

La photographie en couleur et ses problèmes chimiques*

De W. DEUSCHEL

CIBA Photochimie S.A., Fribourg

Abstract

Some principles of the silver-dye bleach process are treated, followed by a review of the azo-dyestuffs used in this process and by a discussion of the most important problems in connection with purity, diffusion, association, light-fastness, spectral absorption, scission of the azo-group and synthesis. Some specific properties of mono-, di- and trisazo-dyes are also discussed.

Un matériel photographique en couleur se base sur une multitude de produits de départ et un grand nombre d'étapes de fabrication ainsi que sur différents processus pour obtenir l'image.

Dans cet exposé nous nous intéressons seulement aux matériaux pour les couches et les bains et encore plus spécialement aux produits organiques qui sont spécifiques pour la formation d'une image photographique en couleur.

Bien entendu, il y a beaucoup de possibilités de former une image colorée¹. Limitons-nous à la chimie organique des processus photographiques couleur qui sont liés à la dégradation de l'image argentique.

En ce cas, la formation d'une image monochrome ou polychrome est due à la dégradation d'un colorant déjà incorporé dans une couche photographique.

Dans ce processus du blanchiment par l'argent, l'image en couleur est formée par la dégradation de l'image argentique, produite auparavant par un simple développement noir et blanc.

Le procédé habituel, où l'image en couleur est directement formée pendant le développement de l'image argentique, est appelé processus chromogène.

Pour former l'image polychrome par le processus du blanchiment par l'argent, il est avantageux, comme dans le processus chromogène, de travailler avec 3 couches différemment colorées qui fonctionnent comme 3 filtres substractifs². Ces filtres transmettent 2/3 de la lumière du spectre visible et la superposition de 2 filtres nous donne la transmission d'une nouvelle couleur.

Ainsi le jaune, absorbant dans le bleu, et le pourpre absorbant dans le vert, donnent le rouge, le pourpre et le bleu-vert, absorbant dans le rouge, donnent le bleu,

Filtres	Absorption - transmission			
jaune:	abs.	transm.	transm.	
pourpre:	transm.	abs.	transm.	
bleu-vert:	transm.	transm.	abs.	
	bleu	vert	rouge	longueur d'onde en nm
	400	500	600	700

Fig. 1. Principe des filtres substractifs

enfin le bleu-vert et le jaune donnent le vert, et les trois ensemble donnent le gris (Fig. 1).

Selon ces 3 couleurs, le matériel photographique en couleur est nécessairement divisé en 3 canaux d'enregistrement: un pour la lumière bleue qui contient le colorant jaune - un pour la lumière verte avec le colorant pourpre - un pour la lumière rouge avec le colorant bleu-vert (Fig. 2).

	Sensibilité spectrale	Couleur de l'image
Couches:	bleue verte rouge	jaune pourpre bleu-vert

Fig. 2. Sensibilité et couleur de l'image dans les couches d'un matériel photographique en couleur

Mais l'halogénure d'argent est seulement sensible à la lumière bleue. Pour le vert et le rouge, une sensibilisation spectrale devient nécessaire. Dans un matériel photographique en couleur elle se fait habituellement avec des colorants cyanines. Ce qui se fait également dans le procédé du blanchiment par argent³. Ce sont des systèmes accepteur - donneur d'électrons liés par une chaîne d'atomes de carbone non saturée impaire. Les plus efficaces sont les cyanines et mérocyanines.

* Conférence donnée devant la Société de chimie de Genève le 30 mai 1969.

¹ J.S. FRIEDMAN, *History of Color Photography*, Focal Press, London/New York 1968.

² R. W. G. HUNT, *The Reproduction of Colour*, Fountain Press, London 1967, p. 163.

³ DAS 1.083.124; cf.: F.M. HAMER, *The Cyanin Dyes and Related Compounds*, Interscience Publishers, New York/London 1964.

Grâce à l'absorption spectrale des molécules cyanines adsorbées sur les faces des cristaux d'halogénure d'argent, et la transposition de leur énergie d'excitation aux cristaux, la sensibilité spectrale de l'halogénure d'argent est étendue dans le vert ou dans le rouge.

Dans le processus de blanchiment par argent, un matériel multicolore doit contenir les colorants dès la fabrication. Les colorants sont donc déjà présents dans les couches pendant l'exposition de l'émulsion. Cela constitue la différence essentielle entre le processus chromogène et celui du blanchiment par argent, spécialement si les colorants sont dans la couche photosensible.

Sur un support nous trouvons donc les 3 couches d'émulsion sensibles à la lumière rouge, verte et bleue qui contiennent les colorants bleu-vert (Cyan), pourpre (Magenta) et jaune (Yellow) (Fig. 3).

