



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27.10.1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 293 207 A5

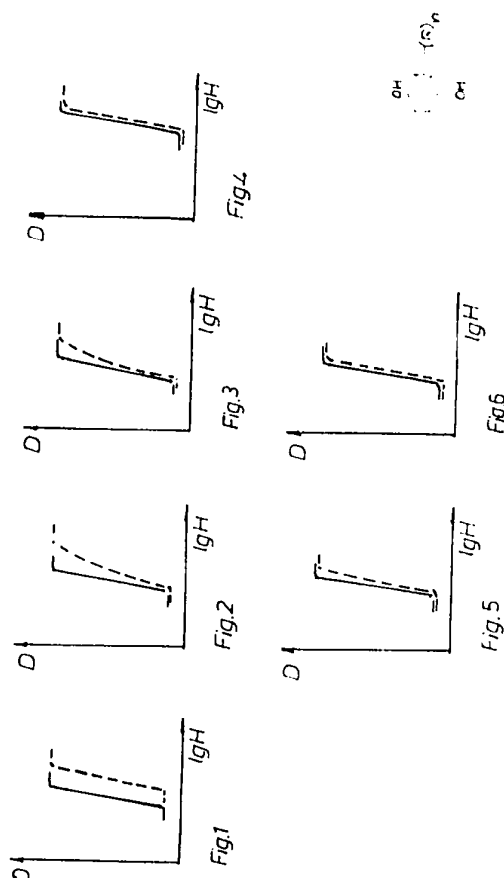
5(51) G 03 C 1/06

## DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

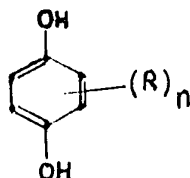
|      |                                                                                                                                                        |      |          |      |          |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | DD G 03 C / 328 022 4                                                                                                                                  | (22) | 27.04.89 | (44) | 22.08.91 |
| (71) | siehe (73)                                                                                                                                             |      |          |      |          |
| (72) | Fischer, Gunther, Dr. Dipl.-Chem.; Kasten, Irid; Otto, Volker, Dr. Dipl.-Chem.; Poppe, E.-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Rickelt, Dorothee, Dipl.-Chem., DE |      |          |      |          |
| (73) | Filmfabrik Wolfen, Puschkinplatz, O - 4400 Wolfen, DE                                                                                                  |      |          |      |          |
| (54) | Verfahren zur Verminderung der Druckdesensibilisierung iridiumdotierter schnellverarbeitbarer Silberhalogenidmaterialien                               |      |          |      |          |

(55) Druckdesensibilisierung vermindern;  
Silberhalogenidmaterial, schnell, verarbeitbar;  
Alkylhydrochinon; Iridiumverbindung  
(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Verminderung der Druckdesensibilisierung schnellverarbeitbarer Silberhalogenidmaterialien, insbesondere für fototechnische Zwecke. Erfindungsgemäß wird die physikalische Reife von Silberhalogenidemulsionen in Gegenwart wasserlöslicher Iridiumverbindungen in Konzentrationen von  $10^{-8}$  bis  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/mol Ag durchgeführt und der chemisch gereiften Emulsion vor dem Beug ein Alkylhydrochinon der allgemeinen Formel, in der R gleich oder verschieden geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit einer Gesamtkohlenstoffzahl für alle R von 2 bis 40 und n 1 bis 4 bedeuten, in Konzentrationen von 2 bis 20 mmol/mol Ag zusetzt. Fig. 1 bis 6 und Formel



**Patentanspruch:**

Verfahren zur Verminderung der Druckdesensibilisierung Iridiumdotierter schnellverarbeitbarer Silberhalogenidematerialien, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die physikalische Reife der Silberhalogenidemulsionen in Gegenwart wasserlöslicher Iridiumverbindungen in Konzentrationen von  $10^{-8}$  bis  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/mol Ag durchführt und der chemisch gereiften Emulsion vor dem Beguß ein Alkylhydrochinon der allgemeinen Formel I



I,

in der R gleich oder verschieden geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit einer Gesamtkohlenstoffzahl für alle R von 2 bis 40 und  
n 1 bis 4 bedeuten,

in Konzentrationen von 2 bis 20 mmol/mol Ag zusetzt.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung fotografischer Silberhalogenidematerialien, insbesondere dünnschichtiger fotografischer Materialien, die in einem Rapid-Access-Prozeß verarbeitbar sind und deren lichtempfindliche Schicht weitgehend unempfindlich gegenüber mechanischen Beanspruchungen wie Druck, Biegen oder Knicken ist.

