



Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 5060/82

(51) Int.Cl.5

G 03 C 1/005

(22) Indleveringsdag: 12 nov 1982

(41) Alm. tilgængelig: 13 maj 1983

(44) Fremlagt: 30 nov 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 12 nov 1981 US 320904 30 sep 1982 US 429407

(71) Ansøger: *EASTMAN KODAK COMPANY; 343 State Street; Rochester; New York 14650, US

(72) Opfinder: James Thomas *Kofron; US, Robert Edward *Booms; US, Cynthia Geer *Jones; US, John Anthony *Hæfner; US, Herbert Sedgwick *Wilgus III; US, Francis John *Evans; US

(74) Fuldmægtig: Budde, Schou & Co. A/S

(54) Fotografisk materiale indeholdende tavleformede sølvhalogenidkorn i et emulsionslag på et underlag

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammen drag:

5060-82

Fotografisk materiale indeholdende mindst ét sølvhalogenidemulsionslag bestående af kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede tavleformede korn af sølvhalogenid, især bromid eller bromidiodid, og et dispergeringsmedium. De tavleformede sølvhalogenidkorn har en tykkelse på højst 0,5 μm , fortrinsvis højst 0,3 μm , en diameter på mindst 0,6 μm , fortrinsvis mindst 2 μm , og et udseendeforhold på mindst 8:1, fortrinsvis mindst 12:1, især mindst 20:1. Endvidere bidrager de med mindst 50%, fortrinsvis mindst 70%, især mindst 90%, af det samlede projicerede areal af alle sølvhalogenidkorn i emulsionen.

Et korns udseendeforhold defineres som dets diameter divideret med dets tykkelse, og et korns diameter defineres som diameteren af en cirkel med et areal, som er lig med det projicerede areal af kornet.

Disse fotografiske materialer er anvendelige til både sort/hvid- og farvefotografering og udmærker sig i forhold til gangse emulsioner ved mindre lysspredning (større skarphe d) i emulsionslagene, ved større forskel mellem blå- og minus-blå-hastigheder og ved bedre forhold mellem hastighed og kornfinhed.

0

Den foreliggende opfindelse angår fotografiske materialer med mindst ét sølvhalogenidemulsionslag bestående af tavleformede sølvhalogenidkorn og et dispergeringsmedium anbragt på et underlag.

5

a. Hastighed, kornfinhed, og sensibilisering

Ved sølvhalogenidfotografering anvendes strålingsfølsomme emulsioner, der består af et dispergeringsmedium, typisk gelatine, indeholdende indlejrede mikrokrystaller, kendt som korn, af strålingsfølsomt sølvhalogenid. Under billedvis eksponering kan der frembringes et latent billedcenter, der gør det muligt selektivt at fremkalde et helt korn ved absorption af kun små kvanter stråling, og det er denne evne, der bibringer sølvhalogenidfotografering eksceptionelle hastighedsevner sammenlignet med mange alternative billeddannende fremgangsmåder.

10

Sensibiliteten af sølvhalogenidemulsioner er blevet forbedret ved hjælp af vedholdende undersøgelser i mere end et århundrede. Forskellige kemiske sensibiliseringer, f.eks. ædelmetal- (f.eks. guld-), mellemchalcogen (f.eks. svovl- og/eller selen-) og reduktionssensibiliseringer, er blevet udviklede, som enkeltvis og i kombination er i stand til at forbedre sensibiliteten af sølvhalogenidemulsioner. Når den kemiske sensibilisering strækkes ud over de optimale niveauer, ledsages relativt små forøgelse i hastighed af stærke tab i billedskarphed (maksimal tæthed minus minimal tæthed) som et resultat af markante forøgelse i sløring (minimal tæthed). Optimal kemisk sensibilisering er den bedste balance mellem hastighed, billedskarphed og minimal tæthed for en specifik fotografisk anvendelse.

20

25

30

Almindeligvis strækkes sensibiliteten af sølvhalogenidemulsionerne kun ubetydeligt ud over deres spektralregion af iboende sensibilitet ved kemisk sensibilisering. Sensibiliteten af sølvhalogenidemulsioner kan strækkes over hele det synlige spektrum og ud over dette ved at anvende spektralsensibilisatorer, typisk methinfarvestoffer.

35

0

Emulsionssensibiliteten ud over den iboende sensibilitetsregion forøges, efterhånden som koncentrationen af spektralsensibilisator stiger til et optimalt punkt og aftager almindeligvis hurtigt derefter. (Se Mees,
5 Theory of the Photographic Process, Macmillan, 1942, side 1067-1069).

10

Inden for de størrelsesområder for sølvhalogenidkorn, som man normalt støder på i fotografiske materialer, stiger den maksimale hastighed, der opnås ved optimal sensibilisering, lineært med stigende kornstørrelse. Antallet af absorberede kvanter, der er nødvendige, for at et korn kan fremkaldes, er praktisk taget uafhængigt af kornstørrelsen, men den tæthed, som et givet antal korn vil frembringe ved fremkaldelse, står i direkte relation
15 til deres størrelse. Hvis formålet er at frembringe en maksimal tæthed på f.eks. 2, kræves færre korn med en diameter på $0,4 \mu\text{m}$ sammenlignet med $0,2 \mu\text{m}$ i gennemsnitlig diameter til frembringelse af denne tæthed. Mindre stråling kræves, for at færre korn kan fremkaldes.

20

Da den tæthed, der er frembragt med større korn, er koncentreret ved færre centre, er der uheldigvis større punkt-til-punkt svingninger i tætheden. Iagttagersens opfattelse af punkt-til-punkt svingninger i tæthed betegnes "kornethed". Den objektive måling af punkt-til-punkt
25 svingninger i tæthed betegnes "kornfinhed". Skønt de

30

kvantitative målinger af kornfinhed har antaget forskellige former, måles kornfinheden mest almindeligt som rms-kornfinhed (standardafvigelse) som defineres som standardafvigelse af tætheden inde i en mikrobetragningsåbning (f.eks. 24 til $48 \mu\text{m}$). Når den maksimale tilladte kornfinhed (også alment betegnet som korn, men må ikke forveksles med sølvhalogenidkorn) for et specifikt emulsionslag én gang er identificeret, er den maksimale hastighed, som kan realiseres for dette emulsionslag, også effektivt begrænset.

35

Af det foregående vil det ses, at intensive undersøgelser i årenes løb inden for det fotografiske område sjældent har været rettet imod opnåelse af maksimal foto-

0 grafisk hastighed i absolut betydning, men snarere har
været rettet imod opnåelse af maksimal hastighed ved
optimal sensibilisering under opfyldelse af praktisk korn-
finhed eller kornkriterier. Virkelige forbedringer i sølv-
5 halogenidemulsionssensibilitet gør det muligt at forøge
hastigheden uden at forøge kornfinheden, at kornfin-
heden formindskes uden faldende hastighed, eller at både
hastigheden og kornfinheden samtidigt forbedres. En sådan
forbedring i sensibiliteten betegnes almindeligvis
10 og kortfattet inden for området som forbedring af forholdet
mellem hastighed og kornfinhed af en emulsion.

I fig. 1 er vist en skematisk afbildning af hastighed
imod kornfinhed for fem sølvhalogenidemulsioner 1, 2, 3,
4 og 5 af samme sammensætning, men forskellige i korn-
15 størrelse, de er sensibiliserede på samme måde, er iden-
tisk overtrukket og identisk behandlet. Medens de indi-
viduelle emulsioner er forskellige i maksimal hastighed og
kornfinhed, er der et forudsigeligt, lineært forhold mellem
emulsionerne som angivet ved hjælp af linie A, der angiver
20 forholdet mellem hastighed og kornfinhed. Alle emulsioner, som
kan forenes langs med linien A, udviser det samme forhold
mellem hastighed og kornfinhed. Emulsioner, som udviser vir-
kelige forbedringer i sensibilitet, ligger oven over linie
A, der angiver hastighed/kornfinhed. Emulsioner 6 og 7,
25 som ligger på den fælles linie B for hastighed/kornfinhed,
er f.eks. overlegne i deres forhold mellem hastighed og
kornfinhed i forhold til en hvilken som helst af emulsionerne 1
til 5. Emulsion 6 udviser en større hastighed end emulsion 1,
men ingen større kornfinhed. Emulsion 6 udviser samme hastig-
30 hed som emulsion 2, men ved en meget lavere kornfinhed. Emul-
sion 7 har større hastighed end emulsion 2, men er af en
lavere kornfinhed end emulsion 3, som har lavere hastighed
end emulsion 7. Emulsion 8, som falder under linie A for
hastighed/kornfinhed, udviser det ringeste forhold mellem ha-
35 stighed og kornfinhed, der er vist i fig. 1. Selv om emul-
sion 8 udviser den største fotografiske hastighed af alle
emulsionerne, er dens hastighed kun realiseret ved en

0 ikke-hensigtsmæssig forøgelse i kornfinhed.

Betydningen af forholdet mellem hastighed og kornfinhed inden for det fotografiske område har medført omfattende bestræbelser på at kvantificere og generalisere
5 bestemmelserne af hastighed og kornfinhed. Det er almindeligvis let at foretage en præcis sammenligning af forholdet mellem hastighed og kornfinhed af en emulsionsgruppe, der er forskellig ved en enkelt egenskab, såsom sølvhalogenidkornstørrelse. Forholdet mellem hastighed og kornfinhed
10 i fotografiske materialer, som frembringer ens karakteristiske kurver, sammenlignes ofte. Almene kvantitative sammenligninger mellem hastighed og kornfinhed af fotografiske materialer er imidlertid ikke opnået, idet sammenligninger mellem hastighed og kornfinhed bliver stadigt mere
15 vilkårlige, efterhånden som andre fotografiske egenskaber er forskellige. Sammenligninger mellem hastighed og kornfinhed af fotografiske materialer, som frembringer sølvbilleder (f.eks. sort/hvide fotografiske materialer) med de materialer, der frembringer farvebilleder (f.eks.
20 fotografiske farve- og chromogenmaterialer) medfører desuden adskillige andre overvejelser end sølvhalogenidkornsensibiliteterne, idet arten og oprindelsen af de materialer, der frembringer tæthed og derfor er skyld i kornfinhed, er meget forskellig. Til udarbejdelse af målinger af kornfinhed i sølv- og farvebilleder henvises
25 til "Understanding Graininess and Granularity", Kodak Publication No. F-20, Revised 11-79 (tilgængelig fra Eastman Kodak Company, Rochester, New York 14650); Zwick, "Quantitative Studies of Factors Affecting Granularity",
30 Photographic Science and Engineering, bind 9, nr. 3, maj-juni 1965; Ericson and Marchant, "RMS Granularity of Monodisperse Photographic Emulsions", Photographic Science and Engineering, bind 16, nr. 4, juli-august 1972, side 253-257, og Trabka, "A Random-Sphere Model for Dye
35 clouds", Photographic Science and Engineering, bind 21, nr. 4, juli-august 1977, side 183-192.

0

Andre sølvhalogenidemulsioner end sølvbromidiodider finder begrænset anvendelse i fotografiske materialer med fotografisk hastighed. En sølvbromidiodidemulsion med fremragende sølvbilleddannende (sort/hvid) egenskaber, hvad angår hastighed-kornfinhed, er beskrevet i US-PS nr. 3.320.069, som beskriver gelatine-sølvbromidiodidemulsioner, hvori iodidet fortrinsvis udgør fra 1 til 10 molprocent af haloøenidet. Medmindre andet er angivet, er alle henvisninger til halogenidprocenter baseret på det sølv, der er til stede i den tilsvarende emulsion, korn eller kornregion. Et korn, der består af sølvbromidiodid indeholdende 40 molprocent iodid indeholder også 60 molprocent bromid. Emulsionen er sensibiliseret med en svovl-, selen- eller tellursensibilisator. Når emulsionen overtrækkes på et underlag i en overtrukket sølvængde på mellem 3,2 og 32 g pr. m² og eksponeres på et sensitometer med intensitetsskala og behandles i 5 minutter i "Kodak Developer DK-50"®, en N-methyl-p-aminophenol-sulfat-hydroquinon-fremkalder, ved 20°C, har den en logaritmisk hastighed på 280-400 og en rest, der fremkommer ved at trække dens værdi for kornethed fra den logaritmiske hastighed, på mellem 180 og 220. Guld anvendes fortrinsvis i kombination med svovlgruppesensibilisatoren, og thiocyanat kan være til stede under sølvhalogenidudfældningen eller kan om ønsket sættes til sølvhalogenidet på et hvilket som helst tidspunkt før vaskning. Anvendelser af thiocyanat under sølvhalogenidudfældning og -sensibilisering er beskrevet i US-PS nr. 2.221.805, US-PS nr. 2.222.264 og US-PS nr. 2.642.361. De i US-PS nr. 3.320.069 beskrevne emulsioner tilvejebringer også fremragende hastigheds-kornfinhedsegenskaber i farvefotografering, selv om kvantitative værdier for farvebilledkornfinhed ikke tilvejebringes.

I få tilfælde er de højest opnåelige fotografiske hastigheder blevet undersøgt ved højere niveauer for kornfinhed end de sædvanligvis anvendte. Farnell, "The Relationship Between Speed and Grain Size", The Journal of Photographic

35

0

Science, bind 17, 1969, side 116-125, angiver blå-hastigheds-undersøgelser af sølvbromid- og-bromidiodidemulsjoner i fraværelse af spektralsensibilisering. Forfatteren havde iagttaget, at man med kornstørrelser større end ca.