CIBACHROME-PRINT

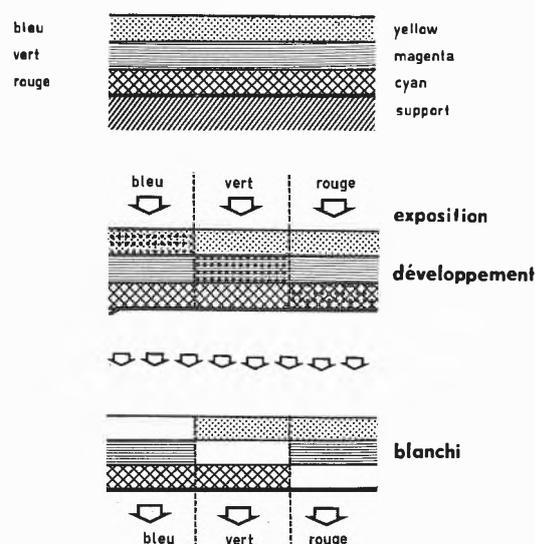


Fig. 3. Principe d'un matériel photographique en couleur par le blanchiment par l'argent

Exposé à la lumière bleue, verte et rouge, il se forme l'image latente qui sert de noyau de développement noir et blanc. Mais cette fois-ci la sensibilité est amortie par l'absorption des colorants ayant un minimum de transmission spectrale dans la région où l'halogénure d'argent possède le maximum de sa sensibilité.

Grâce à cet amortissage, la résolution et la définition de l'image sont meilleures. Cela constitue un avantage vis-à-vis du matériel chromogène⁴.

D'autre part, la sensibilité est moins grande; désavantage qui peut être éliminé par séparation des couches sensibles et colorées.

Après le développement noir et blanc de l'argent, celui-ci est employé pour dégrader les colorants dans les

couches en fonction de l'argent présent. Le processus est terminé par un fixage et donne directement une image positive.

La coloration de telles couches d'émulsion exige un grand nombre de propriétés spécifiques des colorants. Les couches d'émulsion ne sont que de quelques μ d'épaisseur (1,5 à 3,5 μ). Une image transparente (diapositive) demande des densités de 2,6 à 3,0 au maximum de l'absorption spectrale et de 1,6 en rémission (image papier). Ces densités sont atteintes avec 75-350 mg de colorant par m^2 . Par rapport à la gélatine, cela signifie 1,5 à 10% de colorant.

De tels colorants doivent être d'une extrême pureté, qui dépasse en général largement la qualité des colorants pour textiles ou d'autres. Leur solubilité dans l'eau doit être au moins $\frac{1}{2}$ ou 1%. Ces solutions doivent être absolument stables et ne doivent ni cristalliser ni geler.

Leur comportement dans la solution de gélatine doit être aussi neutre que possible, surtout ne pas augmenter la viscosité, ni précipiter la gélatine, pas même avec les ions Ca^{++} qui y sont toujours présents.

Plus important encore est le comportement dans la couche de gélatine même. Aucun changement incontrôlable de l'absorption spectrale n'est admis pendant tout le processus. Et surtout, on ne tolère pas de diffusion dans une couche voisine, ni pendant l'étendage, ni lors du traitement dans les bains.

Pour obtenir une image durable, une grande solidité à la lumière est également désirée. Cette solidité à la lumière doit être équivalente entre les 3 colorants et pour les différentes densités de l'image. Elle est en général moins grande pour les densités faibles.

Finalement le comportement photographique est d'une grande importance. Surtout l'influence sur la sensibilité de l'émulsion doit être aussi petite que possible.

Une des qualités les plus importantes du procédé est le blanchiment. Il doit se passer avec la plus grande facilité jusqu'à décoloration parfaite, donnant un blanc pur, sans laisser de résidus appréciables dans les couches.

Enfin la coloration dans la couche doit répondre aux plus hautes exigences en ce qui concerne son absorption spectrale.

Les méthodes de la colorimétrie nous permettent de calculer exactement l'effet de la variation des absorptions spectrales sur l'extension ou le déplacement d'un lieu de couleur dans l'espace de couleur.

La reproduction des couleurs dans cet espace se fait avec un système métrique qui correspond à la sensibilité de l'œil⁴.

Des bons colorants correspondent aux absorptions gaussiennes avec l'absorption maximale dans le bleu, le vert et le rouge. La superposition donne une droite parallèle à l'abscisse des longueurs d'onde. Cette droite représente un gris non sélectif. Les colorants réels donnent une ligne de gris qui est courbe, représentant un gris dit «sélectif». Cette sélectivité a des suites néfastes pour la reproduction des couleurs (Fig. 4).

⁴ A. MEYER, *J. Photogr. Sci.* 13 (1965) 90.

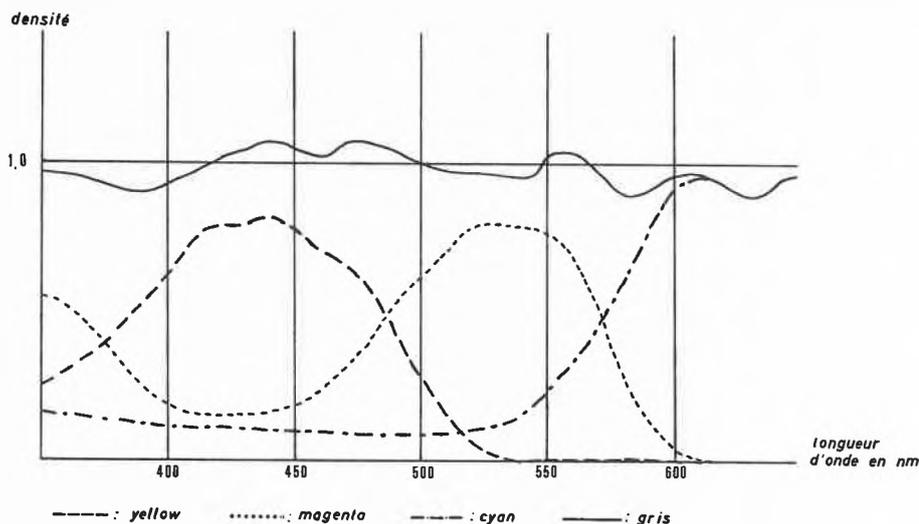
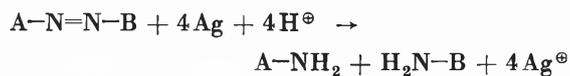