**Charakteristik des bekannten Standes der Technik**

Bei einem Rapid-Access-Prozeß beträgt die Gesamtverarbeitungszeit (dry to dry) 90, maximal 120 s, für die Trocknung stehen 20–25 s zur Verfügung, das heißt, es werden fotografische Materialien mit entsprechend kurzen Trockenzeiten benötigt. Eine Verkürzung der Trockenzeit kann durch Wahl eines geeigneten Bindemittels, durch eine spezielle Härtung und in besonderem Maße durch einen dünnschichtigen Verguß der Emulsion erreicht werden. Der dünnschichtige Verguß der Emulsion (Schichtdicke  $\approx 4 \mu\text{m}$ ) führt zwangsläufig, auch bei größtmöglicher Silberpackungsdichte, zu einem Material mit niedrigem Silberauftrag. Ein minimaler Silberauftrag ist auch aus ökonomischen Gründen vorteilhaft. Es ist bekannt, daß ein Zusammenhang zwischen der Höhe des Silberauftrags und der Druckempfindlichkeit eines fotografischen Materials besteht. Materialien mit niedrigeren Silberaufträgen neigen bei mechanischen Beanspruchungen wie Druck, Biegen oder Knicken verstärkt zur Druckdesensibilisierung. Im allgemeinen können bei Einwirkung von mechanischem Druck auf unbelichtetes, aber auch auf belichtetes Material Sensibilisierungs- und Desensibilisierungsercheinungen auftreten. Besonders störend sind Druckdesensibilisierungen, die in extremen Fällen als aufgehellte Flächen oder Linien sichtbar werden.

Speziell für schnellverarbeitende fototechnische Materialien stellt das Auftreten von Druckdesensibilisierungen ein ernsthaftes Problem dar. Diese Materialien zeigen einmal auf Grund ihres niedrigen Silberauftrages eine verstärkte Druckdesensibilisierung und sind andererseits, da sie häufig als großformatige Blattfilme eingesetzt werden, verstärkt mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt. Aus der Literatur ist eine Vielzahl von Verfahren und Substanzen zur Verringerung der Druckempfindlichkeit bekannt. Von Einfluß sind beispielsweise die Dauer der physikalischen Reife, die Wässerung und die Korngröße der Emulsion. Eine Verminderung der Druckempfindlichkeit durch die Wahl einer optimalen Zeit der chemischen Reife ist ebenfalls bekannt. Als Substanzen werden zahlreiche Bindemittel aus synthetischen Polymeren oder Gelatinderivaten sowie spezielle Farbstoffe vorgeschlagen. Weiterhin wird zur Senkung der Druckempfindlichkeit die Anwendung von Thallium-, Rhodium-, Eisen- und Iridiumsalzen beschrieben. Die Anwendung von Thallium ist wegen seiner hohen Giftigkeit ungünstig, die Wirkung von Rhodium ist gering. Mit dem in der DE-PS 2230 214 beschriebenen Verfahren zur Anwendung von Eisensalzen kann unserer Erkenntnis nach ebenfalls keine ausreichende Verringerung der Druckempfindlichkeit erreicht werden.

Günstig wirken sich Iridiumverbindungen auf die Verminderung der Druckempfindlichkeit aus. Die Anwendung von Iridium ist aus verschiedenen Patentschriften bekannt. In der DE-PS 3115 274 wird die Senkung der Druckempfindlichkeit in einer Kern-Hülle-Emulsion beschrieben. Nach der DE-PS 2508 137 erfolgt die Anwendung der Iridiumverbindung in Kombination mit einer Polyoxiethylenverbindung, wobei die Polyoxiethylenverbindung einen durch Iridium verursachten Gradationsverlust ausgleicht.