5 0,5 μm^2 i projiceret areal, 0,8 μm i diameter, ikke kunne opnå yderligere forøgelse i hastighed med voksende kornstørrelse. Dette var ikke uventet ud fra den antagelse, at antallet af absorberede kvanter, der er nødvendige til fremkaldelighed, er afhængigt af kornstørrelsen. Faktiske
10 nedgange i hastighed som en funktion af voksende kornstørrelse er beskrevet. Farnell tilskriver nedgangen i sensibilitet af store korn deres store størrelse i forhold til den begrænsede gennemsnitsdiffusionsafstand af fotofrembragte elektroner, som er nødvendige til at
15 frembringe latente billedcentre. Flere lyskvanter skal absorberes af et stort korn end et lille for at danne et fremkaldeligt latent billedcenter.

Tani, "Factors Influencing Photographic Sensitivity", J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Japan, bind 43, nr. 6,
20 1980, side 335-346, er enig med Farnell og udvider diskussionen om formindsket sensibilitet af større sølvhalogenidkorn til yderligere årsager, der kan tilskrives nærværelsen af spektralsensibiliserende farvestoffer. Tani angiver, at sensibiliteten af en spektralsensibiliseret emulsion desuden
25 påvirkes af (1) det relative kvanteudbytte af spektralsensibilisering (2) farvestofdesensibilisering og (3) lysabsorption af farvestoffer. Tani understreger, at det relative kvanteudbytte af spektralsensibilisering er blevet iagttaget som værende næsten 1 og derfor mest
30 sandsynligt ikke kan forbedres i praksis. Tani angiver, at lysabsorption af korn dækket af farvestofmolekyler er proportional med kornvolumenet ved eksponering med blåt lys og med kornoverfladearealet, når kornet eksponeres med minus-blåt lys. Således er størrelsen af forøgelsen i
35 minus-blå-sensibilitet almindeligvis mindre end forøgelsen i blåsensibilitet, når størrelsen af emulsionskorn forøges. Forsøg på at forøge lysabsorption ved kun at forøge farve-

0

overtræksmængden resulterer ikke nødvendigvis i forøget sensibilitet, fordi farvestofdesensibiliseringen stiger, efterhånden som mængden af farvestof stiger. Desensibilisering tilskrives formindsket latent billeddannelse
5 snarere end formindsket fotofrembringelse af elektroner. Tani foreslår mulige forbedringer i forholdet mellem hastighed og kornfinhed i større sølvhalogenidkorn ved at fremstille kerne-skal-emulsioner til undgåelse af desensibilisering. Intern stimulering af sølvhalogenid-
10 korn for at tillade anvendelsen af i andre henseender desensibiliserende farvestofmængder er beskrevet i US-PS nr. 3.979.213.

b. Skarphed

15 Medens kornfinhed, på grund af dens forhold til hastighed, ofte er et brændpunkt for diskussion med hensyn til billedkvalitet, kan man gå i kast med billedskarpheden uafhængigt heraf. Nogle faktorer, som påvirker billedskarpheden, såsom lateral spredning af billeddannende materialer under
20 behandling (undertiden betegnet "billedsmøring"), har mere at gøre med billeddannelses- og behandlingsmaterialer end sølvhalogenidkornene. På grund af deres lysspredningsegenskaber påvirker selve sølvhalogenidkornene på den anden side primært skarpheden under billedvis eksponering. Det er kendt
25 inden for det her omhandlede område, at sølvhalogenidkorn med diametre i området fra 0,2 til 0,6 μm udviser maksimal spredning af synligt lys.

Tab af billedskarphed som et resultat af lysspredning stiger almindeligvis med stigende tykkelse af et sølvhalogenidemulsionslag. Grunden hertil kan ses ved henvisning
30 til fig. 2. Hvis en lysfoton 1 afbøjes af et sølvhalogenidkorn ved et punkt 2 med en vinkel θ målt som en afvigelse fra dens oprindelige bane og derefter absorberes af et andet sølvhalogenidkorn ved et punkt 3 efter gennemløb af en
35 tykkelse t^1 , forskydes den fotografiske optagelse af fotonen lateralt med en afstand x . Hvis fotonen i stedet for

0 at blive absorberet inden for en tykkelse t^1 , gennemløber
endnu en lige så stor tykkelse t^2 og absorberes ved et punkt 4,
forskydes fotonens fotografiske optagelse lateralt med to
gange afstanden x . Det er derfor indlysende, at jo større
5 tykkelsesforskydningen af sølvhalogenidkornene i et
fotografisk materiale er, jo større er risikoen for
forringelse af billedskarphe den på grund af lysspredning.
Selv om fig. 2 illustrerer princippet i en meget enkel
situation, vil det forstås, at en foton i praksis typisk
10 reflekteres fra adskillige korn, inden den faktisk
absorberes, og statistiske metoder er nødvendige for
at forudsige dens sandsynlige slutabsorptionspunkt.

I fotografiske flerfarvematerialer indeholdende tre el-
ler flere over hverandre anbragte sølvhalogenidemulsionslag kan
15 der konstateres en forøget risiko for forringelse af bil-
ledskarphe den, idet sølvhalogenidkornene er fordelt over
mindst tre lagtykkelser. I nogle anvendelser forøges
tykkelsesforskydningen af sølvhalogenidkornene yderligere
ved tilstedeværelsen af yderligere materialer, som enten
20 (1) forøger tykkelsen af selve emulsionslagene, som f.eks.
hvor farvebilledtilvejebringende materialer er inkorporeret
porere i emulsionslagene, eller (2) danner yderligere lag,
som adskiller sølvhalogenidemulsionslagene, hvorved deres
tykkelsesforskydning forøges, f.eks. hvor separate
25 fjernelses- og farvebilledtilvejebringende materiale-
lag adskiller tilstødende emulsionslag. Desuden er der i
fotografiske flerfarvematerialer mindst tre over hverandre anbragte
enhedslag, der hver især indeholder mindst et sølvhaloge-
nidemulsionslag. Således er der en væsentlig lejlighed
30 til tab i billedskarphe den, som kan tilskrives spredning.
På grund af den kumulative spredning af over hverandre anbragte sølv-
halogenidemulsionslag, kan de emulsionslag, der er fjernet
længere fra eksponeringsstrålingskilden, udvise meget
signifikante forringelser i skarphed.

35 US-PS nr. 3.402.046 beskriver opnåelse af klare,
skarpe billeder i et grønfølsomt emulsionslag i et
fotografisk flerfarvemateriale. Det grønfølsomme emulsionslag

0 ligger nedenunder et blå-følsomt emulsionslag, og dette forhold er skyld i et tab i skarphed, der kan tilskrives det grønfølsomme emulsionslag. I US-PS nr. 3.402.046 beskrives nedsættelse af lysspredning ved anvendelse
5 af sølvhalogenidkorn i det overliggende blå-følsomme emulsionslag, hvilke korn er mindst $0,7\text{ }\mu\text{m}$, fortrinsvis $0,7$ til $1,5\text{ }\mu\text{m}$, i gennemsnitlig diameter, hvilket er i overensstemmelse med den ovenfor nævnte $0,6\text{ }\mu\text{m}$ diameter.

10 c. Blå- og minus-blå-hastighedsforskel

Sølvbromid- og sølvbromididiodidemulsioner er i besiddelse af tilstrækkelig naturlig sensibilitet for den blå del af spektret til optagelse af blå stråling uden blå spektralsensibilisering. Når disse emulsioner anvendes
15 til optagelse af grønne og/eller røde (minus blå) lys-eksponeringer, spektralsensibiliseres de tilsvarende. I sort/hvid og monochromatisk (f.eks. chromogen) foto-grafering er den resulterende orthochromatiske eller pan-chromatiske sensibilitet fordelagtig.

20 Inden for flerfarvefotografering er den naturlige sensibilitet af sølvbromid og sølvbromididiodid i emulsionerne beregnet til optagelse af blåt lys fordelagtig. Når disse sølvhalogenider anvendes i emulsionslag, der er beregnet til at optage eksponeringer i den grønne eller røde del
25 af spektret, er den naturlige blå sensibilitet imidlertid en ulempe, idet reaktion over for både blåt og grønt lys eller over for både blåt og rødt lys i emulsionslagene vil forvrænge farven af det flerfarvebillede, der søges reproduceret.

30 Ved fremstillingen af fotografiske flerfarvematerialer med sølvbromid- eller sølvbromididiodidemulsioner kan farveforvrængningen analyseres som to forskellige anliggender. Det første anliggende er forskellen mellem den blå hastighed af emulsionslaget til optagelse af grønt eller rødt og
35 dets grønne eller røde hastighed. Det andet anliggende er forskellen mellem den blå hastighed af hvert emulsionslag til optagelse af blåt og den blå hastighed af det til-

0

svarende emulsionslag til optagelse af grønt eller rødt. Ved fremstillingen af et fotografisk flerfarvemateriale, der er beregnet til nøjagtig optagelse af farvebilleder under eksponering i dagslys (f.eks. 5500°K), er formålet
5 almindeligvis at opnå en forskel af en omtrentlig størrelsesorden mellem den blå hastighed af hvert emulsionslag til optagelse af blå og den blå hastighed af det tilsvarende emulsionslag til optagelse af grønt eller rødt. Inden for området har man erkendt, at sådanne tilsigtede forskelle
10 i hastighed ikke realiseres ved anvendelse af sølvbromid- eller sølvbromidiodidemulsjoner, medmindre disse anvendes i kombination med en eller flere metoder, der er kendte til at forbedre farveforvrængninger. Selv da er forskelle i hastigheden af fuld størrelsesorden ikke altid blevet
15 opnået i produktet. Når sådanne tilsigtede forskelle i hastighed er realiseret, vil en yderligere forøgelse i af forskellen mellem blå- og minus-blå-hastigheder imidlertid resultere i en yderligere nedsættelse af optagelsen af blå eksponeringer i lag, der er beregnet til at optage
20 minus-blå-eksponeringer.

Langt den mest almindelige fremgangsmåde til nedsættelse af eksponering af røde og grønne spektralsensibiliserede sølvbromid- og sølvbromidiodidemulsionslag med blå lys, hvorved deres blåhastighed effektivt ned-
25 sættes, er at anbringe disse emulsionslag bag ved et gulfilterlag (blå absorberende). Både gulfilterfarvestoffer og gult kolloidt sølv anvendes alment til dette formål. I et almindeligt flerfarvelagformat er alle emulsionslagene sølvbromid eller -bromidiodid. De emulsionslag, der er
30 beregnet til at optage grønne og røde eksponeringer, er anbragt bag ved et gulfilter, hvorimod det eller de emulsionslag, der er beregnet til at optage blå lys, er anbragt foran filterlaget.

Dette arrangement har et antal ulemper, der er erkendte
35 inden for området. Medens eksponering med blå lys af emulsionslag til optagelse af grønt og rødt er nedsat til acceptable niveauer,

0 giver anvendelsen af et gulfilter et mindre ideelt lag-
arrangement. De grønne og røde emulsionslag modtager
lys, der allerede er passeret gennem både det/de blå
emulsionslag og gulfiltret. Dette lys er blevet spredt
5 i en vis udstrækning, og billedskarpheden kan derfor
forringes. Da emulsionen til optagelse af blå frembringer
langt den mindst visuelt betydningsfulde optagelse, bi-
drager dens foretrukne placering nærmest kilden for
eksponeringsstråling ikke til billedskarphed i samme grad,
10 som tilfældet ville være ved en lignende placering af det
røde eller grønne emulsionslag. Desuden er gulfiltret i
sig selv mangelfuldt og absorberer faktisk i lille ud-
strækning i den grønne del af spektret, hvilket resulterer
i et tab i grønhastighed. Gulfiltermaterialet, især
15 hvor det er gult kolloidt sølv, forøger materialeomkostninger
og fremskynder nødvendig erstatning af fotografiske op-
løsninger, såsom blege- og blege-fikser-opløsninger.

En yderligere ulempe, der er forbundet med at
adskille det/de blå emulsionslag i et fotografisk
20 materiale fra de røde og grønne emulsionslag ved indskyd-
ning af et gulfilter, er, at hastigheden af det blå emul-
sionslag nedsættes. Årsagen hertil er, at gulfilterlaget
absorberer blå lys, der passerer gennem det/de blå emul-
sionslag, og som ellers kunne blive reflekteret til for-
25 øgelse af eksponering. En fremgangsmåde til forøgelse af
hastigheden er at flytte gulfilterlaget således, at det
ikke ligger umiddelbart under den blå emulsion. Dette er
beskrevet i GB-PS nr. 1.560.963. I dette patentskrift ind-
rømmes det imidlertid, at forøgelsen af blåhastigheden
30 kun opnås på bekostning af forringet farvereproduktion
i de grøn- og rødsensibiliserede emulsionslag, der ligger
over gulfilterlaget.

Et antal fremgangsmåder har været foreslået til
udelukkelse af gulfiltre, men hver især er forbundet med
35 ulemper. US-PS nr. 2.344.084 beskriver anbringelse af et
grønt eller rødt spektralsensibiliseret sølvchlorid- eller
-chloridbromidlag nærmest strålingskilden for eksponering,

0 idet disse sølvhalogenider kun udviser ubetydelig naturlig
blåsensibilitet. Da sølvbromid er i besiddelse af høj na-
turlig blåsensibilitet, danner det ikke emulsionslaget
nærmest strålingskilden for eksponering, men danner
5 et underliggende emulsionslag, der er beregnet til at
optage blå lys.

US-PS nr. 2.388.859 og nr. 2.456.954 beskriver,
hvorledes man undgår forurening med blå lys af emulsions-
lagene til optagelse af grønt og rødt ved at gøre disse lag
10 50. hhv. 10 gange langsommere end emulsionslaget til opta-
gelse af blå lys. Emulsionslagene overtrækkes med et
gulfilter for at opnå, at sensibiliteterne af emulsions-
lagene til optagelse af blå, grønt og rødt svarer til
det blå, grønne og røde lys, og for at forøge forskellen
15 i blå- og minus-blå-hastighederne af emulsionslagene
til optagelse af minus-blå.