Fig. 4. Absorption spectrale d'un triplet de colorant

Cependant, par une analyse de la méthode des vecteurs caractéristiques, on trouve des spectres idéalisés des colorants réels, dits «standards» qui pourraient être réalisés si l'on prenait de chaque colorant la meilleure partie de son absorption spectrale. Nous essayons de synthétiser des colorants avec ces propriétés spectrales.

Entre les différentes sortes de colorants comme p.ex. les triphénylméthanés, les anthraquinones et les indigos les colorants azo répondent le mieux à toutes les exigences.

Eux seuls possèdent un système chromophore qui peut être dégradé en fragments non colorés.



A: composé azo

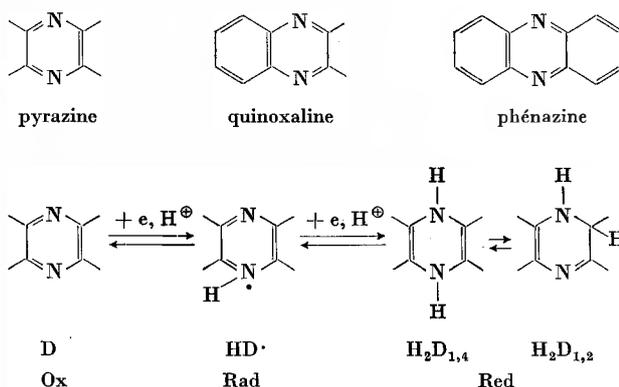
B: composé diazo

Cette réaction se passe en milieu acide et en présence de moyen complexant d'argent comme la thiourée, le bromure ou le iodure. Cela sert à abaisser le potentiel oxido-réducteur de l'argent, sinon la réaction n'a pas lieu.

Puisque d'une part l'argent déposé dans la couche par le processus photographique noir et blanc et d'autre part le colorant sont tous deux nécessairement immobiles, il faut un véhicule qui transporte les électrons de l'argent au colorant azo. Ce rôle est joué par un catalyseur de blanchiment: de préférence une 1,4-diazine, comme la pyrazine, la quinoxaline et la phénazine (Formules 5)⁵.

Une telle substance capte deux fois un électron de la réaction de deux atomes en deux ions d'argent en milieu acide. Ainsi la forme oxydante de la diazine (D) passe via la forme radicalaire hydro-diazine (HD[•]) à la forme réductrice dihydro-diazine (H₂D).

A ces deux passages correspondent deux équilibres et deux potentiels oxido-réducteurs E₁ et E₂. Une partie



Formule 5. Catalyseur de blanchiment: diazines

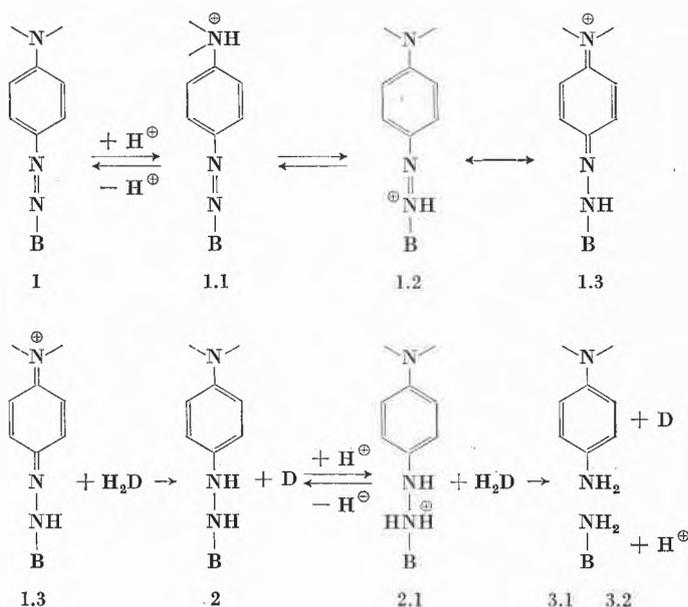
de ces potentiels est connue; d'autres ont été mesurés chez nous par potentiométrie ou polarographie⁶. Il est commode de déterminer le demi-potentiel de la somme des deux, $\frac{E_1 + E_2}{2}$. Le potentiel oxido-réducteur doit se situer entre celui de l'argent/ion d'argent - abaissé par la présence d'un moyen complexant de l'argent de 812 mV/NHE à 0 mV - et celui du colorant azo; soit entre - 0 et + 300 à 500 mV/NHE.