Nach DD-PS 263 141 wird der durch Anwendung von Iridium auftretende Empfindlichkeitsverlust durch die zusätzliche Anwendung einer Eisenverbindung ausgeglichen. Insgesamt ist die alleinige Anwendung von Iridiumverbindungen zur Verminderung der Druckdesensibilisierung je nach Wahl des Konzentrationsbereichs mit einem Gradations- und/oder Empfindlichkeitsrückgang verbunden. Bei Anwendung von Iridium zeigen die charakteristischen Kurven der mechanisch beanspruchten Probe und die der unbelasteten Vergleichsprobe bis zu einer bestimmten Dichte einen ähnlichen Verlauf. Oberhalb dieser „kritischen Dichte“ knickt die Kurve der mechanisch beanspruchten Probe plötzlich ab. Das bedeutet, daß

derartige iridiumhaltige Emulsionen bis zu einer bestimmten Dichte keine Desensibilisierungserscheinungen zeigen, in höheren Dichtebereichen aber stark druckempfindlich sind. Der Wert dieser „kritischen Dichte“ ist abhängig von der Iridiumkonzentration und von der Höhe des Silberauftrages.

Das Auftreten einer Deformation der charakteristischen Kurve solcher Materialien in Zusammenhang mit einer mechanischen Beanspruchung ist auch aus der Literatur bekannt. So beschreiben Herrmanns und Vrielynck, J. fotogr. Sci. 31 S.238–241 (1983) die Ausbildung einer stufenförmigen charakteristischen Kurve bei druckbeanspruchten Materialien, die sie untersuchten. Das Abknicken der charakteristischen Kurve verschiebt sich mit zunehmender Iridiumkonzentration in Richtung höherer Dichten bei einer bestimmten Ir-Konzentration ist die Emulsion insgesamt druckstabil. Die in diesem Fall benötigte höhere Iridiumkonzentration beeinträchtigt allerdings merklich die Allgemeinempfindlichkeit.

Mit abnehmendem Silberauftrag verschiebt sich die Dichte, bei der eine Druckdesensibilisierung beginnt, zunehmend in den Bereich niedrigerer Dichten. In extremen Fällen wird die charakteristische Kurve der belasteten Proben so stark deformiert, daß die Maximaldichte nicht mehr erreicht wird.

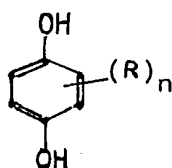
Aus dem Gesagten wird deutlich, daß das Problem der Druckdesensibilisierung bei dünn-schichtigen Materialien mit hoher Empfindlichkeit, wie sie für den Rapid-Access-Prozeß benötigt werden, von besonderer Bedeutung ist.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind druckstabile dünn-schichtige Silberhalogenidmaterialien mit niedrigem Silberauftrag für fototechnische Zwecke.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung eines dünn-schichtigen fototechnischen Silberhalogenidmaterials, das in einem Rapid-Access-Prozeß verarbeitbar ist und eine hohe Druckstabilität aufweist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, in dem man die physikalische Reife der Silberhalogenidemulsion in Gegenwart wasserlöslicher Iridiumverbindungen in Konzentrationen von  $10^{-8}$  bis  $5 \cdot 10^{-6}$  mol/mol Ag durchführt und der chemisch gereiften Emulsion vor dem Beguß ein Alkylhydrochinon der allgemeinen Formel I



I,

in der R gleich oder verschieden geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit einer Gesamtkohlenstoffzahl für alle R von 2 bis 40 und  
n 1 bis 4 bedeuten,

in Konzentrationen von 2 bis 20 mmol/mol Ag zusetzt. Als Iridiumverbindung wird Alkali-hexachloroiridat als wäßrige Lösung verwendet. Anstelle der Ir-IV-Verbindungen können ebenso Ir-III-Verbindungen eingesetzt werden. Nach West, W., und Saunders, V. J., Phot. Sci. Eng. 3 (1959) 258, wird durch die Anwesenheit von Ag-Ionen die Reduktion von Iridium IV zu Iridium III ohnehin begünstigt.

Die Iridiumverbindung kann gegen Ende der Fällung oder während der physikalischen Reife zugegeben werden.

Die Einbringung der Alkylhydrochinone gemäß der Erfindung in die Emulsion erfolgt als Lösung in Alkoholen wie Ethanol oder Methanol oder als Dispersion in Gelatinelösung.

