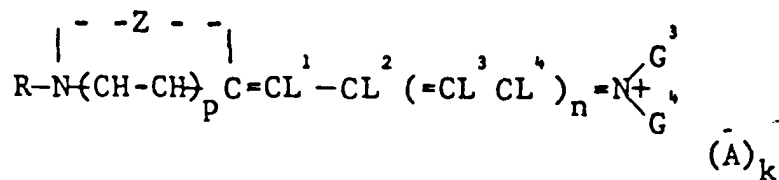
15



20

Des colorants sensibilisateurs au bleu de la classe de hémicyanines utiles comprennent ceux qui correspondent à la formule 3.

25



30

FORMULE 3

35

S

où :

Z, R, et p représentent les mêmes éléments que ceux représentés à la formule 2 ;

- 5 G^3 et G^4 , qui peuvent être identiques ou différents, peuvent représenter un groupe alkyle, alkyle substitué, aryle, aryle substitué ou aralkyle, tels que décrits pour les substituants des noyaux dans la formule 1 ou G^3 et G^4 , considérés ensemble, complètent un
- 10 système cyclique dérivé d'une amine secondaire cyclique telle que pyrrolidine, 3-pyrroline, pipéridine, pipérazine, telle que 4-méthylpipérazine, 4-phénylpipérazine, morpholine, 1,2,3,4-tétrahydroquinoléine, décahydroquinoléine,
- 15 3-azabicyclo[3,2,2]nonane, indoline, azétidine, et hexahydroazépine ;

L^1 à L^4 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle de 1 à 4 atomes de carbone, aryle, aryle substitué ou deux quelconque des groupements L^1 , L^2 ,

- 20 L^3 et L^4 peuvent représenter les éléments nécessaires pour compléter un pont alkylène ou carbocyclique,

n est égal à 0 ou 1,

A et k ont la même définition que dans la formule 1.

- Des exemples de colorants sensibilisateurs au bleu
- 25 de la classe des hémicyanines sont représentés au tableau III ci-après :