Denne fremgangsmåde tillader, at emulsionslagene over-
trækkes i en hvilket som helst ønsket lagrækkefølgearrangement, men
bibeholder ulemper ved at anvende et gulfilter foruden yder-
20 ligere ulemper. For at opnå forskelle i sensibiliteten
i emulsionslagene til optagelse af blå og minus-blå
uden at gøre brug af den i US-PS nr. 2.388.859 og nr.
2.456.954 angivne anvendelse af et gulfilterlag anvendes
meget større sølvbromid- eller-bromidiodidkorn i emul-
25 sionslaget til optagelse af blå lys. Forsøg på at opnå
de ønskede sensibilitetsforskelle, hvor man alene sætter sin
lid til forskelle i kornstørrelse, medfører, at blåemulsions-
lagene bliver for stærkt kornede, og/eller at kornstørrelsen
af emulsionslagene til optagelse af minus-blå bliver
30 for lille og derfor af relativ lav hastighed. For at
mildne denne vanskelighed er det kendt at forøge mængdefor-
holdet af iodid i kornene i emulsionslaget til optagelse
af blå, hvorved dets blåsensibilitet forøges uden at
forøge kornstørrelsen. Hvis emulsionslagene til optagelse
35 af minus-blå skal udvise mere end meget moderate foto-
grafiske hastigheder, er opnåelse af emulsionslag til
optagelse af blå af mindst 10 gange større hastighed dog

0 ikke mulig inden for normalt acceptable kornniveauer, selv med forøget iodid i emulsionslaget til optagelse af blå.

Skønt gulfiltre anvendes til at formindske det blå lys, der rammer underliggende emulsionslag, eliminerer de på ingen måde transmissionen af blå lys. Selv når 5 gulfiltre anvendes, kan yderligere fordele således opnås ved yderligere forskelle i blå- og minus-blå-sensibiliteterne af sølvbromid- og -bromidiodidemulsionslagene, der er beregnet til optagelse i minus-blå-delen af spektret.

10 Selv om sølvchlorid- og -chloridbromidemulsjoner kan anvendes som lag til optagelse af minus-blå i fotografiske flerfarvematerialer uden gulfilterbeskyttelse, som beskrevet i ovennævnte US-PS nr. 2.344.084, må det forstås, at disse emulsjoner også absorberer blå stråling, omend i 15 formindsket mængde. Der er anvendelser, hvori endog små absorptioner i den blå del af spektret (ofte betegnet "haleabsorption") af disse sølvchloridholdige emulsjoner kan være ufordelagtige. Hvis det f.eks. ved fotografiske hastigheder ønskes billedvis at eksponere et fotografisk 20 materiale med et sølvchloridemulsionslag med stråling uden for den blå del af spektret (f.eks. grøn, rød eller infrarød) og derefter at behandle det fotografiske materiale i nærværelse af blå lys, kan emulsionslagene udvise tilstrækkelig naturlig blåsensibilitet til forøgelse 25 i baggrundstæthed eller sløring som et resultat af belysning af arbejdsområdet. Selv om blåsensibiliteten af den chloridholdige emulsion kun er en lille del af dens sensibilitet for den under billedvis eksponering anvendte stråling, er varigheden af eksponering med behandlingslys 30 meget, meget længere. Derfor kan endog sølvchlorid- og -chloridbromidemulsjoner få gavn af nedsættelse af deres blåsensibilitet i relation til deres sensibilitet i et andet spektralområde.

d. Tavleformede sølvhalogenidkorn

Mange forskellige regulære og irregulære kornformer er blevet iagttaget i fotografiske sølvhalogenidemulsjoner. Regulære korn er ofte kubiske eller oktaedriske. Kornkanter kan udvise runding på grund af modningsvirkninger, og i nærværelse af stærke modningsmidler, såsom ammoniak, kan kornene endog være sfæriske eller være til stede som tykke plader, som er næsten sfæriske, som f.eks. beskrevet i US-PS nr. 3.894.871 og af Zelikman and Levi, Making and Coating Photographic Emulsions, Focal Press, 1964, side 221-223. Stave og tavleformede korn i forskellige mængdeforhold er ofte blevet iagttaget blandet ind i mange andre kornformer, især hvor pAg (den negative logaritme til sølvionkoncentration) af emulsionerne har været forskellig under udfældning, som det f.eks. sker i enkeltstråleudfældninger.

Tavleformede sølvbromidkorn er blevet grundigt undersøgt, ofte i makrostørrelser uden nogen fotografisk anvendelighed. Tavleformede korn defineres i den foreliggende tekst som korn, der har to parallelle eller praktisk taget parallelle krystaloverflader, hvoraf hver især er væsentlig større end den hvilken som helst anden enkelt krystaloverflade af kornet. Sideforholdet, dvs. forholdet mellem diameter og tykkelse, af de tavleformede korn er væsentligt større end 1:1. Sølvbromidemulsjoner med tavleformede korn med stort sideforhold er beskrevet af de Cugnac and Chateau i "Evolution of the Morphology of Silver Bromide Crystals During Physical Ripening", Science et Industries Photographiques, bind 33, nr. 2 (1962), side 121-125.

Fra 1937 til 1950'erne solgte Eastman Kodak Company et "Duplitized"® røntgenfotograferingsfilmprodukt under navnet "No-Screen X-Ray Code 5133". Produktet indeholdt som overtræk på modsatte hovedoverflader af et filmunderlag svovlsensibiliserede sølvbromidemulsjoner. Da emulsionerne var beregnet til at blive eksponeret med røntgenstråling, var de ikke spektralsensibiliserede. De tavleformede korn havde et gennemsnitligt sideforhold i området fra ca. 5 til

7:1. De tavleformede korn bidrog med mere end 50% af det projicerede areal, medens ikke-tavleformede korn bidrog med mere end 25% af det projicerede areal. Efter at disse emulsioner var reproduceret flere gange, havde emulsionen med
5 det højeste gennemsnitlige sideforhold, valgt blandt flere gentagne fremstillinger, en gennemsnitlig diameter af det tavleformede korn på $2,5 \mu\text{m}$, en gennemsnitlig tykkelse af det tavleformede korn på $0,36 \mu\text{m}$ og et gennemsnitligt sideforhold på 7:1. I andre gentagne fremstillinger indeholder
10 emulsionerne tavleformede korn af større tykkelse og mindre diameter, som har et lavere gennemsnitligt sideforhold.

Selv om sølvbromidiodidemulsioner med tavleformede korn er kendte inden for området, er der ingen, der udviser et højt gennemsnitligt sideforhold. En diskussion af tavle-
15 formede sølvbromidiodidkorn fremgår af Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966, side 66-72, og Trivelli and Smith, "The Effect of Silver Iodide Upon the Structure of Bromo-Iodide Precipitation Series", The Photographic Journal, bind LXXX, juli 1940, side 285-288. Trivelli
20 og Smith har iagttaget en udtalt nedsættelse i både kornstørrelse og sideforhold med indføring af iodid. Gutoff, "Nucleation and Growth Rates During the Precipitation of Silver Halide Photographic Emulsions", Photographic Sciences and Engineering, bind 14, nr. 4, juli-august 1970, side
25 248-257, beskriver fremstilling af sølvbromid- og sølvbromidiodidemulsioner af den type, der er fremstillet ved enkeltstråleudfældninger under anvendelse af et kontinuerligt udfældningsapparat.

Metoder er for nyligt blevet offentliggjort til frem-
30 stilling af emulsioner, hvori størstedelen af sølvhalogenidet er til stede i form af tavleformede korn. US-PS nr. 4.063.951 beskriver fremstilling af sølvhalogenidkrystaller af tavleformet konstitution afgrænset af {100} kubiske overflader og med et sideforhold (baseret på kantlængden) på fra 1,5
35 til 7:1. De tavleformede korn udviser de kvadratiske og rektangulære hovedoverfladeegenskaber som {100} krystalover-

flader har. I US-PS nr. 4.067.739 beskrives fremstilling af sølvhalogenidemulsjoner, hvori de fleste krystaller er af oktaedrisk tvillingkrystaltype, ved at danne podekrystaller, idet podekrystallerne forøges i størrelse ved Ostwald-mod-

5 ning, og kornvæksten gøres fuldstændig uden renukleering eller Ostwald-modning, medens pBr (den negative logaritme til bromidionkoncentration) kontrolleres. US-PS nr. 4.150.994, nr. 4.184.877 og nr. 4.184.878, GB-PS nr. 1.570.581 og DE-OS nr. 2.905.655 og nr. 2.921.077 beskriver

10 dannelsen af sølvhalogenidkorn af flad, oktaedrisk tvillingkonfiguration ved at anvende podekrystaller, som er mindst 90 molprocent iodid. Flere af de ovenfor nævnte publikationer angiver forøget dækkeevne for emulsionerne og angiver, at de er anvendelige i fotografiske film, både

15 sort/hvid og farve. US-PS nr. 4.063.951 angiver specifikt en øvre grænse for sideforhold på 7:1, men fra det meget lave sideforhold opnået ved eksemplet (2:1), forekommer sideforholdet på 7:1 urealistisk højt. Det er klart ud fra en gentagelse af eksemplerne og ved betragtning af de of-

20 fentliggjorte mikrofotografier, at de opnåede sideforhold i de ovennævnte publikationer også er mindre end 7:1. JP-PS (Kokai) nr. 142.329, offentliggjort den 6. november 1980, angår det samme som US-PS nr. 4.150.994, men er ikke begrænset til anvendelsen af sølviodid som podekornene.

25 Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes et fotografisk materiale med mindst et sølvhalogenidemulsionslag bestående af tavleformede sølvhalogenidkorn og et dispergeringsmedium anbragt på et underlag, hvilket materiale er ejendommeligt ved, at kemisk sensibiliserede og spektralsen-

30 sibiliserede tavleformede sølvhalogenidkorn med en tykkelse på mindre end $0,5 \mu\text{m}$ og en diameter på mindst $0,6 \mu\text{m}$ og med et gennemsnitligt sideforhold, som er større end 8:1, hvilket sideforhold er defineret som forholdet mellem diameteren af et korn og tykkelsen deraf, bidrager med mindst 50% af det

35 samlede projicerede areal af sølvhalogenidkornene, idet diameteren af et korn er defineret som diameteren af en

cirkel med et areal, som er lig med det projicerede areal af kornet.

- Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes signifikante forbedringer i forhold til den kendte teknik.
- 5 Skarphed af fotografiske billeder kan forbedres ved at anvende de her omhandlede fotografiske materialer, især sådanne med emulsionslag, hvori kornene har store gennemsnitlige korndiametre. Skarphedsfordelene kan forøges ved at forøge beskyttelsen af de tavleformede korn-
- 10 emulsionslag mod spredt stråling, herunder både stråling modtaget ved direkte eksponering og ved refleksion, f.eks. ved anvendelse af antilysreflekslag med enten transparente eller reflekterende underlag. Når de her omhandlede emulsioner er spektralsensibiliserede uden for den del
- 15 af spektret, for hvilken de er i besiddelse af naturlig sensibilitet, udviser de en stor forskel i deres sensibilitet i det område af spektret, for hvilket de er i besiddelse af naturligsensibilitet i sammenligning med det område af spektret, hvortil de er spektralsensibiliserede.
- 20 Minus-blå-sensibiliserede sølvbromid- og sølvbromidiodid-emulsioner, der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, er meget mindre følsomme over for blå lys end over for minus-blåt lys og behøver ikke filterbeskyttelse til tilvejebringelse af acceptable minus-blå-eksponerings-
- 25 optagelser, når de eksponeres med neutralt lys, f.eks. dagslys ved 5500°K . De her omhandlede emulsioner, især sølvbromid- og sølvbromidiodidemulsionerne, udviser forbedrede forhold mellem hastighed og kornfinhed sammenlignet med tidligere kendte emulsioner med tavleformede korn og sam-
- 30 menlignet med de bedste forhold mellem hastighed og kornfinhed, der hidtil er opnået med sølvhalogenidemulsioner af lignende halogenidindhold i almindelighed. Meget store forøgelse i blåhastigheden af de her omhandlede sølvbromid- og sølvbromidiodidemulsioner er blevet iagttaget
- 35 i sammenligning med deres naturlige blåhastighed, når der anvendes blåspektralsensibilisatorer.

De her omhandlede emulsioner er også anvendelige i røntgenfotografiske materialer overtrukket på begge hovedoverflader af et strålingstransmitterende underlag til kontrol af primær fokus. Sammenligninger mellem røntgenfotografiske materialer, der indeholder de her omhandlede emulsioner, og lignende røntgenfotografiske materialer, der indeholder konventionelle emulsioner, viser, at formindsket primær fokus kan tilskrives de her omhandlede emulsioner. Alternativt kan sammenlignelige niveauer for primær fokus opnås med de her omhandlede emulsioner med formindsket sølvovertræksmængder.

Fotografiske materialer ifølge den foreliggende opfindelse i form af billedoverførende filmenheder er i stand til at opnå et højere forhold mellem fotografisk hastighed og sølvmængde (dvs. sølvhalogenid overtrukket pr. arealenhed), hurtigere adgang til et synligt overført billede og højere kontrast af overførte billeder med mindre fremkaldelsestid.

På tegningen viser
fig. 1, 5 og 6 afbildninger af hastighed imod kornfinhed,
fig. 2 og 4 skematisk diagrammer, der angår spredning,
og
fig. 3 et mikrofotografi af en tavleformet kornemulsion med højt sideforhold anvendt i de her omhandlede fotografiske materialer.