Als Alkylhydrochinone gemäß der Erfindung können beispielsweise n-Dodecylhydrochinon, 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, Tri-tert-butylhydrochinon oder Tetramethylhydrochinon eingesetzt werden. Die Darstellung der Alkylhydrochinone I erfolgt nach bekannten Verfahren (vgl. DD-PS 213528).

Die Alkylhydrochinone werden zweckmäßigerweise nach Zugabe der Sensibilisierungsfarbstoffe als Begußzusatz zugegeben.

Die Erfindung wird durch Fig. 1 bis 6 verdeutlicht.

In Fig. 1 bis 6 sind charakteristische Kurven jeweils eines Materials ohne Druckbeanspruchung (—) und mit Druckbeanspruchung (---) dargestellt. Fig. 1 zeigt die Kurvenverläufe bei einem iridiumfreien Material und Fig. 2 bis 4 zeigen Materialien mit zunehmender Iridiumkonzentration. In Fig. 5 und 6 ist die Wirkung der Kombination Iridium-Alkylhydrochinon gemäß der Erfindung dargestellt.

Die charakteristische Kurve einer druckbelasteten iridiumfreien Probe kann vereinfacht als parallel zur charakteristischen Kurve der Vergleichsprobe in Richtung niedrigerer Empfindlichkeit verschoben, dargestellt werden. Die Anwendung von Iridium in niedrigen Konzentrationen führt zu einer Beseitigung der Druckempfindlichkeit im unteren Dichtebereich (Fig. 2), mit zunehmender Iridiumkonzentration wird die Emulsion zunehmend auch in höheren Dichtebereichen druckstabil (Fig. 3 und 4). Überraschenderweise wurde gefunden, daß durch Zusatz von Alkylhydrochinonen der Formel I vor dem Beguß der Verlauf der charakteristischen Kurve der druckbeanspruchten iridiumhaltigen Emulsion derart beeinflußt wird, daß ein vorzeitiges Abknicken im Bereich höherer Dichten vermieden wird und somit eine weitere Erhöhung der Druckstabilität iridiumhaltiger Emulsionen erreicht wird. (Fig. 5, 6)

Der gewünschte Effekt tritt nur auf, wenn die Substanzen kombiniert und in den vorgegebenen Konzentrationen und Verfahrensschritten zugesetzt werden.

Dabei ist es vorteilhaft, Iridium in Konzentrationen unter  $10^{-6}$  mol einzusetzen, da eine erhöhte Ir-Konzentration stets einen

Empfindlichkeitsverlust mit sich bringt. Eine Erhöhung der Iridiumkonzentration über den angegebenen Bereich hinaus führt, neben zunehmendem Rückgang der Empfindlichkeit und der Gradation, bei mechanischer Beanspruchung der Emulsionsschicht zu zunehmender Drucksensibilisierung im unteren Dichtebereich.

Der Vorteil der Anwendung des Verfahrens besteht darin, daß bei einem Filmmaterial mit minimiertem Silberauftrag auch in höheren Dichtebereichen die Druckempfindlichkeit beseitigt werden kann, wobei Iridiumkonzentrationen ausreichend sind, die noch keine Beeinträchtigung der Allgemeinempfindlichkeit hervorrufen. Das bedeutet, daß bei Schichten mit minimalem Silberauftrag eine Druckstabilität entsprechend des Silberauftrags garantiert ist. Eine erfindungsgemäße Emulsion besteht aus Silberbromidchloridkristallen mit geringem Anteil an Silberiodid. Der Chloridgehalt liegt im Bereich von 60–90 Mol.-% und der Iodidgehalt beträgt maximal 5 Mol.-%. Der mittlere Korndurchmesser der Kristalle kann zwischen 0,2 und 0,7 µm liegen. Die Silberhalogenidkristalle sind in Gelatine oder in einem Gemisch aus Gelatine und einem synthetischen Polymeren oder in einem Gemisch aus Gelatine, einem synthetischen Polymeren und Siliciumdioxid eingebracht. Die Silberhalogenidkristalle können nach dem klassischen Verfahren durch Zugabe der Silbernitratlösung in eine wäßrige gelatinehaltige Ammonium- oder Alkalihalogenidlösung oder durch Doppeleinlauf hergestellt werden. Während der Fällung können weitere Metallverbindungen, wie Rhodium- oder Eisensalze anwesend sein. Die Entfernung der überschüssigen Salze erfolgt durch Flockung oder Wässerung. Die Flockung kann mit Hilfe eines Flockmittels oder – bei Anwendung einer modifizierten Gelatine bei der Fällung – durch Herabsetzung des pH-Wertes erfolgen. Das Flockulat wird in einer Gelatinelösung redispersiert. Die Gelatine kann auch bis zu 40% durch synthetische Polymere, wie sie in der DD-PS 223 264 beschrieben sind, ersetzt werden. Das Bindemittel kann bis zu 10% Siliciumdioxid, z. B. entsprechend der DD-PS 237 228 enthalten.