30

35

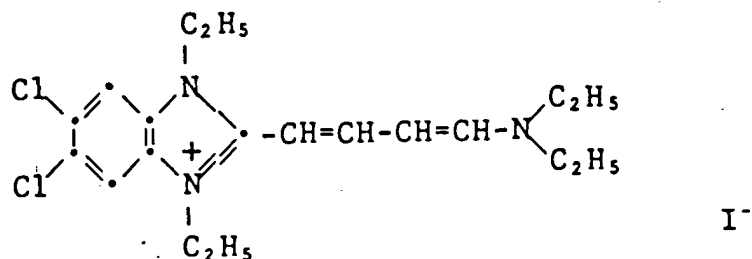
S

TABLEAU III

1. Iodure de 5,6-dichloro-2-[4-(diéthylamino)-1,3-butadiène-1-yl]-1,3-diéthylbenzimidazolium

5

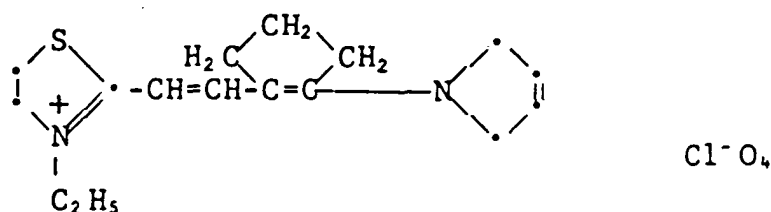
10



2. Perchlorate de 2-[2-(3-pyrrodino)-1-cyclopenten-1-yl]éthényl-3-éthylthiazolinium

15

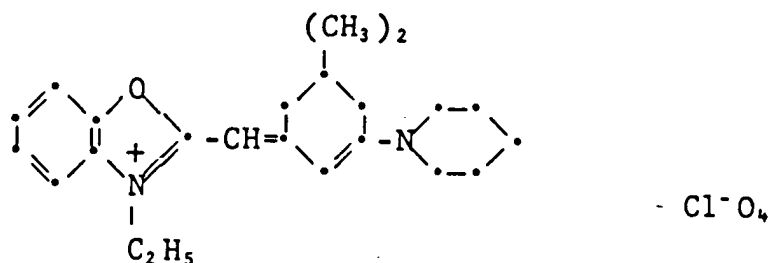
20



3. Perchlorate de 2-(5,5-diméthyl-3-pipéridino-2-cyclohexèn-1-ylidèneméthyl)-3-éthylbenzoxazolium

25

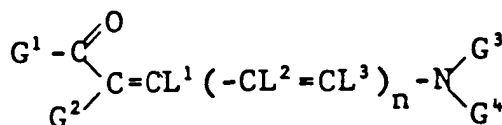
30



35

Des colorants sensibilisateurs au bleu utiles de
classe des hémioxonols comprennent des colorants qui
correspondent à la formule 4 ci-après :

5



10

où :

G^1 et G^2 représentent les mêmes éléments que
ceux qui sont décrits à la formule 2 ;

15

G^3 , G^4 , L^1 , L^2 et L^3 représentent les
mêmes éléments que ceux représentés à la formule 3, et,
 n est égal à 0 ou 1.

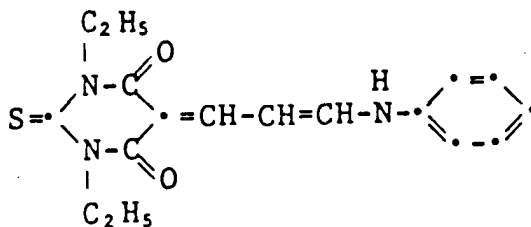
Des exemples de colorants sensibilisateurs au bleu
de la classe des hémioxonols utiles sont représentés au
tableau IV :

20

TABLEAU IV

1. Acide 5-(3-anilino-2-propèn-1-ylidène)-1,3-
diéthyl-2-thiobarbiturique

25

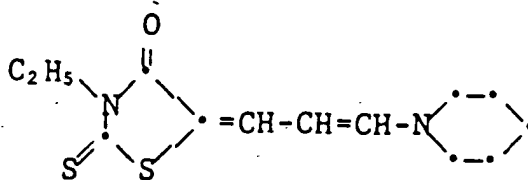


30

35

2. 3-éthyl-5-(3-pipéridino-2-propèn-1-ylidène)
rhodanine

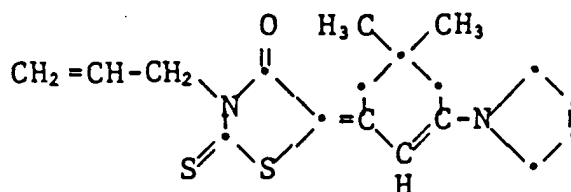
5



10

3. 3-allyl-5-[5,5-diméthyl-3-pyrrolino)-2-cyclohexèn-1-ylidène]rhodanine

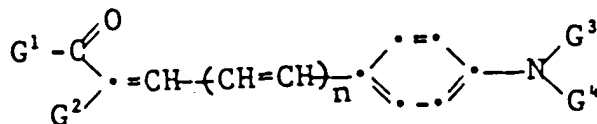
15



20

Des colorants sensibilisateurs au bleu utiles de la
classe des mérostyryles comprennent ceux qui
correspondent à la formule 5 :

25



30

où :

35 G^1, G^2, G^3 et G^4 et n sont tels que définis
à la formule 4.

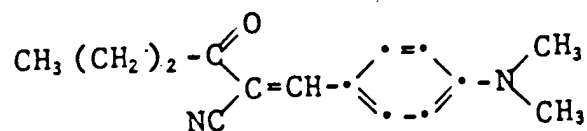
Des exemples de colorants sensibilisateurs au bleu de la classe des mérostyryles sont rassemblés au tableau V.