Emulsioner indeholdende tavleformede korn og deres fremstilling

Som anvendt for sølvhalogenidemulsioner anvendt i de her omhandlede fotografiske materialer defineres udtrykket "højt sideforhold" i den foreliggende tekst på den måde, at sølvhalogenidkorn med en tykkelse på mindre end $0,5 \mu\text{m}$ (i foretrukne udførelsesformer på mindre end $0,3 \mu\text{m}$) og en diameter på mindst $0,6 \mu\text{m}$ har et gennemsnitligt sideforhold, der er større end 8:1 og bidrager med mindst 50% af det samlede projicerede areal af sølvhalogenidkornene.

De foretrukne sølvhalogenidemulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold ifølge den foreliggende opfindelse er sådanne, hvori sølvhalogenidkornene med en tykkelse på mindre end $0,3 \mu\text{m}$ (optimalt mindre end $0,2 \mu\text{m}$) og en diameter på mindst $0,6 \mu\text{m}$ har et gennemsnitligt sideforhold på mindst 12:1 og optimalt mindst 20:1. I en foretrukken udførelsesform for opfindelsen bidrager disse sølvhalogenidkorn, der opfylder ovennævnte tykkelses- og diameterkriterier, med mindst 70% og optimalt med mindst 90% af det samlede projicerede areal af sølvhalogenidkornene.

Det erkendes, at jo tyndere de tavleformede korn, der bidrager med en given procentdel af det projicerede areal, er, jo højere er sideforholdet af emulsionen. De tavleformede korn har typisk en gennemsnitlig tykkelse på mindst $0,03 \mu\text{m}$, fortrinsvis på mindst $0,05 \mu\text{m}$, selv om endnu tyndere tavleformede korn i princippet kan anvendes, f.eks. så lavt som $0,01 \mu\text{m}$. Det erkendes, at de tykkere tavleformede korn mere hensigtsmæssigt anvendes til særlige specialiserede anvendelser. I billedoverføringsenheder er tavleformede korn med tykkelser på indtil $0,5 \mu\text{m}$ f.eks. anvendelige. Korntykkelser på indtil $0,5 \mu\text{m}$ omtales også nedenfor til optagelse af blå lys. Til opnåelse af høje sideforhold uden overdrevent forøgende kornstørrelser er det derfor imidlertid normalt hensigten, at de foretrukne tavleformede korn i de her omhandlede emulsioner har en gennemsnitlig tykkelse på mindre end $0,3 \mu\text{m}$.

De ovenfor beskrevne kornegenskaber af de her omhandlede sølvhalogenidemulsioner kan umiddelbart konstateres ved metoder, der er kendte for en fagmand. Som anvendt i den foreliggende tekst betyder udtrykket "sideforhold" forholdet mellem kornets diameter og dets tykkelse. "Diameteren" af kornet betyder igen diameteren af en cirkel med et areal, der er lig med det projicerede areal af kornet, således som dette ses i et mikrofotografi eller et elektronmikrofotografi af en emulsionsprøve. Ud fra skyggebelagte elektronmikrofotografier af emulsionsprøver er det muligt at bestemme tykkelsen og diameteren af hvert korn og at identificere

sådanne tavleformede korn, der har en tykkelse på mindre end $0,5 \mu\text{m}$, fortrinsvis $0,3 \mu\text{m}$, og en diameter på mindst $0,6 \mu\text{m}$. Ud fra dette kan sideforholdet af hvert tavleformet korn beregnes, og gennemsnittet af sideforholdene af alle de tavleformede korn i prøven, der imødekommer kriterierne for en tykkelse på mindre end $0,5 \mu\text{m}$, fortrinsvis $0,3 \mu\text{m}$, og for en diameter på mindst $0,6 \mu\text{m}$, kan beregnes til opnåelse af deres gennemsnitlige sideforhold. Ved denne definition er det gennemsnitlige sideforhold gennemsnittet af sideforholdene for de individuelle tavleformede korn. I praksis er det almindeligvis mere enkelt at opnå en gennemsnitlig tykkelse og en gennemsnitlig diameter af de tavleformede korn med en tykkelse på mindre end $0,5 \mu\text{m}$, fortrinsvis $0,3 \mu\text{m}$, og en diameter på mindst $0,6 \mu\text{m}$ og at beregne det gennemsnitlige sideforhold som forholdet mellem disse to gennemsnit. Hvadenten det beregnede gennemsnit af de individuelle sideforhold eller gennemsnittene af tykkelse og diameter anvendes til at bestemme det gennemsnitlige sideforhold, er de opnåede gennemsnitlige sideforhold, inden for målenøjagtigheden af de tilsigtede kornmålinger, ikke signifikant forskellige. De projicerede arealer af de tavleformede sølvhalogenidkorn, der imødekommer kriterierne for tykkelse og diameter, kan lægges sammen, de projicerede arealer af de resterende sølvhalogenidkorn i mikrofotografiet kan lægges sammen separat, og ud fra de to summer kan procentdelen af det samlede projicerede areal af sølvhalogenidkornene, der tilvejebringes af de tavleformede korn, der imødekommer kriterierne for tykkelse og diameter, beregnes.

I ovennævnte bestemmelser har man valgt en reference-tykkelse for tavleformede korn på mindre end $0,5 \mu\text{m}$ for at skelne de enestående tynde tavleformede korn ifølge opfindelsen fra tykkere tavleformede korn, som tilvejebringer ringere fotografiske egenskaber. En referencediameter for korn på $0,6 \mu\text{m}$ er valgt, fordi det ved lavere diametre ikke altid er muligt at skelne tavleformede og ikke-tavleformede korn i mikrofografier. Udtrykket "projiceret areal" anvendes i samme betydning som udtrykkene "projektionsareal" og "pro-

jektivt areal", der er alment anvendt inden for området; se f.eks. James and Higgins, Fundamentals of Photographic Theory, Morgan and Morgan, New York, side 15.

Fig. 3 er et mikrofotografi af den emulsion ifølge den foreliggende opfindelse, der er valgt til illustrering af de variantkorn, der kan være til stede. Korn 101 illustrerer et tavleformet korn, som opfylder ovennævnte kriterier for tykkelse og diameter. Det vil ses, at den langt overvejende del af de i fig. 3 gengivne korn er tavleformede korn, som opfylder kriterierne for tykkelse og diameter. Disse korn udviser et gennemsnitligt sideforhold på 18:1. Til stede i mikrofotografiet er også nogle få korn, som ikke opfylder kriterierne for tykkelse og diameter. F.eks. illustrerer korn 103 et ikke-tavleformet korn. Det er af en tykkelse større end $0,5 \mu\text{m}$. Korn 105 illustrerer et fint tilstedeværende korn, der ikke opfylder kriteriet for diameter. Korn 107 illustrerer et tykt tavleformet korn, der opfylder kriteriet for diameter, men ikke kriteriet for tykkelse. Afhængigt af de betingelser, der vælges til fremstilling af emulsionen, nærmere omtalt nedenfor, kan der foruden de ønskede tavleformede sølvhalogenidkorn, der opfylder kriterierne for tykkelse og diameter, være sekundære kornbestande af stort set ikke-tavleformede korn, fine korn eller tykke tavleformede korn til stede. En gang imellem kan andre ikke-tavleformede korn, såsom stave, være til stede. Skønt det almindeligvis foretrækkes at gøre det antal tavleformede korn, der opfylder kriterierne for tykkelse og diameter, maksimalt, falder tilstedeværelsen af sekundære kornbestande specifikt inden for opfindelsens rammer, forudsat at emulsionerne, som angivet ovenfor, forbliver af højt sideforhold.

I en foretrukken udførelsesform, der tilvejebringer et bredt område af iagttagne fordele, anvender den foreliggende opfindelse sølvbromidiodidemulsioner med højt sideforhold. Selv om sølvbromidiodidemulsioner med højt sideforhold antages at være anvendelige til gennemførelse af den foreliggende opfindelse, eksisterer sådanne emulsioner ikke

inden for den kendte teknik.

Sølvbromidiodidemulsjoner med tavleformede korn med højt sideforhold kan fremstilles ved en udfældningsmetode som følger: I en konventionel reaktionsbeholder til sølv-
5 halogenidudfældning forsynet med en effektiv omrøringsmekanisme anbringes et dispergeringsmedium. Det dispergeringsmedium, der først anbringes i reaktionsbeholderen, er typisk mindst ca. 10 vægtprocent, fortrinsvis 20-80 vægtprocent, baseret på den totale vægt, af det dispergeringsmedium, der er til stede i sølvbromidiodidemulsjonen ved
10 afslutningen af kornudfældningen. Da dispergeringsmediet kan fjernes fra reaktionsbeholderen ved ultrafiltrering under sølvbromidiodidkornudfældningen, som beskrevet i BE-PS nr. 886.645, der svarer til FR-PS nr. 2.471.620, vil
15 det forstås, at volumen af det dispergeringsmedium, der i begyndelsen er til stede i reaktionsbeholderen, kan være lig med eller endog overstige det volumen sølvbromidiodidemulsion, der er til stede i reaktionsbeholderen ved afslutningen af kornudfældningen. Det dispergeringsmedium,
20 der først indføres i reaktionsbeholderen, er fortrinsvis vand eller en dispersion af peptiseringsmiddel i vand, eventuelt indeholdende andre bestanddele, såsom et eller flere sølvhalogenidmodningsmidler og/eller metalstimulerende midler, nærmere beskrevet nedenfor. Hvor et peptiseringsmiddel
25 er til stede i begyndelsen, anvendes det fortrinsvis i en koncentration på mindst 10%, fortrinsvis mindst 20%, af det totale peptiseringsmiddel, der er til stede ved sølvbromidiodidudfældningens ophør. Yderligere dispergeringsmedium sættes til reaktionsbeholderen med sølv- og
30 halogenidsaltene og kan også indføres gennem en separat dyse. Det er almen praksis at indstille mængdeforholdet af dispergeringsmedium, især til forøgelse af mængdeforholdet af peptiseringsmiddel, efter at indføringen af saltene er ophørt.

En mindre del, typisk mindre end 10 vægtprocent, af det
35 bromidsalt, der anvendes til dannelsen af sølvbromidiodidkornene, er i begyndelsen til stede i reaktionsbeholderen for at indstille bromidionkoncentrationen i dispergeringsmediet ved begyndelsen af sølvbromidiodidudfældningen.

- Dispergeringsmediet i reaktionsbeholderen er i begyndelsen også praktisk taget frit for iodidioner, idet nærværelsen af iodidioner inden sideløbende indføring af sølv- og bromidsalte begünstiger dannelsen af tykke og ikke-
- 5 -tavleformede korn. Som anvendt i den foreliggende tekst betyder udtrykket "praktisk taget fri for iodidioner" som anvendt om indholdet af reaktionsbeholderen, at der er utilstrækkelige iodidioner til stede sammenlignet med bromidioner til udfældning som en separat sølviodidfase.
- 10 Det foretrækkes at holde iodidkoncentrationen i reaktionsbeholderen inden indføring af sølvsalt på mindre end 0,5 molprocent af den totale tilstedeværende halogenidionkoncentration. Hvis pBr af dispergeringsmediet i begyndelsen er for høj, vil de tavleformede sølvbromidiodidkorn, der
- 15 frembringes, blive tilsvarende tykke og derfor af lave sideforhold. Det falder inden for opfindelsens rammer i begyndelsen at holde reaktionsbeholderens pBr ved eller under 1,6, fortrinsvis under 1,5. På den anden side, hvis pBr er for lav, begünstiges dannelsen af ikke-tavleformede sølv-
- 20 bromidiodidkorn. Det falder derfor inden for opfindelsens rammer at holde reaktionsbeholderens pBr ved eller over 0,6, fortrinsvis over 1,1. Som anvendt i den foreliggende tekst defineres pBr som den negative logaritme til bromidionkoncentration. pH, pCl, pI og pAg defineres på samme måde
- 25 for hhv. hydrogen-, chlorid-, iodid- og sølvionkoncentrationer.

- Under udfældningen sættes sølv-, bromid- og iodidsalte til reaktionsbeholderen ved hjælp af metoder, der er kendte til udfældning af sølvbromidiodidkorn. En vandig
- 30 opløsning af et opløseligt sølvsalt, såsom sølvnitrat, indføres typisk i reaktionsbeholderen samtidigt med indføringen af bromid- og iodidsaltene. Bromid- og iodidsaltene indføres også typisk som vandige saltopløsninger, såsom vandige opløsninger af et eller flere opløselige ammonium-,
- 35 alkalimetal- (f.eks. natrium- eller kalium-), eller jordalkalimetal- (f.eks. magnesium- eller calcium-) halogenidsalte. Sølvsaltet indføres i det mindste i begyndelsen i reaktionsbeholderen adskilt fra iodidsaltet. Iodid- og bromidsaltene kan sættes til reaktionsbeholderen separat

eller som en blanding.

Med indføringen af sølvsaltet i reaktionsbeholderen påbegyndes nukleeringstrinet af korndannelsen. En bestand af kornkerner dannes, som er i stand til at tjene som udfældningscentre for sølvbromid og sølviodid, efterhånden som indføringen af sølv-, bromid- og iodidsalte fortsættes. Udfældningen af sølvbromid og sølviodid på eksisterende kornkerner udgør væksttrinet af korndannelse. Sideforholdet af de tavleformede korn, der frembringes ifølge den foreliggende opfindelse, påvirkes mindre af iodid- og bromidkoncentrationer under væksttrinet end under nukleeringstrinet. I løbet af væksttrinet er det derfor muligt at forøge det tilladelige spillerum for pBr under samtidig indføring af sølv-, bromid- og iodidsalte til over 0,6, fortrinsvis til området fra 0,6 til 2,2, især fra 0,8 til 1,6, idet sidstnævnte især foretrækkes, hvor en væsentlig mængde kornkernedannelse forsætter under indføringen af sølv-, bromid- og iodidsalte, f.eks. ved fremstillingen af stærktpolydispergerede emulsioner. En forøgelse af pBr-værdierne til over 2,2 under væksten af tavleformede korn resulterer i en fortykkelse af kornene, men kan i mange tilfælde tolereres, når der stadigvæk opnås et gennemsnitligt sideforhold, der er større end 8:1.