Als chemische Reife wird eine Gold-Schwefel-Reifung unter Zusatz von Klarhaltern angewandt. Die Emulsion kann auch durch Zusatz anderer Edelmetallsalze oder organischer Edelmetallverbindungen entsprechend der DD-PS 231 430 bzw. DD-PS 231 431 gereift werden.

Die Emulsion kann mit den üblichen Sensibilisierungsfarbstoffen orthochromatisch oder panchromatisch sensibilisiert werden, die Anwendung von Blausensibilisatoren ist ebenfalls möglich. Der Emulsion können weiterhin für den Beguß Stabilisatoren, Härtings- und Netzmittel zugesetzt werden. Der Beguß erfolgt auf Ac- oder PETP-Unterlage.

#### Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachstehend an Beispielen näher erläutert, ohne daß sich der Anwendungsbereich auf diese beschränkt. Dabei haben die erfindungsgemäß benutzten Substanzen der allgemeinen Formel I sowie das bereits bekannte Antischleiermittel VII folgende Bedeutung:

|            |                                               |            |
|------------|-----------------------------------------------|------------|
| Verb. II:  | tert.-Butylhydrochinon                        | (F. 129°C) |
| Verb. III: | n-Dodecylhydrochinon                          | (F. 104°C) |
| Verb. IV:  | 2,5-Di-tert-butylhydrochinon                  | (F. 215°C) |
| Verb. V:   | 2,5-Bis-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)hydrochinon | (F. 125°C) |
| Verb. VI:  | 2,5-Bis-(1,1-dimethyl-n-tridecyl)hydrochinon  | (F. 45°C)  |
| Verb. VII: | 3-Methylbenzthiazoliumiodid                   | (F. 207°C) |

#### Beispiel 1

Die Emulsion wird nach folgender Rezeptur und folgendem Verfahren hergestellt:

|          |                                                                                                               |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Lösung 1 | 200 g Phthaloylgelatine<br>50 g Ammoniumnitrat<br>5 000 ml Wasser                                             |
| Lösung 2 | 264 g Kaliumbromid<br>220 g Ammoniumchlorid<br>4,5 g Kaliumiodid<br>auf 3 000 ml aufgefüllt                   |
| Lösung 3 | 1 000 g Silbernitrat<br>auf 3 000 ml aufgefüllt                                                               |
| Lösung 4 | wäßrige Natriumhexachloroiridatlösung<br>entsprechend einer Konzentration von $8 \cdot 10^{-8}$ mol Ir/mol Ag |
| Lösung 5 | 320 g Gelatine<br>4 000 ml Wasser                                                                             |

Lösung 2 und Lösung 3 laufen innerhalb von 30 min bei einer Temperatur von 60°C gleichzeitig und gleichmäßig in Lösung 1 ein. Nach beendeten Einlauf erfolgt die Zugabe von Lösung 4. Anschließend wird die Emulsion 20 min physikalisch gereift. Die Abtrennung der überschüssigen Salze erfolgt durch Flockung. Dazu wird die Emulsion auf 25°C abgekühlt und mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert unterhalb 3,5 eingestellt. Das Flockulat wird zentrifugiert, gewaschen und in Lösung 4 innerhalb 30 min bei pH = 6,5 rezeptisiert. Der Silbergehalt der so hergestellten Emulsion beträgt 100 g/kg. Zur chemischen Reife werden eine Gold-III-chloridlösung und eine Natriumthiosulfatlösung verwendet, als Klarhalter wird Na-Benzenthiosulfonsäure eingesetzt. Die Emulsion wird 120 min bei 55°C gereift. Die Reife wird durch Zusatz eines Hydroxy-s-triazolo[1,5-a]pyrimidins abgebrochen. Die Emulsion wird mit einem sauer substituierten Dimethinmerocyanin orthochromatisch sensibilisiert, Teil A der Emulsion wird nach Zusatz von Verbindung VII als Antischleiermittel, sowie Netz- und Härtemitteln in 3 unterschiedlichen Schichtdicken vergossen (A1, A2, A3).