Le mécanisme et la cinétique de la réduction de la diazine dépendent également de la protonation des étapes diazine - hydro-diazine - dihydrodiazine. La dihydro-diazine peut exister sous deux formes tautomères, la forme 1,4 et 1,2. Il peut y avoir équilibre ou non. L'isomère -1,2 n'est pas capable de réduire le groupe azoïque. On risque donc une perte d'équivalent de réduction.

La réduction et scission du colorant azoïque se fait avec la forme Rad et Red selon le cas. Bien étudiée est la réduction de l'orange de méthyle, publiée récemment par SCHELLENBERG-STEINMETZ dans les *Helvetica Chimica Acta*⁶.

⁵ Brev. suisse 424.475; 438.936; 433.980; 439.964.

⁶ M. SCHELLENBERG et R. STEINMETZ, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 431.



Formules 6. Scission d'un colorant azo (1) par 2 molécules de dihydrodiazine (H_2D)

La première étape est la protonation du colorant azo (1) soit sous forme azo-ammonium (1.1), azonium (1.2) ou hydrazone-ammonium (1.3) (Formules 6). C'est donc la forme quinone-hydrazone qui est attaquée par la dihydrodiazine (H_2D) et transformée en hydrazine (2) et diazine (D). La suite de la réduction est une réduction de l'hydrazine protonée (2.1) par une deuxième molécule de dihydrodiazine (H_2D) qui amène aux 2 molécules de diamine (3.1 et 3.2). Tout substituant augmentant la densité d'électrons sur l'un des atomes d'azote de la fonction azo favorise, réciproquement, tout substituant diminuant la densité d'électrons diminue la facilité de la scission. Heureusement tout colorant azo produit par copolymérisation porte un tel substituant en *ortho* ou *para* du groupe azo.

Il y a plusieurs possibilités d'incorporer des colorants dans des couches :

des méthodes chimiques.

- formation de sel insoluble, polymérisation⁷, coloration réactive de la gélatine⁸,

et des méthodes physiques

- association, cristallisation⁹, répartition par solubilité différentielle.

Les colorants solubles dans l'eau et solides à la migration dans les couches de gélatine que nous employons forment tous des associés. Nous transformons des systèmes chromophores - auxochromes appropriés par modification de la périphérie de la molécule en colorants associables. Un bon moyen est d'en faire une molécule allongée qui associe comme des pièces de monnaie. Ces

⁷ Brev. suisse 392.257.

⁸ Brev. français 1.317.833.

associés s'orientent sous différents angles et, selon les angles, les molécules se touchent plus ou moins. La distance et la surface de contact déterminent les forces avec lesquelles les molécules sont tenues ensemble. Cela détermine aussi si l'absorption spectrale est hypsochrome ou bathochrome envers le colorant monomère¹⁰. Cela est bien démontré par le point isobestique d'un colorant magenta avec le spectre du monomère et polymère. Les associés s'orientent dans les couches. Et si l'on étire la gélatine, on obtient un fort dichroïsme (Fig. 7).

Nous avons observé de l'association primaire $nF \rightarrow Fn$ et secondaire $mFn \rightarrow Fnm$ ¹¹. Les associés primaires forment de long fils aplatis, de 25 Å de large et de 1/2 à 1 µ de long. L'association secondaire amène à des paquets de fils ou à un réseau feutré (Fig. 8).

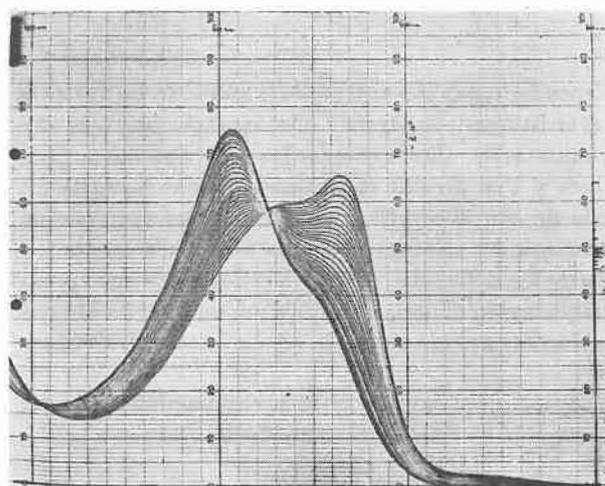


Fig. 7. Absorption spectrale d'un colorant magenta en solution aqueuse en passant de l'état monomère à l'état associé