Som et alternativ til indføringen af sølv-, bromid- og iodidsalte som vandige opløsninger, falder det specifikt inden for opfindelsens rammer at indføre sølv-, bromid- og iodidsalte, i begyndelsen eller i vækststadiet, i form af fine sølvhalogenidkorn, der er suspenderet i dispergeringsmedium. Kornstørrelsen er sådan at de let Ostwald-modnes på større kornkerner, hvis sådanne er til stede, når de én gang er indført i reaktionsbeholderen. De maksimale anvendelige kornstørrelser vil afhænge af de specifikke betingelser inde i reaktionsbeholderen, såsom temperatur og nærværelsen af opløsnings- og modningsmidler. Sølvbromid-, sølviodid- og/eller sølvbromidiodidkorn kan indføres. Da bromid og/eller iodid udfældes fremfor chlorid, er det også muligt at anvende sølvchloridbromid- og sølvchloridbromidiodidkorn.

Sølvhalogenidkornene er fortrinsvis meget fine, f.eks. mindre end $0,1\ \mu\text{m}$ i gennemsnitlig diameter.

- Underkastet ovennævnte pBr-krav kan koncentrationerne og mængderne af sølv-, bromid- og iodidsaltindføringerne
- 5 antage en hvilken som helst hensigtsmæssig konventionel form. Sølv- og halogenidsaltene indføres fortrinsvis i koncentrationer på $0,1$ til 5 mol pr. liter, selv om det falder inden for opfindelsens rammer at anvende bredere konventionelle koncentrationsområder, f.eks. fra $0,01$ mol pr. liter til mætning.
- 10 Særligt foretrukne udfældningsmetoder er sådanne, som opnår forkortede udfældningsvarigheder ved at forøge mængden af sølv- og halogenidsalt under tilledningen. Mængden af sølv- og halogenidsaltet kan forøges enten ved at forøge den hastighed, hvormed dispergeringsmediet og sølv- og halogenidsaltene indføres, eller ved at forøge koncentrationerne af
- 15 sølv- og halogenidsaltene i det dispergeringsmedium, som indføres. Det foretrækkes især at forøge hastigheden for sølv- og halogenidsaltindføring, men at holde tilledningshastigheden under den tærskelværdi, ved hvilken dannelsen af nye kornkerner
- 20 er begunstiget, dvs. at undgå renukleering, som beskrevet i US-PS nr. 3.650.757, nr. 3.672.900 og nr. 4.242.445, DE-OS nr. 2.107.118, EP-PA nr. 80102242 og Wey "Growth Mechanism of AgBr Crystals in Gelatin Solution", Photographic Science and Engineering, bind 21, nr. 1, januar-februar 1977, side
- 25 14 et. seq. Ved at undgå dannelsen af yderligere pdekerner, efter at udfældningen er passeret ind i sit vækststadium, kan opnås relativt monodispergerede tavleformede sølvbromid-iodidkornbestande. Emulsioner med variationskoefficienter på mindre end ca. 30% kan fremstilles. Som anvendt i den
- 30 foreliggende tekst defineres variationskoefficienten som 100 gange standardafvigelsen for korndiameteren divideret med den gennemsnitlige korndiameter. Ved tilsigtet begunstigelse af renukleering under vækststadiet af udfældningen er det naturligvis muligt at producere polydispergerede emulsioner med
- 35 væsentligt højere variationskoefficienter.

0

Iodidkoncentrationen i de her omhandlede sølvbromid-iodidemulsjoner kan kontrolleres ved tilledningen af iodidsalte. En hvilken som helst konventionel iodidkoncentration kan anvendes. Endog meget små mængder iodid, f.eks. så lave som 0,05 molprocent, er i den kendte teknik erkendt som gunstige. I en foretrukken udførelsesform inkorporerer de her omhandlede emulsjoner mindst ca. 0,1 molprocent iodid. Sølviodid kan inkorporeres i de tavleformede sølvbromidiodidkorn indtil dets opløselighedsgrænse i sølvbromid ved korndannelsens temperatur. Sølviodidkoncentrationer på indtil ca. 40 molprocent i de tavleformede sølvbromidiodidkorn kan således opnås ved udfældningstemperaturer på 90°C. I praksis kan udfældningstemperaturerne være i området ned til nær stuetemperatur, f.eks. ca. 30°C. Det foretrækkes almindeligvis, at udfældningen gennemføres ved temperaturer i området fra 40 til 80°C. For de fleste fotografiske anvendelser foretrækkes det at begrænse de maksimale iodidkoncentrationer til ca. 20 molprocent, idet de optimale iodidkoncentrationer andrager indtil ca. 15 molprocent.

20 Det relative forhold mellem iodid- og bromidsalte, der indføres i reaktionsbeholderen under udfældning, kan holdes i et fast forhold til dannelse af en praktisk talt ensartet iodidprofil i de tavleformede sølvbromidiodidkorn eller kan varieres til opnåelse af varierende fotografiske virkninger. 25 Specifikke fotografiske fordele opnås ved at forøge iodidforholdet i ringformede eller på anden måde til siden forskudte områder af sølvbromidiodidemulsjoner med tavleformede korn med højt sideforhold sammenlignet med de centrale områder af de tavleformede korn. Iodidkoncentrationer i de centrale 30 områder kan variere fra 0 til 5 molprocent, med mindst én molprocent højere iodidkoncentrationer i de til siden omgivende ringformede områder indtil opløselighedsgrænsen for sølviodid i sølvbromid, fortrinsvis indtil ca. 20 molprocent og optimalt indtil ca. 15 molprocent. 35 I en anden udførelsesform falder det specielt inden for opfindelsens rammer at afslutte iodid- eller bromid- og iodidsalttilsætningen til reaktionsbeholderen inden afslutningen af sølvsalttilsætningen, således

0 at overskydende halogenid omsættes med sølvsaltet. Dette resulterer i dannelse af en skal af sølvbromid på de tavleformede sølvbromidiodidkorn. Det fremgår således, at de tavleformede sølvbromidiodidkorn, der anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, kan udvise praktisk talt ensartede eller varierede iodidkoncentrationprofiler, og at variationen kan kontrolleres, som ønsket, til begunstiggelse af højere iodidkoncentrationer inden i eller ved eller nær overfladerne af de tavleformede sølvbromidiodidkorn.

10 Selv om fremstillingen af sølvbromidiodidemulsjoner med tavleformede korn med højt sideforhold er beskrevet under henvisning til en fremgangsmåde, ved hvilken der frembringes neutrale eller ikke-ammoniak-holdige emulsjoner, er de her omhandlede emulsjoner og deres anvendelighed ikke begrænset af nogen særlig fremgangsmåde til deres fremstilling.

15 En alternativ fremgangsmåde er en forbedring i forhold til US-PS nr. 4.150.994 og DE-OS nr. 2.985.655 og nr. 2.921.077, hvori sølviodidkoncentrationen i reaktionsbeholderen i en foretrukken udførelsesform er formindsket til under 0,05 mol pr. liter, og den maksimale størrelse af sølviodidkornene, der i

20 begyndelsen er til stede i reaktionsbeholderen, er formindsket til under 0,05 μm .

Sølvbromidemulsjoner med tavleformede korn med højt sideforhold, der mangler iodid, kan fremstilles ved den tidligere i detaljer beskrevne fremgangsmåde, modificeret til udelukkelse af iodid. Sølvbromidemulsjoner med tavleformede korn med højt sideforhold kan alternativt fremstilles ved en fremgangsmåde baseret på den, der anvendes af Cugnac and Chateau i den ovenfor omtalte publikation.

30 Sølvbromidemulsjoner med højt sideforhold indeholdende kvadratiske og rektangulære korn kan fremstilles ved en fremgangsmåde, hvori kubiske pødekorn med en kantlængde på mindre end 0,15 μm anvendes. Medens pAg af pødekornemulsionen holdes i området på fra 5,0 til 8,0, modnes emulsionen i praktisk taget fraværelse af ikke-halogenidsølvion-

35 kompleksdannende midler til frembringelse af tavleformede sølvbromidkorn med et gennemsnitligt sideforhold på mindst

0

8:1. Yderligere andre fremstillinger af sølvbromidemulsjoner med tavleformede korn med højt sideforhold, der mangler iodid, er illustreret i eksemplerne.

5 Visse af de fordele, der opnås ved udøvelse af den foreliggende opfindelse, såsom skarphe~~d~~ såvel som fordele ved røntgenfotografiske materialer og i billedoverføringsfilmenheder, er uafhængige af halogenidsammensætningen af de tavleformede kornemulsjoner med højt sideforhold. Forskelligheden i sølvhalogenidemulsjoner med tavleformede korn af højt sideforhold, som kan anvendes ifølge den foreliggende opfindelse, illustreres ved den kendsgerning, at tavleformede sølvchloridkorn kan fremstilles, som inden i er praktisk talt fri for både sølvbromid og sølviodid. Til dette formål anvendes en dobbeltstråleudfældningsmetode, hvori 15 chlorid- og sølvsalte samtidigt indføres i en reaktionsbeholder, der inderholder dispergeringsmedium i nærværelse af ammoniak. Under chloridsalttilledningen er pAg i dispergeringsmediet i området fra 6,5 til 10, og pH-værdien er i området fra 8 til 10. Tilstedeværelsen af ammoniak ved 20 højere temperaturer er tilbøjelige til at bevirke dannelse tykke korn. Derfor er udfældningstemperaturer begrænset til op til $60^{\circ}C$ til frembringelse af sølvchloridemulsjoner med tavleformede korn med højt sideforhold.

Det er også muligt at fremstille tavleformede korn med 25 mindst 50 molprocent chlorid med modsatte krystalflader, der ligger i $\{111\}$ krystalplaner, og i en foretrukket form, mindst en perifer kant, der ligger parallelt med en $\langle 211 \rangle$ krystallografisk vektor i en af hovedoverfladernes plan. Sådanne emulsjoner med tavleformede korn kan fremstilles ved at omsætte 30 vandige sølv- og chloridholdige halogenidsaltopløsninger i nærværelse af en krystalbeskaffenhedsmodificerende mængde af en aminosubstitueret azainden og et peptiseringsmiddel med en thioetherbinding.

Emulsjoner med tavleformede korn kan også fremstilles, 35 hvori sølvhalogenidkornene indeholder chlorid og bromid i mindst ringformede kornområder og fortrinsvis helt igennem. Områderne med tavleformede korn, der indeholder sølv, chlorid og

0 bromid dannes ved at holde et molforhold mellem chlorid- og bromidioner på fra 1,6:1 til ca. 260:1 og ved at holde den samlede koncentration af halogenidioner i reaktionsbeholderen i området fra 0,10 til 0,90 N under indføringen af

5 sølv-, chlorid-, bromid- og, eventuelt, iodidsalte i reaktionsbeholderen. Molforholdet mellem sølvchlorid og sølvbromid i de tavleformede korn kan variere fra 1:99 til 2:3.

Ved udøvelse af den foreliggende opfindelse kan emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold have
10 yderst høje gennemsnitlige sideforhold. De gennemsnitlige sideforhold af de tavleformede korn kan forøges ved at forøge de gennemsnitlige korndiametre. Dette kan frembringe fordele i skarphed, men de maksimale gennemsnitlige korndiametre begrænses almindeligvis af krav til kornfinhed for
15 en specifik fotografisk anvendelse. De gennemsnitlige sideforhold for tavleformede korn kan også eller alternativt forøges ved at nedsætte de gennemsnitlige korntykkelser. Når sølvovertræksmængderne holdes konstante, forbedrer nedsættelse af tykkelsen af de tavleformede korn almindeligvis kornfinhed
20 som en direkte funktion af forøgelsen i sideforhold. Derfor er de maksimale gennemsnitlige sideforhold af de her omhandlede emulsioner med tavleformede korn en funktion af de maksimale gennemsnitlige korndiametre, der er acceptable for den specifikke fotografiske anvendelse, og de minimalt
25 opnåelige tykkelser af tavleformede korn, der kan frembringes. Maksimale gennemsnitlige sideforhold har vist sig at variere, afhængigt af den anvendte udfældningsmetode og halogenidsammensætningen af de tavleformede korn. De højst iagttagne gennemsnitlige sideforhold, 500:1, for tavleformede
30 korn med fotografisk anvendelige gennemsnitlige korndiametre er opnået ved Ostwald-modningsfremstillinger af sølvbromidkorn, hvor sideforhold på 100:1, 200:1 eller endog højere er opnåelige ved dobbeltstråleudfældningsmetoder. Tilstedeværelsen af iodid nedsætter almindeligvis de opnåede
35 maksimale gennemsnitlige sideforhold, men fremstillingen af sølvbromidiodidemulsioner med tavleformede korn med gennemsnitlige sideforhold på 100:1 eller endog 200:1 eller

0

derover er mulig. Gennemsnitlige sideforhold så høje som 50:1 eller endog 100:1 for tavleformede sølvchloridkorn, eventuelt indeholdende bromid og/eller iodid, kan fremstilles.

Modificeringsforbindelser kan være til stede under
5 udfældningen af tavleformede korn. Sådanne forbindelser kan fra begyndelsen af være til stede i reaktionsbeholderen eller kan tilsættes sammen med et eller flere af saltene ifølge konventionelle metoder. Modificeringsforbindelser, såsom forbindelser af kobber, thallium, bly, bismuth, cadmium,
10 zink, mellemchalcogener (dvs. svovl, selen og tellur), guld og ædelmetaller fra gruppe VIII, kan være til stede under sølvhalogenidudfældningen, som beskrevet i US-PS nr. 1.195.432, nr. 1.951.933, nr. 2.448.060, nr. 2.628.167, nr. 2.950.972, nr. 3.488.709, nr. 3.737.313, nr. 3.772.031
15 og nr. 4.269.927, og i Research Disclosure bind 134, juni 1975, nummer 13452. Research Disclosure og dens forgænger Product Licensing Index er publikationer fra Industrial Opportunities Ltd., Homewell, Havant, Hampshire, PO9 1EF, England. Emulsionerne med tavleformede korn
20 kan internt reduktionssensibiliseres under udfældningen, som beskrevet af Moisar et al, Journal of Photographic Science, bind 25, 1977, side 19-27.