TABLEAU V

5

1. 1-cyano-1-(4-diméthylaminobenzylidène)
-2-pentanone

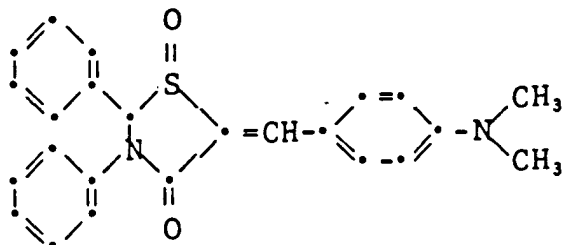
10



15

2. 5-(4-diméthylaminobenzylidène-2,3-diphénylthiazolidin-4-one-1-oxyde

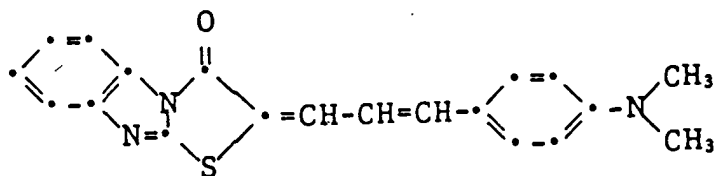
20



25

3. 2-(4-diméthylaminocinnamylidène)thiazolo-
[3,2-a]benzimidazol-3-one

30



35

S

Il est bien connu dans la technique antérieure que la granularité d'une émulsion aux halogénures d'argent croît généralement en fonction de la dimension des grains. La granularité maximale tolérable est fonction de l'application photographique particulière envisagée. Ainsi, en général, les émulsions à grains tabulaires à indice de forme élevé à l'iodure d'argent suivant l'invention peuvent avoir des diamètres moyens pouvant atteindre des valeurs de 30 micromètres, bien que des diamètres moyens inférieurs à 20 micromètres soient préférés et que les diamètres moyens inférieurs à 10 micromètres soient optimaux pour la plupart des applications photographiques.

On exige parfois dans certaines applications photographiques des aptitudes à des pouvoirs de résolution extrêmement élevés. Les émulsions aux halogénures d'argent à pouvoir de résolution élevé, sont utiles, par exemple, et fréquemment utilisées dans l'enregistrement des observations astronomiques, bien qu'on puisse les utiliser à d'autres fins. Les émulsions à pouvoir de résolution élevé ont typiquement des diamètres moyens de grain inférieurs à 0,1 micromètre. On n'a pas réussi à réaliser des grains dont le diamètre moyen soit aussi faible avec des émulsions aux halogénures d'argent à grains tabulaires à indice de forme élevé tel que décrit dans les demandes de brevet relatives aux émulsions à grains tabulaires, précitées, étant donné que les épaisseurs minimales de grains rapportées excluent l'obtention simultanée d'indices de forme élevés et de diamètres de grains moyens aussi petits. Compte tenu des épaisseurs minimales des grains tabulaires beaucoup plus faibles que l'on peut obtenir par la présente invention, il est possible d'obtenir des émulsions à pouvoir de résolution élevé dont le diamètre moyen des grains est inférieur à 0,2 micromètre et

S

présente également des indices moyens de forme élevés. Ce résultat permet de réaliser des indices de forme moyens élevés que l'on peut appliquer à des émulsions photographiques à pouvoir de résolution élevé.

5 Comme on l'a mentionné ci-dessus, il y a des avantages particuliers à réaliser le dépôt épitaxial de chlorure d'argent sur les grains d'iodure d'argent hôtes. Lorsque le chlorure d'argent est déposé de manière épitaxiale, sa teneur en iodure peut s'altérer cependant
10 par substitution par des ions halogénures moins solubles que le chlorure dans le réseau cristallin de chlorure d'argent. En utilisant un procédé usuel de conversion des halogénures, on peut introduire des ions bromure et/ou iodure dans le réseau cristallin de chlorure d'argent
15 original. On peut effectuer la conversion des halogénures simplement en mettant l'émulsion qui comprend les grains d'iodure d'argent hôtes qui portent du chlorure d'argent déposé par épitaxie au contact d'une solution aqueuse de bromure ou d'iodure. On obtient ainsi l'avantage
20 d'élargir la gamme des compositions d'halogénures disponibles tout en conservant les avantages du dépôt épitaxial du chlorure d'argent. En outre, le dépôt épitaxial d'halogénure converti forme une image latente interne. Ce résultat permet aux émulsions d'être
25 appliquées dans des applications photographiques qui nécessitent la formation d'une image interne, par exemple la formation d'une image positive-directe. D'autres avantages et d'autres caractéristiques de cette forme de l'invention peuvent être appréciés par référence au
30 brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 142 900.