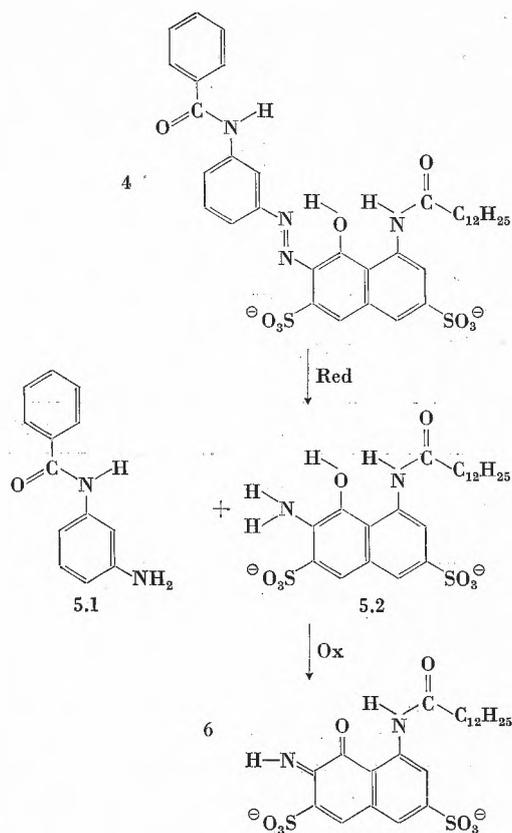


Fig. 8. Colorant associé, 40000 fois agrandi

⁹ Brev. suisse 398.308; 412.566.

¹⁰ G. R. BIRD *et al.*, *Photogr. Sci. Eng.* 12 (1968) 196; S. F. MASON, *J. Soc. Dyers Colourists* 1968, 604.

¹¹ H. G. ELIAS et R. BAREISS, *Chimia* 21 (1967) 53; A. H. WACHTER et W. SIMON, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 371.



Formules 9. Scission d'un colorant monoazoïque magenta

L'équilibre thermodynamique n'est pas seul responsable de la solidité à la diffusion dans les couches de gélatine. Il faut aussi considérer la cinétique de formation et de dissociation de ces agrégats. Les associats rapidement dissociables sont moins solides à la diffusion et inversément.

Les colorants azo que nous employons possèdent outre le système chromophore et auxochrome des groupes

solubilisants - carboxyliques et sulfoniques - et des groupes qui assurent l'association.

De tels colorants ont déjà été proposés par Agfa, Kodak, Gaspar, CIBA et autres: Ilford, Geigy, GAF, ICI¹².

Des colorants mono-, dis-, tris- et polyazoïques sont convenables à cet effet. Les colorants complexes sont trop stables ou ne le sont pas assez pour être traités convenablement dans le processus de blanchiment.

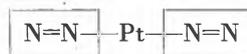
Dans les colorants monoazoïques, on trouve de préférence des colorants jaunes¹³ et magentas¹⁴. Il est très important que les groupes solubilisants et empêchant la diffusion soient bien équilibrés dans la molécule. Sinon, il reste une partie indésirable dans la couche, qui donne naissance à une coloration, p.ex. par oxydation, à une *ortho*-quinone-imine colorée (6, Formules 9).

En général, il est assez difficile de trouver des monoazoïques solides à la diffusion, bien blanchissables et d'une intensité suffisante¹⁵.

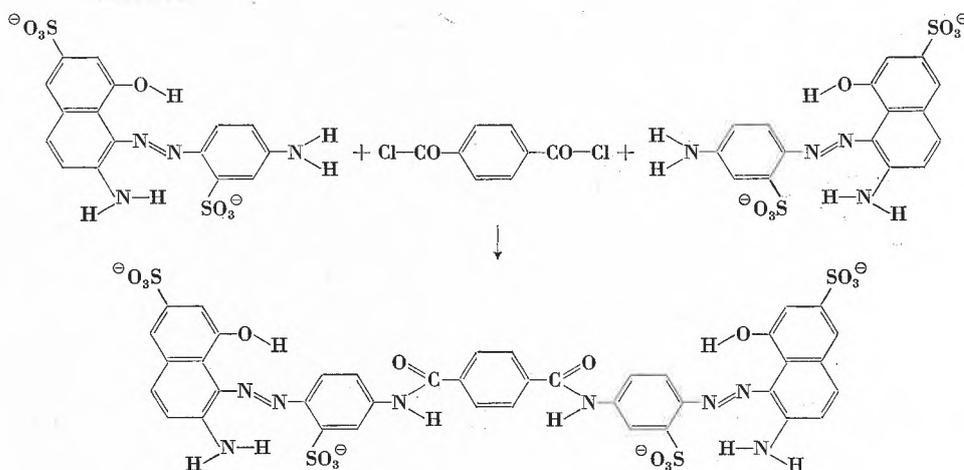
Les disazos s'adaptent plus facilement à nos exigences.

Nous en utilisons deux sortes: des non-conjugués et des conjugués.

Les non-conjugués ont deux systèmes azoïques liés par un pont indifférent au passage d'électrons.



La production de ces colorants est différente selon le «pont». Une très grande variété est offerte par la bicondensation de deux moles de colorant amino-azoïque avec un reste acyle bifonctionnel¹⁶. Ces condensations posent le problème de la réaction des chlorures d'acide insolubles et hydrolysables dans l'eau avec des amines solubles dans l'eau. Le risque d'une réaction imparfaite est spécialement grand, et amène facilement à un mélange de mono- et dis-azoïque souvent difficilement séparable (Formules 10).



Formules 10. Colorant disazoïque magenta non conjugué par bicondensation

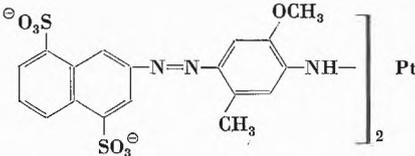
¹² J.S. FRIEDMAN, *History of Color Photography*, Focal Press, London/New York 1968, p. 405.