Ein Teil B der Emulsion wird anstelle von VII die Verbindung V in einer Konzentration von 8 mmol/mol Ag zugesetzt und anschließend wie bei Teil A weiterverfahren (B1, B2, B3).

Zur Beurteilung der Druckempfindlichkeit werden die Filmstreifen entsprechend der Methode nach Meerkämper, (Meerkämper, B., „Photographic Science and Engineering“ 2, 231, 1958) geprüft. Für die Prüfung (Dreifachbestimmung) werden von jeder vergossenen Emulsionsprobe 6 Streifen benötigt. Jeweils drei Filmstreifen werden über die gesamte Länge mit einem Krümmungsradius von 2 mm geknickt. Anschließend wird auf alle Streifen ein Stufenkeil aufbelichtet, die Streifen werden 1 min bei 30°C in dem ORWO-Entwickler A87 entwickelt. Als Maßzahlen für die Druckempfindlichkeit werden für Bereiche des normalen (geradlinigen) Anstiegs der Kurve die Dichtedifferenzen zwischen Dichte  $D = 2,0$  bzw.  $D = 2,8$  der unbelasteten Probe und der zugehörigen Dichte der belasteten Probe bei gleicher Belichtung verwendet ( $\Delta D_{2,0}$  bzw.  $\Delta D_{2,8}$ ). Im Bereich eines flacheren Verlaufs der charakteristischen Kurve (Abknicken) wird die Druckempfindlichkeit durch Angabe der Empfindlichkeitsdifferenz für Stellen gleicher Dichte verdeutlicht ( $\Delta \lg H_{D_{2,8}}$  bzw.  $\Delta \lg H_{D_{2,0}}$ ). Eine Probe ist um so druckempfindlicher, je dichter die Werte für  $\Delta D$  und  $\Delta \lg H$  bei Null liegen.

#### Beispiel 2

Die Emulsion wird entsprechend der Rezeptur in Beispiel 1 hergestellt, Lösung 1 enthält zusätzlich ein Eisensalz entsprechend einer Konzentration von  $10^{-6}$  mol Fe/mol Ag.

Im weiteren wird analog Beispiel 1 verfahren.

Die Ergebnisse aus Beispiel 1 und 2 sind in Tabelle 1 dargestellt. Es wird deutlich, daß bei Emulsion 1 und bei Emulsion 2 durch Anwendung von Verbindung IV die Druckdesensibilisierung von iridiumhaltigen Emulsionen besonders im kritischen Bereich höherer Dichten ( $D > 2,0$ ) gesenkt werden kann. Diese Druckstabilisierung ist für Schichten mit niedrigem Silberauftrag ( $< 4,5$  g Ag/m<sup>2</sup>), die eine zunehmende Tendenz des Abknickens der charakteristischen Kurve (Zunahme von  $\Delta \lg H$ ) zeigen, von besonderer Bedeutung.

#### Beispiel 3

##### 3A Emulsion entsprechend Beispiel 1

Die Emulsion wird vor dem Beguß in vier Proben aufgeteilt (3A1 bis 3A4). Der Vergleichsprobe (3A1) wird nach Zugabe des Sensibilisierungsfarbstoffes als Antischleiermittel Verbindung VII zugesetzt. Nach Zugabe von Netz- und Härtungsmitteln wird die Probe auf Filmunterlage vergossen. Den übrigen Proben wird Verbindung V (A2) bzw. Verbindung IV (A3) bzw. Verbindung III (A4) in einer Konzentration von 8 mmol/mol Ag anstelle von Verbindung VII zugesetzt, die Proben werden analog der Probe 3A1 vergossen.

##### 3B Emulsionsherstellung wie Beispiel 1

Als Lösung 4 wird eine Natriumhexachloroiridat-Lösung entsprechend einer Konzentration von  $5,8 \cdot 10^{-8}$  mol Ir/mol Ag zugesetzt.

Die weitere Behandlung der Proben erfolgt wie in Beispiel 3A (Bezeichnung der Proben 3B1 bis 3B4).