Quand le dépôt épitaxial de sel d'argent est beaucoup plus facilement développé que les grains d'iodure d'argent hôtes, il est possible de contrôler si le dépôt épitaxial de sel d'argent seul ou tout le grain
35 composite se développe, simplement en contrôlant le choix

S

des agents développeurs et les conditions du développement. Avec des agents développeurs vigoureux tels que l'hydroquinone, le pyrocatechol, les halogéno-hydroquinone, le sulfate de

5 N-méthyl-para-aminophénol, la 3-pyrazolidinone, et les mélanges de ces développeurs on peut réaliser un développement complet des grains d'halogénures d'argent composites. Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 094 684 précité, on montre que, dans certaines

10 conditions de développement peu sévères, il est possible de développer sélectivement le chlorure d'argent déposé par épitaxie alors que les grains d'iodure d'argent hôtes ne sont pas développés. Le développement peut être optimisé de manière spécifique pour obtenir un

15 développement argentique maximal ou pour obtenir un développement sélectif de dépôt épitaxial, ce qui peut résulter dans la formation de granularité réduite dans l'image photographique. En outre, le degré du développement de l'iodure d'argent peut être contrôlé

20 pour contrôler la libération des ions iodure, qui peuvent être utilisés pour inhiber le développement.

Dans une application spécifique de la présente invention, on peut préparer un produit photographique qui comprend une distribution uniforme d'un catalyseur redox

25 en plus d'au moins une couche qui contient une émulsion suivant la présente invention. Quand les grains d'iodure d'argent sont développés suivant une image, l'ion iodure est libéré et empoisonne localement le catalyseur redox. Ensuite, une réaction redox peut être catalysée par le

30 catalyseur résiduel non empoisonné. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 089 685 décrit spécifiquement un système redox utile dans lequel un agent oxydant de la classe des peroxydes et un agent réducteur formateur d'image de colorant, tel qu'un développeur chromogène

35 ou un composé libérant un colorant par oxydo-réduction,

S

réagissent suivant une image sur des sites catalyseurs disponibles, non empoisonnés, à l'intérieur d'un produit photographique. Le brevet des Etats-Unis d'Amérique 4 158 565 décrit l'utilisation de grains d'iodure d'argent hôtes qui portent du chlorure d'argent déposé par épitaxie dans un tel système d'amplification redox.

EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention. Dans chacun de ces exemples, le contenu du récipient à réaction est agité vigoureusement pendant l'introduction du sel d'argent et de l'iodure. L'expression "pourcent" se rapporte à un pourcentage en masse sauf indiqué de manière autre, et toutes les solutions sont des solutions aqueuses.

15 Emulsion 1.-

Emulsion à l'iodure d'argent à grains tabulaires.

On introduit 6,0 litres d'une solution aqueuse de gélatine déionisée à la concentration de 5% dans un récipient à réaction, puis on agite à un pH de 4,0 et à un pAg calculé à 1,6 à 40°C. On ajoute ensuite une solution d'iodure de potassium 2,5 M et une solution de nitrate d'argent 2,5 M, pendant 5 mn, en opérant par double jet et à débit constant, 0,13% de la quantité d'argent étant consommée. On opère ensuite en ajoutant les solutions à débit accéléré, pendant 175 mn (le rapport du débit initial au débit final étant égal à 44). La quantité d'argent ainsi consommée est égale à 99,87%. On précipite ainsi 5 moles d'iodure d'argent.

On centrifuge l'émulsion, on la remet en suspension dans de l'eau distillée, on la centrifuge, on la remet en suspension dans 1 litre d'une solution de gélatine à 3% puis on ajuste le pAg à 7,2, mesuré à 40°C. L'émulsion à l'iodure d'argent à grains tabulaires ainsi obtenue contient des grains d'iodure d'argent dont le diamètre moyen est égal à 0,84 micromètre, l'épaisseur moyenne de

S

0,066 micromètre et l'indice de forme de 12,7:1, et une proportion de grains supérieure à 80% est de forme tabulaire, calculée par rapport à la surface projetée. On analyse par diffraction de poudre aux rayons X et on estime qu'une proportion supérieure à 90% de l'iodure d'argent est présente sous la phase gamma.