¹³ Brev. suisse 398.308.

¹⁴ Brev. suisse 376.768.

¹⁵ Brev. français 1.521.909.

¹⁶ Brev. suisse 398.307; 418.128; 448.740; 392.258.



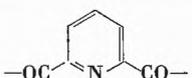
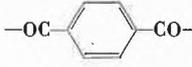
Pt	Solution nm	Gélatine nm
	394	404
	404	416
	408	434

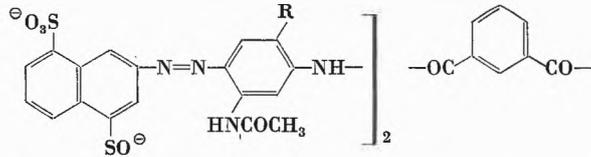
Fig. 11. Influence du «pont» sur l'absorption spectrale du colorant dans la gélatine

La grandeur du pont de ces colorants magentas est essentielle pour la solubilité, la sensibilité aux ions Ca^{++} et la diffusion.

Les colorants Yellow ont une structure semblable. On les obtient par copulation d'un reste naphthylamine-sulfonique avec une aniline substituée et condensation avec un dichlorure d'acide¹⁷.

L'absorption spectrale dépend du «pont» et des substituants dans l'aniline. Alors que l'absorption n'augmente que de quelques nm en solution, l'effet est d'ordre de 30 nm en gélatine, en passant de l'acide pyridine-dicar-

boxylique par l'acide terephthalique à l'acide thiophène-dicarboxylique (Fig. 11). Remarquons aussi l'effet du substituant en *ortho* du groupe aminoacyl dans l'aniline, qui permet de varier l'absorption spectrale en gélatine de 385 nm jusqu'à 475 nm (Fig. 12).



R	Solution nm	Gélatine nm
H	394	404
CH_3	409	412
OCH_3	430	448

Fig. 12. Influence du substituant R sur l'absorption spectrale du colorant dans la gélatine

Il est très difficile d'assurer la solidité à la diffusion dans cette classe de colorants jaunes. Cela amène à l'emploi de «ponts» d'une grandeur importante, comme des acides azobenzène-dicarboxyliques ou disulfoniques. Les modèles linéaires avec le dérivé *para-para* sont moins sensibles aux ions Ca^{++} que les modèles *méta-méta*. Par contre ces derniers sont plus facilement blanchissables. D'ailleurs le système azoïque central n'apporte pratiquement rien à la couleur. L'absorption maximale des ponts est située en dessous de 400 nm (Fig. 13).

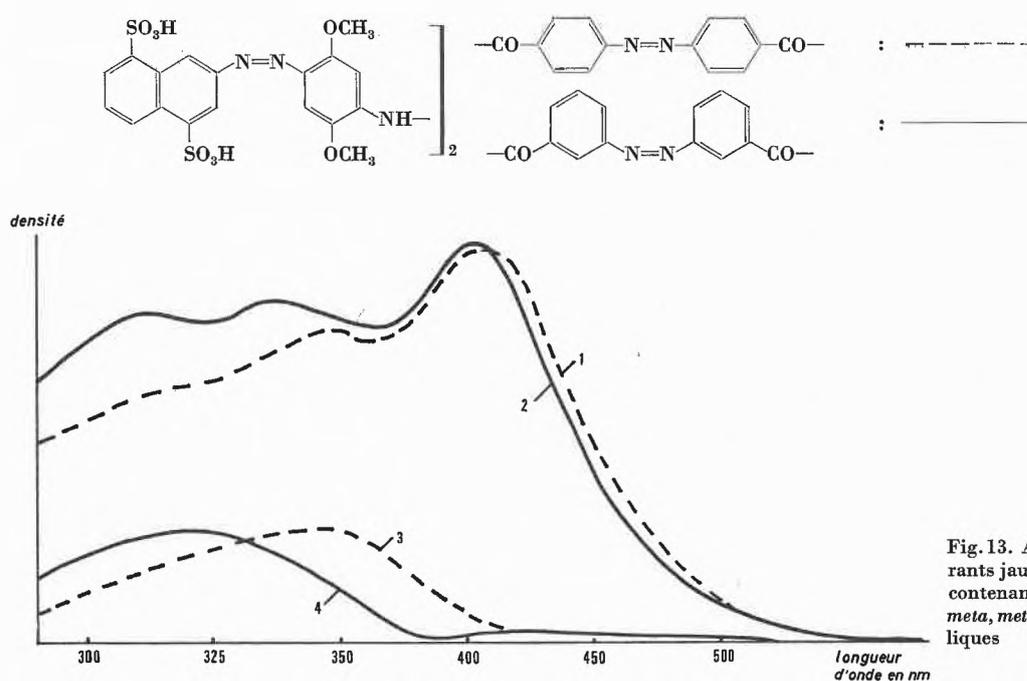


Fig. 13. Absorption spectrale des colorants jaunes dans la gélatine (1) et (2) contenant des acides *para,para* (3) et *meta,meta* (4) azobenzène-dicarboxyliques

¹⁷ Brev. suisse 378.678; 415.294; 440.967; DAS 1.156.311.