##### 3C Emulsionsherstellung wie Beispiel 1

Als Lösung 4 wird eine Natriumhexachloroiridatlösung entsprechend einer Konzentration von  $2,3 \cdot 10^{-8}$  mol Ir/mol Ag zugesetzt. Die weitere Behandlung der Proben erfolgt wie in Beispiel 3A (Bezeichnung der Proben 3C1 bis 3C4).

##### 3D Emulsionsherstellung wie in Beispiel 1

Als Lösung 4 wird eine Natriumhexachloroiridatlösung entsprechend einer Konzentration von  $1,2 \cdot 10^{-8}$  mol Ir/mol Ag zugesetzt. Die weitere Behandlung der Proben erfolgt wie in Beispiel 3A (Bezeichnung der Proben 3D1 bis 3D4).

Die Druckempfindlichkeit der Proben wird entsprechend der bei Beispiel 1 beschriebenen Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

#### Beispiel 4

##### Emulsion entsprechend Beispiel 1

Als Lösung 4 wird eine Natriumhexachloroiridatlösung entsprechend einer Konzentration von  $2,3 \cdot 10^{-8}$  mol Ir/mol Ag zugesetzt. Die Emulsion wird vor dem Beguß in fünf Proben aufgeteilt (4A bis 4E). Der Vergleichsprobe (4A) wird, nach Zugabe des Sensibilisierungsfarbstoffes entsprechend Beispiel 1, Verbindung VII als Antischleiermittel zugesetzt. Nach Zugabe von Netz- und Härtungsmitteln wird die Probe entsprechend Beispiel 3 dünnsschichtig auf Filmunterlage vergossen.

Bei Probe B bzw. C wird anstelle von Verbindung VII Verbindung II in einer Konzentration von 4 bzw. 12 mmol/mol Ag zugesetzt.

Bei Probe D bzw. E wird anstelle von Verbindung VII Verbindung VI in einer Konzentration von 4 bzw. 12 mmol/mol Ag zugesetzt.

Die Druckempfindlichkeit der Proben wird entsprechend der bei Beispiel 1 beschriebenen Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Aus den Tabellen 1 bis 3 wird offensichtlich, daß durch Einsatz von Alkylhydrochinonen der Formel 1 die druckstabilisierende Wirkung des Iridiums besonders im Dichtebereich oberhalb  $D = 2$  verstärkt wird. Selbst bei Anwendung verringerter Iridiumkonzentrationen wird gegenüber der Vergleichsprobe eine höhere Druckstabilität erreicht. Als wirksamste Substanz erweist sich Verbindung IV.

**Tabelle 1**

Beispiel 1 und 2, Anwendung von Verbindung V in iridiumhaltigen Emulsionen bei unterschiedlichem Silberauftrag

| Proben-Nr. | Silberauftrag<br>g Ag/m <sup>2</sup> | Verbindung IV<br>mmol/mol | $\Delta D_{2,0}$ | $\Delta \lg H_D = 2,0$ | $\Delta D_{2,8}$ | $\Delta \lg H_D = 2,8$ |
|------------|--------------------------------------|---------------------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|
| 1A1        | 5,9                                  | —                         | -0,10            | -0,02                  | -0,30            | -0,05                  |
| 1B1        | 6,0                                  | 8                         | 0                | 0                      | -0,10            | -0,02                  |
| 1A2        | 3,9                                  | —                         | -0,20            | -0,02                  | -0,35            | -0,15                  |
| 1B2        | 3,7                                  | 8                         | 0                | 0                      | 0                | 0                      |
| 1A3        | 3,0                                  | —                         | -0,10            | -0,35                  | —                | —                      |
| 1B3        | 2,8                                  | 8                         | 0                | 0                      | —                | —                      |
| 2A1        | 5,5                                  | —                         | -0,12            | -0,03                  | -0,20            | -0,05                  |
| 2B1        | 5,3                                  | 8                         | 0                | 0                      | 0                | 0                      |
| 2A2        | 3,5                                  | —                         | -0,30            | -0,20                  | -0,40            | -0,40                  |
| 2B2        | 3,8                                  | 8                         | -0,12            | -0,10                  | -0,15            | -0,15                  |
| 2A3        | 2,7                                  | —                         | -0,45            | -0,60                  | —                | —                      |
| 2B3        | 2,6                                  | 8                         | -0,25            | -0,35                  | —                | —                      |