La figure 1 représente une réplique au carbone d'une micrographie électronique d'un échantillon de l'émulsion.

Emulsion 2.-

10 Dépôt épitaxial de chlorure d'argent sur l'émulsion à l'iodure d'argent à grains tabulaires.

On prélève 29,8 g d'émulsion à l'iodure d'argent à grains tabulaires soit, 0,04 mole, préparée à l'exemple 1, puis on porte l'ensemble à 40,0 g avec de l'eau distillée et on l'introduit dans un récipient à réaction. On mesure le pAg comme étant égal à 7,2 à 40°C. On précipite ensuite du chlorure d'argent à 1/10 en mole sur les grains de l'émulsion d'iodure d'argent hôtes, par l'addition par double jet, pendant environ 16 mn, en utilisant une solution de chlorure de sodium 0,5 M et une solution de nitrate d'argent 0,5 M, à la vitesse de 0,5 ml/mn. On maintient le pAg à la valeur de 7,2 pendant toute la précipitation.

La figure 2 représente une réplique au carbone d'une micrographie électronique d'un échantillon de l'émulsion.

Emulsion3.-

Dépôt épitaxial de chlorure d'argent avec de l'iridium sur les grains d'une émulsion à l'iodure d'argent à grains tabulaires.

30 On prépare l'émulsion 3 en opérant de façon analogue au dépôt épitaxial de chlorure d'argent sur les grains de l'émulsion à l'iodure d'argent à grains tabulaires de l'exemple 2, mais à la différence près que, après 15 secondes après le début de l'addition de la solution du sel d'argent et de la solution de l'halogénure, on

S

ajoute 1,44 mg d'un composé d'iridium par mole d'argent au récipient à réaction.

On applique des échantillons des émulsions 1, 2, et 3, sur un film de polyester au titre en argent de 1,73 g/m² et au titre en gélatine de 3,58 m/m². On applique ensuite sur ces couches d'émulsion une surcouche de gélatine au titre en gélatine de 0,54 g/m² qui contient un agent tannant, le bis(vinylsulfonylméthyl)éther à la concentration de 2,0% par rapport à la teneur en gélatine. Après séchage, on expose les produits photographiques pendant 0,5 seconde à la lumière fournie par une lampe à filament de tungstène de 600 W donnant une température de couleur de 2850°K, à travers une échelle de teinte dont les densités des échelons varient de 0 à 6,0, par incrément de 0,30 log E, puis on traite les échantillons exposés pendant 6 mn, à 20°C, dans un révélateur total, c'est-à-dire à la fois superficiel et interne, du type tel que décrit au brevet des Etats-Unis d'Amérique 3 826 654.

Les résultats sensitométriques obtenus montrent qu'avec l'émulsion 1, c'est-à-dire l'émulsion à grains d'iodure d'argent à grains tabulaires hôtes, on n'obtient aucune image observable. Cependant, l'émulsion 2 qui contient un dépôt épitaxial de chlorure d'argent à 1/10 en mole sur des grains d'iodure d'argent à grains tabulaires, on observe une image négative significative avec une Dmin égale à 0,17 et Dmax égale à 1,40 et un contraste de 1,7. Avec l'émulsion 3, c'est-à-dire l'émulsion dont le dépôt épitaxial de chlorure d'argent est sensibilisé à l'iridium, le dépôt épitaxial étant réalisé à 10% en mole, sur des grains d'iodure d'argent tabulaires, on observe une image négative dont la Dmin est égale à 0,19, la Dmax est égale à 1,40 et le contraste à 1,2, la sensibilité au seuil de la courbe étant d'environ 0,5 log E supérieure à celle de

S

l'émulsion 2.

Emulsion 4.-

Utilisation de phosphate pour accroître la dimension des grains d'iodure d'argent tabulaires.