¹⁸ Brev. suisse 448.739; 473.403.

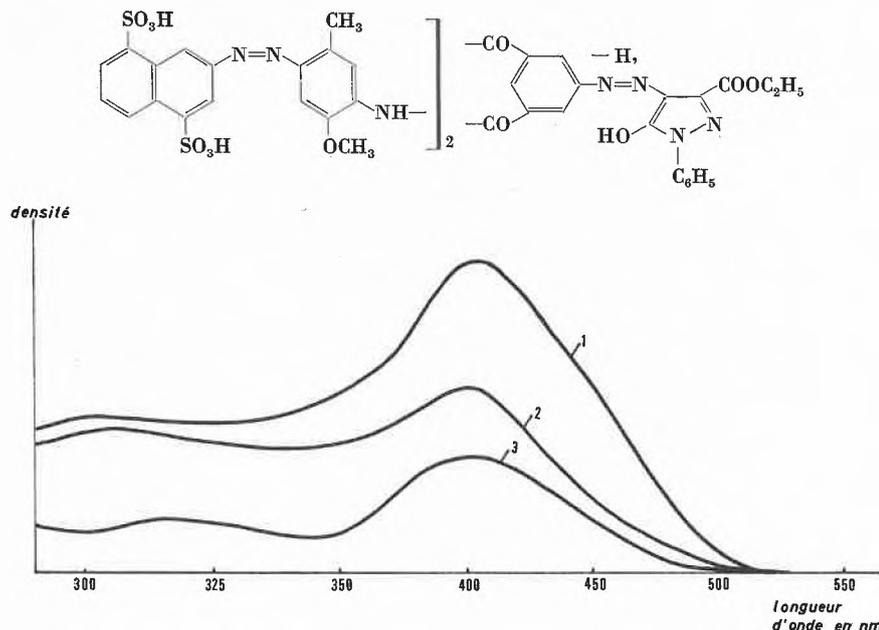
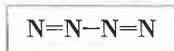


Fig.14. Absorption spectrale des colorants jaunes en gélatine complet (1), sans pyrazolone-azo- (2) et de la partie pyrazolone-azo-benzène-dicarboxylique seule (3)

Cela est différent pour des modèles asymétriques ou de forme étoilée¹⁹. La contribution d'un tel pont à l'absorption dans la région visible est d'ordre de grandeur d'un tiers (Fig.14).

Ces systèmes possèdent entre autres une symétrie inférieure à la symétrie d'une molécule allongée et sont extrêmement bien solubles et blanchissables.

Les colorants disazo conjugués sont le domaine des cyans.

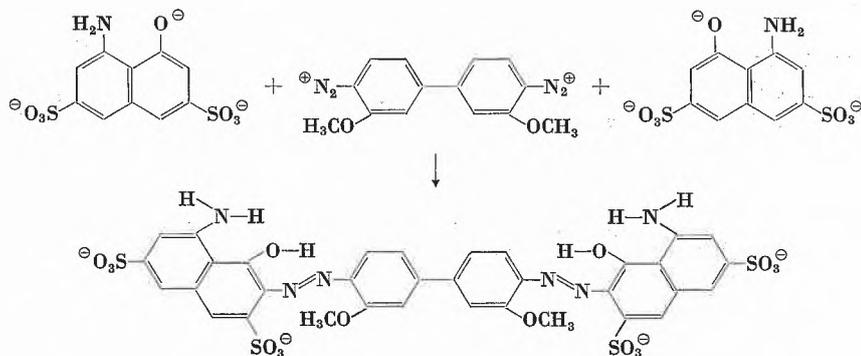


Il y a plusieurs possibilités de les produire.

Par exemple une anisidine est tétrazotée et copulée deux fois sur 2 moles de naphthol (Formule 15)²⁰. Ou,

encore un benzène contenant deux fonctions d'azote, dont l'une est un groupe amino, est diazoté et copulé sur un naphthol et après, l'autre azote est transformé en groupe azo. Avec ce genre de procédé, il se pose souvent le problème de la réduction sélective d'un groupement nitro en présence d'un groupe azoïque. Cela implique des grands problèmes de pureté et de séparation.

Certains des colorants de l'acide H (1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonique) montrent une forte dépendance de l'absorption spectrale en fonction de petites modifications dans la molécule. Alors que la bande d'absorption en solution diméthylformamide : eau est de 650 nm - à 5 nm près -, elle varie de 150 nm, soit de 560 à 710 dans la gélatine (Fig.16)²¹.



Formules 15. Colorant cyan

¹⁹ Brev. belge 720.182.

²⁰ Brev. suisse 398.309; 376.768.

²¹ Brev. suisse 398.310; 440.965.