De individuelle sølv- og halogenidsalte kan sættes til reaktionsbeholderen gennem på overfladen eller under
25 overfladen liggende tilledningsrør ved indvirkning af tyngdekraften eller ved hjælp af et tilledningsapparat til opretholdelse af kontrol med tilførselshastigheden og pH, pBr og/eller pAg af indholdet i reaktionsbeholderen, som beskrevet i US-PS nr. 3.821.002, US-PS nr. 3.031.304 og Claes et al, Photographische Korrespondenz, bind 102, nummer 10, 1967,
30 side 162. For at opnå hurtig fordeling af reaktanterne inde i reaktionsbeholderen kan man anvende specielt konstruerede blandeapparater, som beskrevet i US-PS nr. 2.996.287, nr. 3.342.605, nr. 3.415.650, nr. 3.785.777, nr. 4.147.551, nr. 4.171.224, GB-PA nr. 2.022.431A,
35 DE-OS nr. 2.555.364 og nr. 2.556.885 og Research Disclosure, bind 166, februar 1978, nummer 16662.

0

Ved dannelsen af emulsionerne med tavleformede korn findes et dispergeringsmedium i begyndelsen i reaktionsbeholderen. I en foretrukken udførelsesform indeholder dispergeringsmediet en vandig peptiseringssuspension.

- 5 Koncentrationer af peptiseringsmiddel på fra 0,2 til 10 vægtprocent, baseret på den totale vægt af emulsionskomponenter i reaktionsbeholderen, kan anvendes. Det er almen praksis at opretholde koncentrationen af peptiseringsmiddel i reaktionsbeholderen i området under ca. 6%,
10 baseret på den totale vægt, inden eller under sølvhalogeniddannelsen og at indstille koncentrationen af emulsionsgrundmassen opad til optimale overtræksegenskaber ved forsinkede supplerende grundmasse-tilsætninger. Det falder derfor inden for opfindelsens rammer, at emulsionen som i begyndelsen dannet indeholder
15 5 til 50 g peptiseringsmiddel pr. mol sølvhalogenid, fortrinsvis 10 til 30 g peptiseringsmiddel pr. mol sølvhalogenid. Yderligere grundmasse kan tilsættes senere for at bringe koncentrationen op til så højt som 1000 g pr. mol sølvhalogenid. Koncentrationen af grundmasse i den
20 færdige emulsion er fortrinsvis over 50 g pr. mol sølvhalogenid. Når grundmassen er overtrukket og tørret ved dannelsen af et fotografisk materiale, vil den fortrinsvis udgøre 30 til 70 vægtprocent af emulsionslaget.

- Grundmasser (som omfatter både binde- og peptiseringsmidler) kan vælges blandt sådanne, der almindeligvis anvendes i sølvhalogenidemulsioner. Foretrukne peptiseringsmidler er hydrofile kolloider, som kan anvendes alene eller i kombination med hydrofobe materialer. Egnede hydrofile grundmasser omfatter sådanne stoffer som proteiner, protein-
30 derivater, cellulosederivater, f.eks. celluloseestere, gelatine, f.eks. alkalibehandlet gelatine (gelatine fra kvæknogler eller -hud) eller syre-behandlet gelatine (gelatine fra svinehud), gelatinederivater, f.eks. acetyleret gelatine og phthalateret gelatine. Disse og andre grund-
35 masser er beskrevet i Research Disclosure, bind 176, december 1978, nummer 17643, afsnit IX. Grundmassematerialerne, herunder især hydrofile kolloider, såvel som hydrofobe

materialer, der er anvendelige i kombination dermed, kan anvendes ikke kun i emulsionslagene i de fotografiske materialer ifølge opfindelsen, men også i andre lag, såsom overtrækslag, mellemliggende lag og lag, der befinder sig under emulsionslagene.

Kornmodning kan ske under fremstillingen af sølvhalogenidemulsjoner som beskrevet i den foreliggende tekst, og det foretrækkes, at kornmodning sker inde i reaktionsbeholderen under i det mindste sølvbromidkorndannelsen. Kendte sølvhalogenidopløsningsmidler er anvendelige til fremskyndelse af modningen. Det er f.eks. kendt, at et overskud af bromidioner, når de er til stede i reaktionsbeholderen, fremskynder modning. Det er derfor klart, at den bromidsaltopløsning, som ledes til reaktionsbeholderen i sig selv, kan fremskynde modning. Andre modningsmidler kan også anvendes og kan være helt indeholdt i dispergeringsmediet i reaktionsbeholderen inden tilsætning af sølv- og halogenidsaltet, eller de kan indføres i reaktionsbeholderen sammen med et eller flere af halogenidsaltene, sølvsaltene eller peptiseringsmidlet. I endnu en udførelsesform kan modningsmidlet indføres uafhængigt under tilsætningen af halogenid- og sølvsaltene. Selv om ammoniak er et kendt modningsmiddel, er det ikke et foretrukket modningsmiddel for dem af de her omhandlede emulsjoner, som udviser de højest mulige forhold mellem hastighed og kornfinhed. De her omhandlede foretrukne emulsjoner er ikke-ammoniakholdige eller neutrale emulsjoner.

Blandt foretrukne modningsmidler er sådanne, der indeholder svovl. Thiocyanatsalte kan anvendes, såsom alkali-metalsalte, mest almindeligt natrium- og kaliumthiocyanatsalte, og ammoniumthiocyanatsalte. Medens en hvilken som helst konventionel mængde thiocyanatsalte kan indføres, er de foretrukne koncentrationer almindeligvis fra 0,1 til 20 g thiocyanatsalt pr. mol sølvhalogenid. Illustrative kendte metoder til anvendelse af thiocyanatmodningsmidler er beskrevet i ovennævnte US-PS nr. 2.222.264, og i US-PS nr. 2.448.534 og nr. 3.320.069. Alternativt kan konventionelle thioether-

0

modningsmidler, f.eks. sådanne som er beskrevet i US-PS nr. 3.271.157, nr. 3.574.628 og nr. 3.737.313, anvendes.

De her omhandlede emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold vaskes fortrinsvis til fjernelse af opløselige salte. De opløselige salte kan fjernes ved velkendte metoder, f.eks. dekantering, filtrering og/eller afgysningshærdning og udludning, som beskrevet i Research Disclosure, bind 176, december 1978, nummer 17643, afsnit II. I den foreliggende opfindelse er vaskning især fordelagtig til afslutning af modning af de tavleformede korn efter ophør af udfældningen for at undgå, at deres tykkelse forøges, at deres sideforhold formindskes, og/eller at deres diameter overdrevent forøges. Emulsionerne kan, med eller uden sensibilisatorer, tørres og opbevares inden anvendelse.

Når emulsionerne med tavleformede korn med højt sideforhold først er dannet, kan de dækkes med skaller til frembringelse af kerne-skalemulsioner ved for en fagmand kendte metoder. Et hvilket som helst fotografisk anvendeligt sølvsalt kan anvendes til fremstillingen af skaller på de her omhandlede emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold. Fremgangsmåder til fremstilling af sølvsalt-skaller er beskrevet i US-PS nr. 3.367.778, nr. 3.206.313, nr. 3.317.322, nr. 3.917.485 og nr. 4.140.994. Da konventionelle metoder til dækning med skaller ikke begunstiger dannelsen af tavleformede korn med højt sideforhold, efterhånden som skalvæksten skrider frem, nedsættes emulsionens gennemsnitlige sideforhold. Hvis gunstige betingelser for dannelsen af de tavleformede korn er til stede i reaktionsbeholderen under skaldannelsen, kan skalvæksten fortrinsvis indtræde på kornenes ydre kanter, således at sideforholdet ikke behøver at blive nedsat. Emulsioner med tavleformede kerne-skal-korn med højt sideforhold er særligt anvendelige til frembringelse af in-terne latente billeder og kan anvendes til dannelse af enten negativt arbejdende eller direkte-omvendende fotografiske materialer.

0

Selv om metoderne til fremstilling af ovennævnte tavleformede sølvhalogenidkorn vil frembringe emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold, hvori tavleformede korn, som opfylder tykkelses- og diameter-

5 kriterierne for sideforhold, bidrager med mindst 50% af det samlede projicerede areal af den samlede sølvhalogenidkornbestand, erkendes det, at yderligere fordele kan opnås ved at forøge andelen af sådanne tilstedeværende tavleformede korn. Fortrinsvis tilvejebringes mindst 70%

10 (optimalt mindst 90%) af det samlede projicerede areal ved hjælp af de tavleformede sølvhalogenidkorn, der imødekommer kriterierne for tykkelse og diameter. Skønt mindre mængder af ikke-tavleformede korn er fuldt ud forenelige med mange fotografiske anvendelser til opnåelse af samtlige

15 fordele ved de tavleformede korn, kan mængdeforholdet af de tavleformede korn forøges. Større tavleformede sølvhalogenidkorn kan mekanisk skilles fra mindre, ikke-tavleformede korn i en blandet bestand af korn under anvendelse af konventionelle adskillellesmetoder, f.eks. ved at anvende en centrifuge eller

20 en hydrocyklon. En illustrativ beskrivelse af hydrocyklonadskillelse er angivet i US-PS nr. 3.326.641.

Sensibilisering

De her omhandlede sølvhalogenidemulsioner med tavle-

25 formede korn med højt sideforhold sensibiliseres kemisk. Disse og andre sølvhalogenidemulsioner angivet i den foreliggende tekst kan kemisk sensibiliseres med aktiv gelatine, som beskrevet af T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 4. udgave, Macmillan, 1977,

30 side 67-76, eller med svovl-, selen-, tellur-, guld-, platin-, palladium-, iridium-, osmium-, rhodium-, rhenium- eller phosphorholdige sensibilisatorer eller kombinationer af disse sensibilisatorer, f.eks. ved pAg-niveauer på fra. 5 til 10, pH-niveauer på fra. 5 til 8 og temperaturer på fra

35 30 til 80°C, som beskrevet i Research Disclosure, bind 120, april 1974, nummer 12008, Research Disclosure, bind 134, juni 1975, nummer 13452, US-PS nr. 1.623.499, nr. 1.673.522, nr. 2.399.083, nr. 2.642.361, nr. 3.297.447,

nr. 3.297.446 og GB-PS nr. 1.315.755, US-PS nr. 3.772.031, nr. 3.761.267, nr. 3.857.711, nr. 3.565.633, nr. 3.901.714 og nr. 3.904.415 og GB-PS nr. 1.396.696, idet kemisk sensibilisering eventuelt gennemføres i nærværelse af thio-

5 cyanatforbindelser, som beskrevet i US-PS nr. 2.642.361, svovlholdige forbindelser af den i US-PS nr. 2.521.926, nr. 3.021.215 og nr. 4.054.457 beskrevne type. Det falder specielt inden for opfindelsens rammer at gennemføre kemisk sensibilisering i nærværelse af færdigbehandlingsmodificerings-

10 ringsmidler (kemisk sensibilisering), dvs. forbindelser, der er kendte for at dæmpe sløring og forøge hastigheden, når de er til stede under kemisk sensibilisering, såsom azaindener, azapyridaziner, azapyrimidiner, benzothiazolium-salte og sensibilisatorer med en eller flere heterocycliske

15 kerner. Eksempler på færdigbehandlingsmodificeringsmidler er beskrevet i US-PS nr. 2.131.038, nr. 3.411.914, nr. 3.554.757, nr. 3.565.631, nr. 3.901.714, CA-PS nr. 778.723 og Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press (1966), New York, side 138-143. Yderligere eller alternativt

20 kan emulsionerne reduktionssensibiliseres, f.eks. med hydrogenbehandling, som beskrevet i US-PS nr. 3.891.446 og nr. 3.984.249, ved lav pAg (f.eks. mindre end 5) og/eller høj pH-værdi (f.eks. større end 8) eller ved anvendelse af reduktionsmidler, såsom stannochlorid, thiourinstofdioxid, poly-

25 aminer og aminboraner, som beskrevet i US-PS nr. 2.983.609, Oftedahl et al, Research Disclosure, bind 136, august 1975, nummer 13654, US-PS nr. 2.518.698, nr. 2.739.060, nr. 2.743.182, nr. 2.743.183, nr. 3.026.203 og nr. 3.361.564.

Kemisk overfladesensibilisering, herunder sensibilisering

30 under overfladen, beskrevet i US-PS nr. 3.917.485 og nr. 3.966.476, falder specielt inden for opfindelsens rammer.

Foruden at blive kemisk sensibiliserede spektralsensibiliseres de her omhandlede sølvhalogenidemulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold også. Det falder

35 især inden for opfindelsens rammer at anvende spektralsensibiliserende farvestoffer i kombination med de her omhandlede emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold og

andre emulsioner, hvilke sensibiliseringsfarvestoffer udviser absorptionsmaksima i den blå og minus-blå, dvs. grønne og røde, del af det synlige spektrum. Til særlige anvendelser kan spektralsensibiliseringsfarvestoffer desuden anvendes, 5 som forbedrer spektralreaktionen ud over det synlige spektrum. Det falder f.eks. især inden for opfindelsen rammer at anvende infrarødt-absorberende spektralsensibilisatorer.