**Tabelle 2**

Beispiel 3, Anwendung von Alkylhydrochinonen in Emulsionen mit unterschiedlicher Ir-Konzentration

| Proben-Nr. | Silberauftrag<br>g Ag/m <sup>2</sup> | C <sub>Ir</sub><br>[mol/mol] | Alkylhydrochinon | $\Delta D_{2,0}$ | $\Delta \lg H_{D2,0}$ | $\Delta D_{2,8}$ | $\Delta \lg H_{D2,8}$ |
|------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|
| 3A1 (Typ)  | 4,6                                  | $5 \cdot 10^{-7}$            | —                | -0,10            | -0,02                 | -0,20            | -0,20                 |
| 3A2        | 4,1                                  | $5 \cdot 10^{-7}$            | V                | -0,10            | -0,02                 | -0,20            | -0,15                 |
| 3A3        | 4,2                                  | $5 \cdot 10^{-7}$            | IV               | 0                | 0                     | -0,05            | -0,02                 |
| 3A4        | 4,3                                  | $5 \cdot 10^{-7}$            | III              | -0,10            | -0,02                 | -0,15            | -0,05                 |
| 3B1 (Typ)  | 4,5                                  | $5,8 \cdot 10^{-8}$          | —                | -0,18            | -0,02                 | -0,20            | -0,15                 |
| 3B2        | 4,0                                  | $5,8 \cdot 10^{-8}$          | V                | -0,15            | -0,02                 | -0,15            | -0,08                 |
| 3B3        | 4,0                                  | $5,8 \cdot 10^{-8}$          | IV               | 0                | 0                     | -0,05            | -0,02                 |
| 3B4        | 4,0                                  | $5,8 \cdot 10^{-8}$          | III              | -0,13            | -0,02                 | -0,10            | -0,10                 |
| 3C1 (Typ)  | 4,4                                  | $2,3 \cdot 10^{-8}$          | —                | -0,25            | -0,08                 | -0,50            | -0,50                 |
| 3C2        | 3,7                                  | $2,3 \cdot 10^{-8}$          | V                | -0,20            | -0,05                 | -0,22            | -0,25                 |
| 3C3        | 3,6                                  | $2,3 \cdot 10^{-8}$          | IV               | 0                | 0                     | -0,10            | -0,08                 |
| 3C4        | 3,7                                  | $2,3 \cdot 10^{-8}$          | III              | -0,12            | -0,02                 | -0,20            | -0,25                 |
| 3D1 (Typ)  | 4,4                                  | $1,2 \cdot 10^{-8}$          | —                | -0,38            | -0,15                 | -0,50            | -0,45                 |
| 3D2        | 4,2                                  | $1,2 \cdot 10^{-8}$          | IV V             | -0,25            | -0,10                 | -0,30            | -0,20                 |
| 3D3        | 3,9                                  | $1,2 \cdot 10^{-8}$          | III IV           | 0                | 0                     | -0,15            | -0,05                 |
| 3D4        | 4,5                                  | $1,2 \cdot 10^{-8}$          | II III           | -0,15            | -0,03                 | -0,15            | -0,08                 |

**Tabelle 3**

Beispiel 4, Anwendung von Alkylhydrochinonen unterschiedlicher Konzentration in einer iridiumhaltigen Emulsion

| Proben-Nr. | Alkylhydrochinon/mol Ag | $\Delta D_{2,0}$ | $\Delta \lg H_D = 2,0$ | $\Delta D_{2,8}$ | $\Delta \lg H_{D2,8}$ |
|------------|-------------------------|------------------|------------------------|------------------|-----------------------|
| 4A         | —                       | -0,25            | -0,10                  | -0,50            | -0,50                 |
| 4B         | 4 mmol II               | -0,04            | -0,02                  | -0,18            | -0,15                 |
| 4C         | 12 mmol II              | 0                | 0                      | -0,15            | -0,02                 |
| 4D         | 4 mmol VI               | -0,22            | -0,10                  | -0,35            | -0,30                 |
| 4E         | 12 mmol VI              | -0,08            | -0,05                  | -0,25            | -0,15                 |