5 On prépare l'émulsion 4 qui est analogue à l'émulsion 1 à l'exception qu'elle contient du phosphate dipotassique à la concentration de 0,011 M dans le récipient à réaction et du phosphate dipotassique à la concentration de 0,023 M dans la solution d'iodure de potassium 2,5 M.

10 On constate que l'émulsion à grains tabulaires ainsi obtenue est une émulsion d'iodure d'argent. Le phosphore n'est pas détectable par microanalyse aux rayons X. Les grains de l'émulsion à grains tabulaires ont une dimension moyenne de 1,65 micromètre par comparaison au diamètre de 0,84 micromètre trouvé pour les grains de l'émulsion 1, une épaisseur de grains moyenne de 0,20 micromètre et un indice de forme de 8,3:1 et un pourcentage de grains supérieure à 70% est de forme tabulaire calculé par la méthode des surfaces projetées. 15 Un pourcentage d'iodure d'argent supérieur à 90% est présent sous la forme de la phase gamma, par détection, par diffraction de poudre aux rayons X.

Emulsion 5.-

25 On introduit 2,0 litres d'eau dans un récipient de réaction équipé d'un agitateur. On porte la température à 40°C et on ajuste le pAg à 1,35 avec une solution de $\text{NO}_3\text{Ag}0,5\text{M}$. On maintient cette valeur de pAg pendant toute la précipitation par des additions de NO_3Ag , 30 comme cela est nécessaire, soit un rajout de 0,235 mole d' AgNO_3 . On prépare ainsi une émulsion d' AgI dont la dimension des grains est d'environ 50 nm jusqu'à l'obtention de 3,35 kg d'émulsion par mole d'Ag, contenant 40 g de gélatine par mole d'Ag. On détermine 35 que l' AgI comprend 82% de phase bêta et 18% de phase

gamma par diffraction de poudre aux rayons X. On ajoute
au total environ 1,1 mole de l'émulsion d'AgI à vitesse
constante en 1024 mn; on centrifuge ensuite l'émulsion
obtenue, on la remet en suspension dans une solution
5 aqueuse de gélatine d'os déionisée à 3%, et on ajuste le
pAg à 8,9 avec une solution à IK. On constate que
l'émulsion est composée d'AgI dont 84% de phase gamma et
16% de phase bêta par diffraction de poudre aux rayons X
d'un échantillon orienté au hasard. On remarque que
10 l'émulsion consiste d'une fraction principale de grains
tabulaires (environ 60% de la surface totale projetée) de
2 micromètres environ de diamètre, de 0,08 micromètre
d'épaisseur moyenne et comprend quelques grains non
tabulaires épais et massifs (environ 30%) et quelques
15 grains très fins (environ 10%).

On dilue un échantillon de l'émulsion avec un égal
volume d'eau, on le disperse en l'agitant et on le
centrifuge pendant 1 mn à 1000 tr/mn. On répète cette
opération de lavage; on sépare les deux liquides
20 surnageant et on les mélange, puis on centrifuge à
nouveau à 2000 tr/mn pendant 2 mn, et on obtient une
fraction dont 85% environ des grains ont une surface
projetée qui correspond à des grains tabulaires dont la
dimension moyenne des grains est d'environ 2 micromètres
25 et l'épaisseur moyenne 0,08 micromètre. Les grains
résiduels de la fraction sont constitués de cristaux non
tabulaires massifs représentant 10% environ de la surface
projetée et d'environ 5% de grains fins. L'analyse par
diffraction de poudre aux rayons X d'un échantillon de
30 cette fraction orienté au hasard montre qu'il consiste de
91% d'AgI de phase gamma et de 9% de phase bêta.