Sølvhalogenidemulsionerne kan spektralsensibiliseres med farvestoffer fra mange forskellige klasser, herunder 10 polymethinfarvestofklassen, hvilke klasser omfatter cyaniner, merocyaniner, komplekscyaniner og -merocyaniner (dvs. tri-, tetra- og poly-kernecyaniner og -merocyaniner), oxonoler, hemioxonoler, styryler, merostyryler og streptocyaniner.

15 Cyaninspektralsensibiliseringsfarvestofferne indeholder, forbundet med en methinbinding, to basiske heterocycliske kerner, f.eks. sådanne afledt af kvaternære quinolinium-, pyridinium-, isoquinolinium-, 3H-indolium-, benz[e]indolium-, oxazolium-, oxazolinium-, thiazolium-, 20 thiazolinium-, selenazolium-, selenazolinium-, imidazolium-, imidazolinium-, benzoxazolium-, benzothiazolium-, benzoselenazolium-, benzimidazolium-, naphthoxazolium-, naphthothiazolium-, naphthoselenazolium-, dihydronaphthothiazolium-, pyrylium- og imidazopyraziniumsalte.

25 Merocyaninspektralsensibiliseringsfarvestofferne omfatter, forbundet ved en dobbeltbinding eller en methinbinding, en basisk heterocyclisk kerne af cyaninfarvestoftypen og en sur kerne, f.eks. en, der kan afledes af barbitursyre, 2-thiobarbitursyre, rhodanin, hydantoin, 30 2-thiohydantoin, 4-thiohydantoin, 2-pyrazolin-5-on, 2-isocazolin-5-on, indan-1,3-dion, cyclohexan-1,3-dion, 1,3-dioxan-4,6-dion, pyrazolin-3,5-dion, pentan-2,4-dion, alkylsulfonylacetonitril, malononitril, isoquinolin-4-on og chroman-2,4-dion.

35 Et eller flere spektralsensibiliseringsfarvestoffer kan anvendes. Farvestoffer med sensibiliserende maksima ved bølgelængder gennem det synlige spektrum og med mange forskellige spektralsensibilitetskurveformer er kendte.

0

Valget af og de relative forhold mellem farvestoffer afhænger af det område af spektret, for hvilket sensibilitet ønskes, og af formen af den ønskede spektralsensibilitetskurve. Farvestoffer med overlappende spektralsensibilitetskurver vil ofte i kombination tilvejebringe en kurve, hvori sensibiliteten ved hver bølgelængde i overlapningsområdet er omtrent lig med summen af sensibiliteterne af de individuelle farvestoffer. Det er således muligt at anvende kombinationer af farvestoffer med forskellige maksima til opnåelse af en spektralsensibilitetskurve med et maksimum mellem sensibiliseringsmaksima for de individuelle farvestoffer.

Kombinationer af spektralsensibiliseringsfarvestoffer kan anvendes, som resulterer i oversensibilisering, dvs. spektralsensibilisering, der i nogle spektralområder er større end fra en koncentration af et af farvestofferne alene eller en spektralsensibilisering, der ville være et resultat af farvestoffernes additive virkning. Oversensibilisering kan opnås med udvalgte kombinationer af spektralsensibiliseringsfarvestoffer og andre hjælpestoffer, såsom stabilisatorer og antisløringsmidler, fremkaldelsesacceleratorer eller -inhibitorer, overtrækshjælpemidler, klaremidler og antistatiske midler. Mange forskellige mekanismer såvel som forbindelser, som kan være ansvarlige for oversensibilisering, er diskuteret af Gilman, "Review of the Mechanisms of Super-sensitization", Photographic Science and Engineering, bind 18, 1974, side 418-430.

Spektralsensibiliseringsfarvestoffer påvirker også emulsionerne på andre måder. Spektralsensibiliseringsfarvestoffer kan også virke som antisløringsmidler eller stabilisatorer, fremkaldelsesacceleratorer eller -inhibitorer og halogenacceptorer eller elektronacceptorer, som beskrevet i US-PS nr. 2.131.038 og US-PS nr. 3.930.860.

Blandt anvendelige spektralsensibiliseringsfarvestoffer til sensibilisering af sølvhalogenidemulsioner er sådanne, som er beskrevet i Research Disclosure, bind 176, december 1978, nummer 17643, afsnit III.

0

Konventionelle mængder farvestof kan anvendes ved spektralsensibilisering af emulsionslagene, der indeholder ikke-tavleformede eller tavleformede sølvhalogenidkørn med lavt sideforhold. Til opnåelse af alle fordele ved den foreliggende opfindelse foretrækkes det at adsorbere spektralsensibiliseringsfarvestof til kornoverfladerne i emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold i en optimal mængde, dvs. i en mængde, der er tilstrækkelig til at opnå mindst 60% af den maksimale fotografiske hastighed, der er opnåelig fra kornene under påtænkte eksponeringsbetingelser. Mængden af det anvendte farvestof vil variere afhængigt af det specifikke farvestof eller farvestofkombination, der vælges, såvel som af kornenes størrelse og sideforhold. Inden for det fotografiske område er det kendt, at optimal spektralsensibilisering opnås med organiske farvestoffer ved 25 til 100% eller derover af monolagdækning af det samlede tilgængelige overfladeareal på overfladesensibiliserede sølvhalogenidkorn, som f.eks. angivet i West et al, "The Adsorption of Sensitizing Dyes in Photographic Emulsions", Journal of Phys. Chem., bind 56, side 1065, 1952, Spence et al, "Desensitization of Sensitizing Dyes", Journal of Physical and Colloid Chemistry, bind 56, nr. 6, juni 1948, side 1103 og Gilman et al, US-PS nr. 3.979.213. Optimale farvestofkoncentrationsmængder kan vælges ved hjælp af de af Mess i ovennævnte. Theory of the Photographic Process, side 1067-1069 beskrevne metoder.

Selv om man i den kendte teknik sædvanligvis sætter sin lid til den naturlige blåsensibilitet af sølvbromid eller -bromidiodid i emulsionslag, der er beregnet til at optage eksponering med blå lys, er det et særligt træk ved den foreliggende opfindelse, at signifikante fordele kan opnås ved at anvende spektralsensibilisatorer, endog hvor deres væsentligste absorption er i det spektralområde, for hvilket emulsionerne er i besiddelse af naturlig sensibilitet. F.eks. erkendes det især, at fordelene kan opnås ved anvendelse af blåspektralsensibiliseringsfarvestoffer. Selv

0 når de her omhandlede emulsioner er sølvbromid- og sølvbromid-
iodidemulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold,
kan meget store forøgelse i hastighed opnås ved an-
vendelse af blåspektralsensibiliseringsfarvestoffer. Hvor det
5 er hensigten at eksponere de her omhandlede emulsioner
i deres område med naturlig sensibilitet, kan fordele i
sensibilitet opnås ved at forøge tykkelsen af de tavle-
formede korn. Det foretrækkes især at forøge korntykkelsen
som ovenfor beskrevet i forbindelse med billedoverførings-
10 anvendelser. I en foretrukken udførelsesform for opfindelsen
er emulsionerne især blåsensibiliserede sølvbromid- og
-bromidiodidemulsioner, hvori de tavleformede korn med
en tykkelse på mindre end $0,5\ \mu\text{m}$ og en diameter på mindst
 $0,6\ \mu\text{m}$ har et gennemsnitligt sideforhold, der er større
15 end 8:1, fortrinsvis mindst 12:1, og bidrager med mindst
50% af det samlede projicerede areal af de sølvhalogenid-
korn, der er til stede i emulsionen, fortrinsvis 70% og opti-
malt mindst 90%.

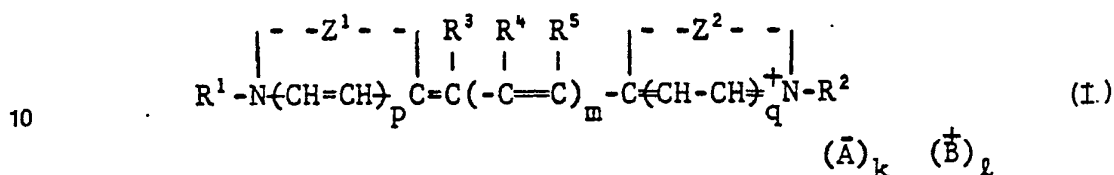
Anvendelige blåspektralsensibiliseringsfarvestoffer
20 til sølvbromid- og sølvbromidiodidemulsioner med tavle-
formede korn med højt sideforhold kan vælges blandt
en hvilken som helst farvestofklasse, der er kendt for
at tilvejebringe spektralsensibilisatorer. Polymethinfar-
vestoffer, såsom cyaniner, merocyaniner, hemicyaniner, hemi-
25 oxonoler og merostyryler er foretrukne blåspektralsensi-
bilisatorer. Alment anvendelige blåspektralsensibilisatorer
kan vælges blandt disse farvestofklasser på grundlag af deres
absorptionsegenskaber, dvs. nuance. Der er imidlertid almene
strukturelle sammenhænge, der kan tjene som retningslinje
30 ved valg af anvendelige blåsensibilisatorer. Jo kortere
methinkæden er, jo kortere er bølgelængden af sensibili-
seringsmaksimet almindeligvis. Kerner påvirker også
absorption. Tilføjelsen af anellerede ringe til kerner
har en tendens til at begunstige længere absorptionsbølge-
35 længder. Substituenten kan også ændre absorptionsegenskaber.
I nedenstående formler indeholder, medmindre andet er angivet,
alkylgrupper og -dele fra 1 til 20 carbonatomer, fortrinsvis

0

fra 1 til 8 carbonatomer. Arylgrupper og -dele indeholder fra 6 til 15 carbonatomer og er fortrinsvis phenyl- eller naphthylgrupper eller -dele.

5

Foretrukne cyanin-blåspektralsensibilisatorer er monomethincyaniner. Anvendelige cyanin-blåspektralsensibilisatorer kan imidlertid vælges blandt sådanne med formlen (I)



hvor Z^1 og Z^2 kan være ens eller forskellige og hver især kan betyde de grundstoffer, der er nødvendige for at komplettere en cyclisk kerne afledt af basiske heterocycliske nitrogenforbindelser, såsom oxazolin, oxazol, benzoxazol, naphthoxazolerne (f.eks. naphth[2,1-d]oxazol, naphth[2,3-d]oxazol og naphth[1,2-d]oxazol), thiazolin, thiazol, benzothiazol, naphthothiazolerne (f.eks. naphtho[2,1-d]thiazol), thiazolquinoliner (f.eks. thiazol[4,5-b]quinolin), selenazolin, selenazol, benzoselanazol, naphthoselenazolerne (f.eks. naphtho[1,2-d]selenazol), 3H-indol (f.eks. 3,3-dimethyl-3H-indol), benzoindolerne (f.eks. 1,1-dimethylbenz[e]indoler), imidazolin, imidazol, benzimidazol, naphthimidazolerne (f.eks. naphth[2,3-d]imidazol), pyridin og quinolin, hvilke kerner kan være substituerede på ringen med en eller flere af mange forskellige substituentter, såsom hydroxy, halogener (f.eks. fluor, chlor, brom og iod), alkylgrupper eller substituerede alkylgrupper (f.eks. methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, octyl, dodecyl, octadecyl, 2-hydroxyethyl, 3-sulfopropyl, carboxymethyl, 2-cyanoethyl og trifluormethyl), arylgrupper eller substituerede arylgrupper (f.eks. phenyl, 1-naphthyl, 2-naphthyl, 4-sulfophenyl, 3-carboxyphenyl og 4-biphenyl), aralkylgrupper (f.eks. benzyl og phenethyl), alkoxygrupper (f.eks. methoxy, ethoxy og isopropoxy), aryloxygrupper (f.eks. phenoxy og 1-naphthoxy), alkylthiogrupper (f.eks.

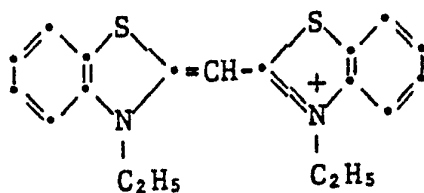
0 methylthio og ethylthio), arylthiogrunder (f.eks. phenylthio, p-tolylthio og 2-naphthylthio), methylenedioxy, cyano, 2-thienyl, styryl, amino- eller substituerede aminogrunder (f.eks. anilin, dimethylamino, diethylamino og morpholino),
 5 acylgrunder, såsom carboxy (f.eks. acetyl og benzoyl) og sulfo, R^1 og R^2 kan være ens eller forskellige og kan betyde alkylgrunder, arylgrunder, alkenylgrunder eller aralkylgrunder, med eller uden substituer, (f.eks. carboxymethyl, 2-hydroxyethyl, 3-sulfopropyl, 3-sulfobutyl,
 10 4-sulfobutyl, 4-sulfophenyl, 2-methoxyethyl, 2-sulfatoethyl, 3-thiosulfatopropyl, 2-phosphonoethyl, chlorphenyl og bromphenyl), R^3 betyder hydrogen, R^4 og R^5 betyder hydrogen eller alkyl med 1-4 carbonatomer, p og q er 0 eller 1, med den undtagelse, at både p og q fortrinsvis ikke er 1, m er
 15 0 eller 1, med den undtagelse, at når m er 1, er både p og q 0, og mindst en af substituerne Z^1 og Z^2 betyder imidazolin, oxazolin, thiazolin eller selenazolin, A er en anionisk gruppe, B er en kationisk gruppe, og k og l kan være 0 eller 1, afhængigt af om der er ioniske substituer
 20 til stede. Varianter er naturligvis mulige, hvori R^1 og R^3 , R^2 og R^5 eller R^1 og R^2 (især når m, p og q er 0) tilsammen repræsenterer de atomer, der er nødvendige til at komplettere en alkylenbro.

Nogle repræsentative cyanfarvestoffer, der er anvendelige
 25 som blåsensibilisatorer, er angivet i tabel I.