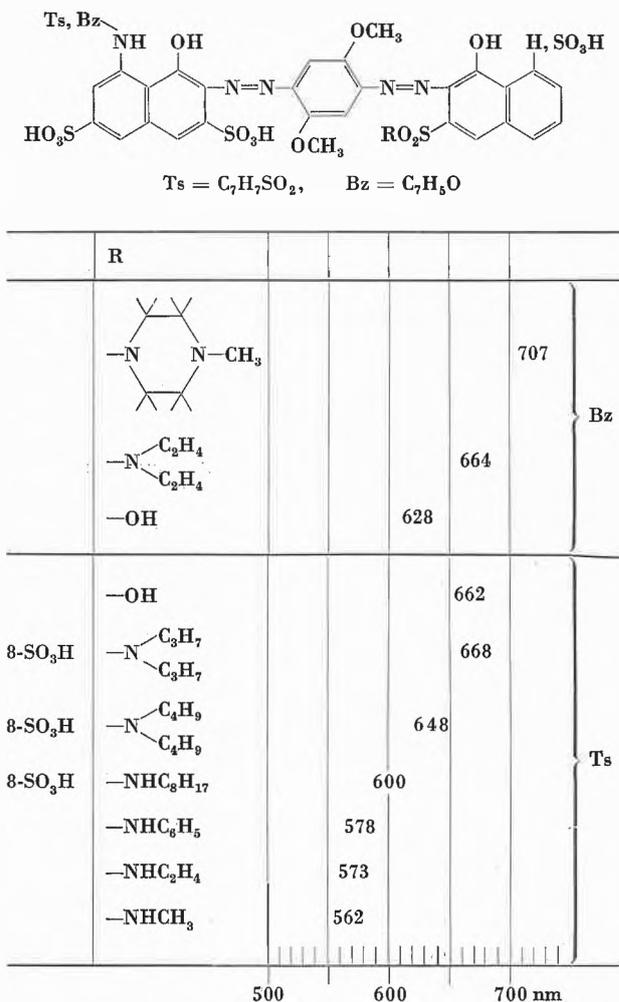


Fig. 16. Influence des substituents dans la molécule des colorants cyans sur l'absorption spectrale dans la gélatine

Cet effet est dû à différentes formes de l'association. Spécialement résistantes sont les formes absorbant en dessous de 650 nm. On suppose qu'il s'agit de formes où les angles des axes de la molécule forment un angle presque perpendiculaire avec la direction de l'extension longitudinale de l'associat¹⁰.

Cette chimie des colorants azoïques solubles dans l'eau et de leurs intermédiaires est bien loin de la chimie des colorants classiques. C'est pour cela que toute étape de synthèse est rigoureusement contrôlée par toutes sortes de méthodes analytiques et de séparation.

Un joli exemple est le contrôle d'une vingtaine de produits d'acylation de l'acide H par spectroscopie RMN.

Nous avons trouvé une forte influence de la substitution à l'azote par les différents restes acyles sur l'hydrogène en *ortho* – donc en position β du noyau naphthalénique. L'influence est d'ordre de grandeur d'un ppm vers des intensités de champs magnétiques inférieures. Au même moment, le signal du proton amidique subit un déplacement vers des champs magnétiques inférieures à cause de la diminution de la rotation libre, due aux ponts d'hydrogènes, qui se forment entre les groupes hydroxyle et amino en position péri d'une part, et l'oxygène du groupe carbonyle et l'hydrogène en position β d'autre part. Le signal apparaît entre 10–13 ppm au lieu de 8 ppm (Fig. 17).

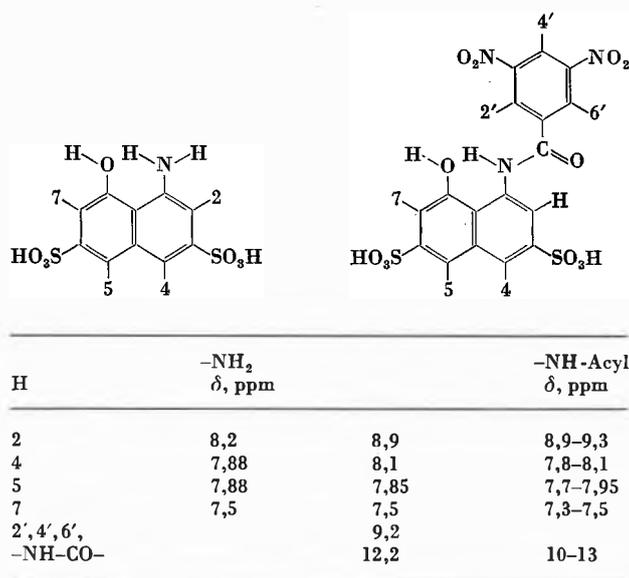


Fig. 17. Influence de l'acylation du groupe amino dans l'acide 1-amido-8-naphthol-3,6-disulfonique sur les spectres RMN

Les spectres montrent d'ailleurs tous les détails conformes à la structure, comme les faibles copulations *méta*, etc.

Ce texte est un résumé de nos connaissances actuelles de la synthèse et du comportement de nos colorants azoïques. Il se base principalement sur les travaux de synthèse de Messieurs ANDERAU, DREYFUSS, FRÖHLICH, LOEFFEL, MORY, PILLER, STAUNER et TSCHOPP. Le mécanisme du blanchiment par argent a été étudié par M. SCHELLENBERG et M. STEINMETZ, l'association par M. KURZEN et la colorimétrie par M. SCHMID et M. SAGER.

Je remercie M. le professeur SCHUMACHER et M. DREYFUSS pour les propositions de corrections de la matière et M. LENOIR pour la correction du texte français.