REVENDEICATIONS

- 1 - Emulsion photosensible aux halogénures d'argent à grains tabulaires à indice de forme élevé qui comprend un milieu de dispersion et des grains
- 5 d'halogénures d'argent dont au moins 50% de la surface totale projetée est constituée de grains d'halogénures d'argent tabulaires, caractérisée en ce que les grains d'halogénures d'argent tabulaires sont des grains d'iodure d'argent tabulaires ayant
- 10 une structure cristalline cubique à faces centrées, dont l'épaisseur est inférieure à 0,3 micromètre et l'indice de forme moyen supérieur à 8:1, l'indice de forme étant défini comme étant le rapport du
- 15 diamètre du grain à son épaisseur, le diamètre du grain étant défini par le diamètre d'un cercle ayant une surface égale à la surface projetée du grain.
- 2 - Emulsion conforme à la revendication 1, caractérisée en ce que ces grains d'iodure d'argent tabulaires ont un indice de forme moyen au moins égal à 12:1.
- 20 3 - Emulsion conforme à l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le milieu de dispersion est un agent peptisant.
- 4 - Emulsion conforme à la revendication 3, caractérisée en ce que cet agent peptisant est la gélatine ou un
- 25 dérivé de la gélatine
- 5 - Emulsion conforme à l'une des revendications 1 à 4, caractérisée, en outre, en ce que ces grains d'iodure d'argent tabulaires représentent au moins
- 30 70% de la surface totale projetée des grains d'halogénures d'argent.
- 6 - Emulsion conforme à l'une des revendications 1 à 5, caractérisée, en outre, en ce qu'un sel d'argent est déposé de manière épitaxiale sur les grains d'iodure d'argent tabulaires.
- 35 7 - Emulsion conforme à la revendication 6,
- 

caractérisée, en outre en ce que le dit sel d'argent est un halogénure d'argent.

- 8 - Emulsion conforme à la revendication 7, caractérisée en ce que le dit sel d'argent est constitué de chlorure d'argent.
- 9 - Emulsion conforme à la revendication 7, caractérisée, en outre, en ce que le dit sel d'argent est constitué de bromure d'argent.
- 10- 10- Emulsion conforme à la revendication 6, caractérisée, en outre, en ce que ce sel d'argent est constitué de thiocyanate d'argent.
- 11- 11- Emulsion conforme à l'une des revendications 6 à 10, caractérisée, en outre, en ce que le dit sel d'argent est déposé de manière épitaxiale sur moins de 25% de la surface offerte par les faces cristallines principales des dits grains d'iodure d'argent tabulaires.
- 12- 12- Emulsion conforme à la revendication 11, caractérisée, en outre, en ce que le dit sel d'argent est déposé de manière épitaxiale sur moins de 10% de la surface offerte par les faces cristallines principales des dits grains d'iodure d'argent tabulaires.
- 13- 13- Emulsion conforme à l'une des revendications 6 à 12, caractérisée, en outre, en ce que le dit sel d'argent et/ou les grains d'iodure d'argent tabulaires contiennent un agent modificateur de sensibilité incorporé.
- 14- 14- Emulsion conforme à la revendication 13, caractérisée, en outre, en ce que le dit sel d'argent contient de l'iridium incorporé.
- 15- 15- Emulsion conforme à l'une des revendications 1 à 14, caractérisée, en outre, en ce que les dits grains d'iodure d'argent tabulaires ont une épaisseur

S

moyenne supérieure à 0,005 micromètre.

16- Emulsion conforme à la revendication 15,
caractérisée, en outre, en ce que les dits grains
d'iodure d'argent tabulaires ont une épaisseur
moyenne supérieure à 0,01 micromètre.

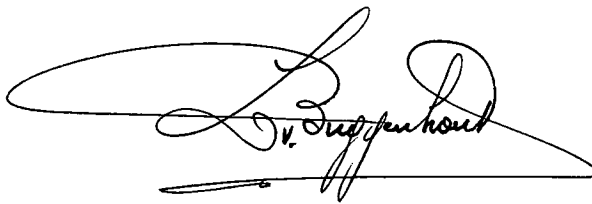
17- Emulsion conforme à l'une des revendications 1 à 16,
caractérisée, en outre, en ce que les dits grains
d'iodure d'argent tabulaires ont une épaisseur
moyenne inférieure à 0,1 micromètre et en ce que
cette émulsion contient, en outre, un colorant
sensibilisateur spectral au bleu dont le pic
d'absorption correspond à une longueur d'onde
supérieure à 430 nm.

18- Emulsion conforme à l'une des revendications 1 à 17,
caractérisée, en outre, en ce que cette émulsion est
une émulsion ayant un pouvoir de résolution élevé
dont le diamètre moyen des grains est inférieur à
0,2 micromètre.

Bruxelles, le 20 décembre 1983

P.Pon.de EASTMAN KODAK COMPANY

OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.



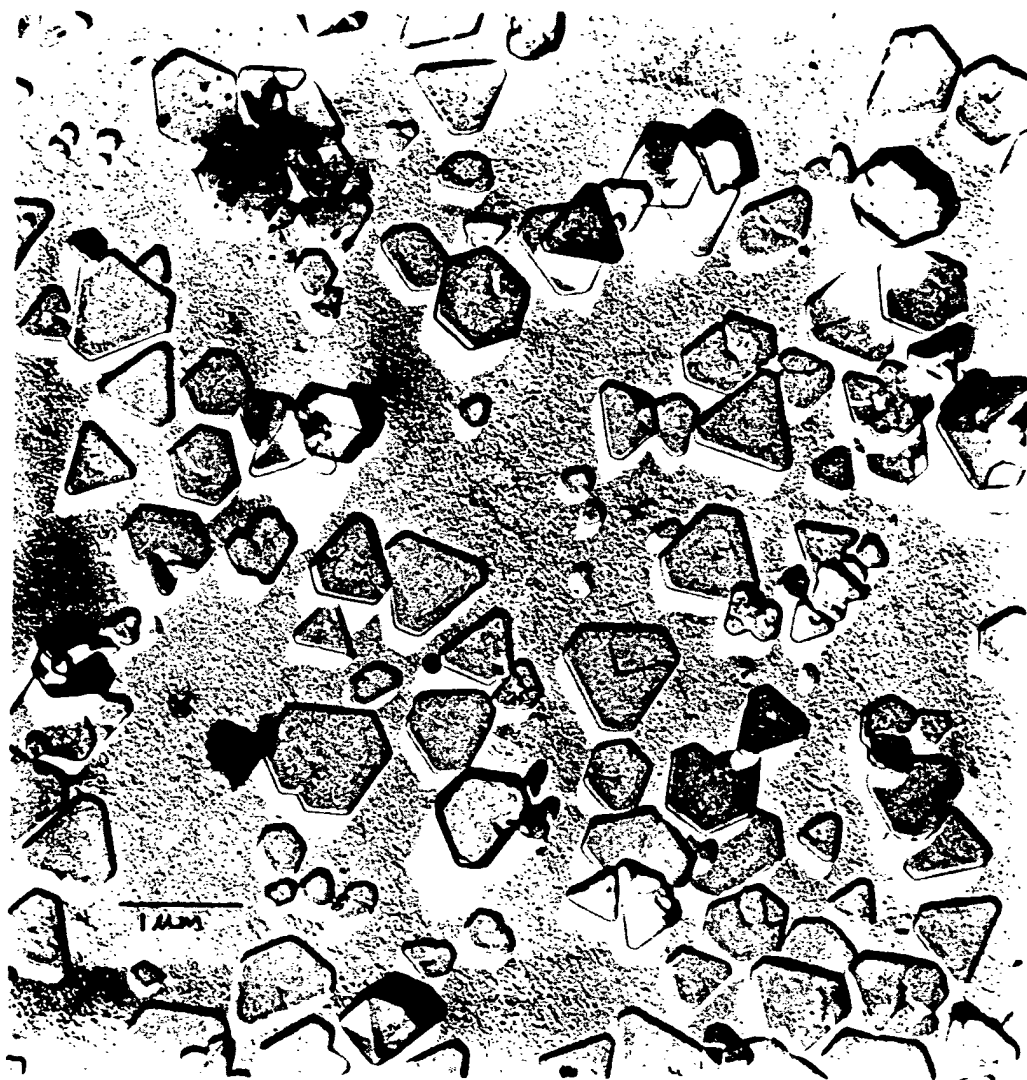


FIG. 1

Bruxelles, le 20 décembre 1983
P.Pon.de EASTMAN KODAK COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

L. Ruppenthal

89507



FIG. 2

Bruxelles, le 20 décembre 1983
P.Pon.de EASTMAN KODAK COMPANY
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

L. Suppenhauer