Tabel I

1. 3,3'-Diethylthiacyaninbromid

30



Br^-

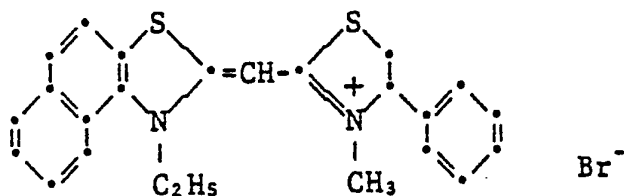
35

0

Tabel I (fortsat)

2. 3-Ethyl-3'-methyl-4'-phenylthiazolo[5,4-b]thiazolin-2-ylidene-
thiazolthiazolinocyaninbromid

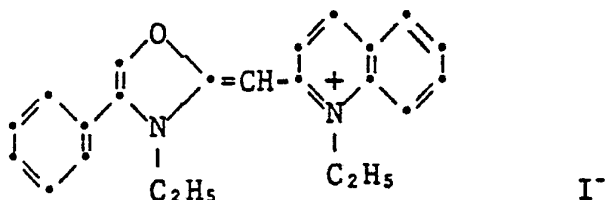
5



10

3. 1',3-Diethyl-4-phenyloxazol-2'-cyaniniodid

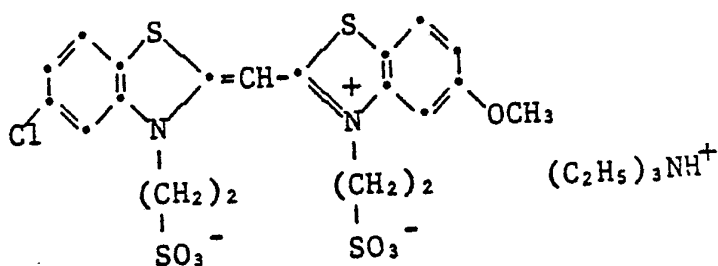
15



20

4. Anhydro-5-chlor-5'-methoxy-3,3'-bis-(2-sulfoethyl)-
-thiacyaninhydroxid, triethylaminsalt

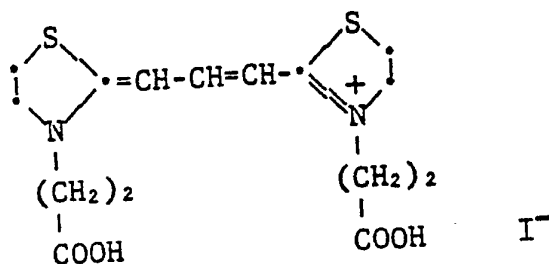
25



30

5. 3,3-Bis-(2-carboxyethyl)-thiazolincarbocyaniniodid

35



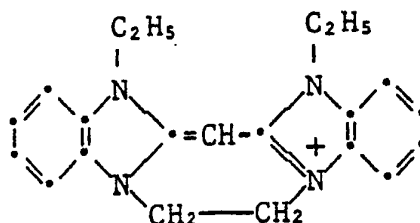
0

Tabel I (fortsat)

6. 1,1'-Diethyl-3,3'-ethylenbenzimidazolcyanin-
iodid

5

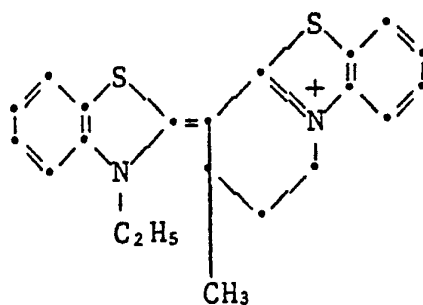
10

 I^-

7. 1-(3-Ethyl-2-benzothiazolinylden)-1,2,3,4-tetra-
hydro-2-methylpyrido[2,1-b]benzo-thiazoliniumiodid

15

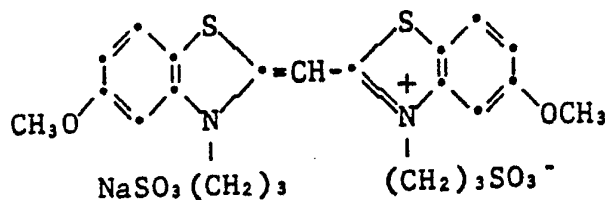
20

 I^-

8. Anhydro-5,5'-dimethoxy-3,3'-bis-(3-sulfopropyl)-
-thiacyaninhydroxid, natriumsalt

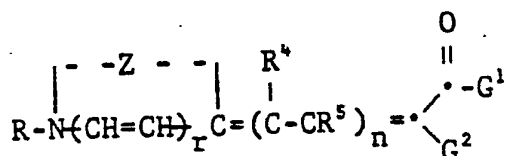
25

30

 Na^+

35

Foretrukne merocyaninblåspektralsensibilisatorer er merocyaniner uden methin (azomerocyaniner). Anvendelige merocyaninblåspektralsensibilisatorer kan imidlertid vælges blandt sådanne med formlen II

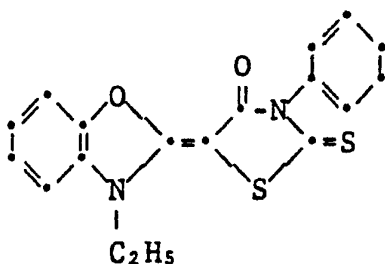


- hvor Z betyder samme grundstoffer som enten Z^1 eller Z^2 i ovennævnte formel I, R betyder de samme grupper som enten R^1 eller R^2 i ovennævnte formel I, R^4 og R^5 betyder hydrogen, en alkylgruppe med 1-4 carbonatomer eller en arylgruppe (f.eks. phenyl eller naphthyl), G^1 betyder en alkylgruppe eller en substitueret alkylgruppe, en aryl- eller substitueret arylgruppe, en aralkylgruppe, en alkoxygruppe, en aryloxygruppe, en hydroxygruppe, en aminogruppe, en substitueret aminogruppe, f.eks. grupper som specielt angivet i formel I, G^2 kan betyde en hvilken som helst af de for G^1 angivne grupper og kan yderligere betyde en cyanogruppe, en alkyl- eller arylsulfonylgruppe eller en gruppe repræsenteret af $-\text{C}(=\text{O})-\text{G}^1$, eller G^2 kan sammen med G^1 betyde de grundstoffer, der er nødvendige til at komplettere en cyclisk sur kerne, f.eks. sådanne afledt af 2,4-oxazolidindion (f.eks. 3-ethyl-2,4-oxazolidindion), 2,4-thiazolidindion (f.eks. 3-methyl-2,4-thiazolidindion), 2-thio-2,4-oxazolidindion (f.eks. 3-phenyl-2-thio-2,4-oxazolidindion), rhodanin, såsom 3-ethylrhodanin, 3-phenylrhodanin, 3-(3-dimethylaminopropyl)-rhodanin og 3-carboxymethylrhodanin, hydantoin (f.eks. 1,3-diethylhydantoin og 3-ethyl-1-phenylhydantoin), 2-thiohydantoin (f.eks. 1-ethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin, 3-heptyl-1-phenyl-2-thiohydantoin og 1,3-diphenyl-2-thiohydantoin), 2-pyrazolin-5-on, såsom 3-methyl-phenyl-2-pyrazolin-5-on, 3-methyl-1-(4-carboxybutyl)-2-pyrazolin-5-on og 3-methyl-2-(4-

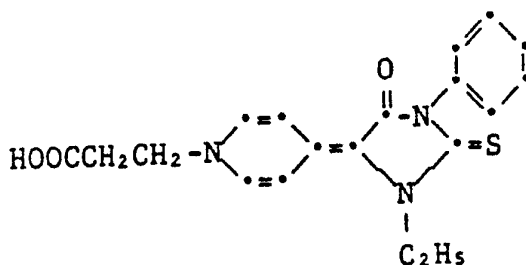
0 -sulfophenyl)-2-pyrazolin-5-on, 2-isoxazolin-5-on (f.eks.
 3-phenyl-2-isoxazolin-5-on), 3,5-pyrazolidindion (f.eks.
 1,2-diethyl-3,5-pyrazolidindion og 1,2-diphenyl-3,5-pyra-
 zolidindion), 1,3-indandion, 1,3-dioxan-4,6-dion, 1,3-
 5 -cyclohexandion, barbitursyre (f.eks. 1-ethylbarbitursyre og
 1,3-diethylbarbitursyre) og 2-thiobarbitursyre (f.eks.
 1,3-diethyl-2-thiobarbitursyre og 1,3-bis-(2-methoxyethyl)-
 2-thiobarbitursyre), r og n kan være 0 eller 1, med den
 undtagelse, at når n er 1, så er enten Z generelt be-
 10 grænset til imidazolin, oxazolin, selenazolin, thiazolin,
 imidazolin, oxazol eller benzoxazol, eller G¹ og G² betyder
 ikke et cyclisk system. Nogle repræsentative blåsensibilise-
 ringsmerocyaninfarvestoffer er angivet i nedenstående tabel II.

Tabel II

1. 5-(3-Ethyl-2-benzoxazolinylden)-3-phenylrhodanin



2. 5-[1-(2-Carboxyethyl)-1,4-dihydro-4-pyridinylden]-
 -1-ethyl-3-phenyl-2-thiohydantoin

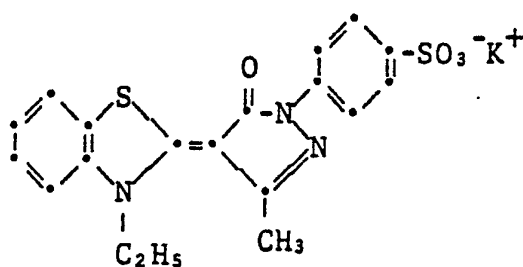


0

Tabel II (fortsat)

3. 4-(Ethyl-2-benzothiazolinylden)-3-methyl-1-(4-sulfophenyl)-2-pyrazolin-5-on, kaliumsalt

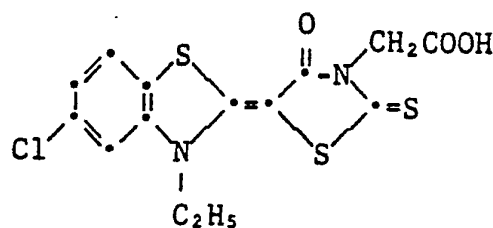
5



10

4. 3-Carboxymethyl-5-(5-chlor-3-ethyl-2-benzothiazolinylden)-rhodanin

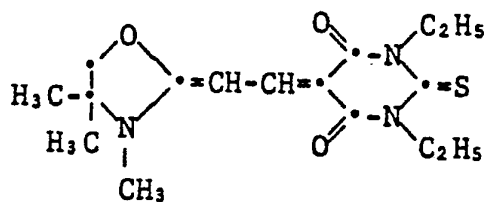
15



20

5. 1,3-Diethyl-5-[3,4,4-trimethyloxazolidinylden)-ethyliden]-2-thiobarbitursyre

25

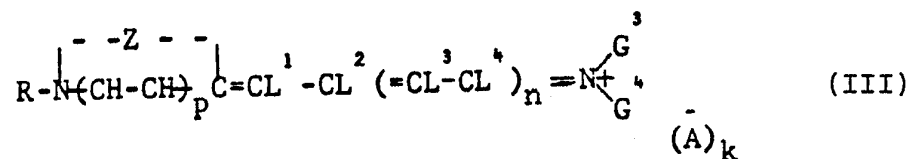


30

Anvendelige blæsensibiliseringshemicyaninfarvestoffer omfatter sådanne, der er repræsenteret ved formelen III

35

0



5

hvor Z, R og p betyder samme grundstoffer som i formel II, G³ og G⁴ kan være ens eller forskellige og kan betyde alkyl, substitueret alkyl, aryl, substitueret aryl eller aralkyl, som illustreret for ringsubstituenten i formel I, eller G³ og G⁴ kompletterer sammen et ringsystem afledt af en cyclisk sekundær amin, såsom pyrrolidin, 3-pyrrolin, piperidin, piperazin (f.eks. 4-methylpiperazin og 4-phenylpiperazin), morpholin, 1,2,3,4-tetrahydroquinolin, decahydroquinolin, 3-azabicyclo[3,2,2]nonan, indolin, azetidin og hexahydroazepin, L¹ til L⁴ betyder hydrogen, alkyl med 1-4 carbonatomer, aryl, substitueret aryl, eller hvilke som helst af to L¹, L², L³ og L⁴ kan betyde de grundstoffer, der er nødvendige til at komplettere en alkylen- eller carbocyclisk bro, n er 0 eller 1, og A og k har samme betydning som i formel I.

20

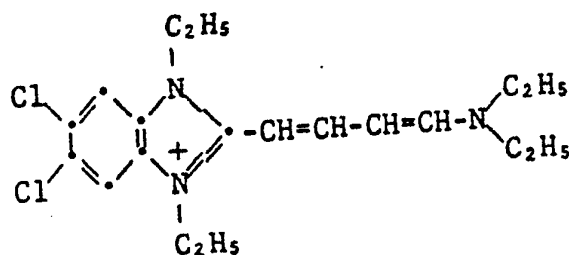
Nogle repræsentative blåsensibiliseringshemicyanin-farvestoffer er angivet i nedenstående tabel III.

Tabel III

25

1. 5,6-Dichlor-2-[4-(diethylamino)-1,3-butadien-1-yl]-1,3-diethylbenzimidazoliumiodid

30



35

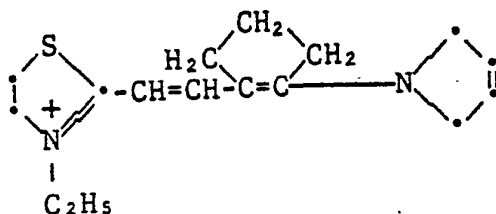
I⁻

0

Tabel III (fortsat)

2. 2-(2-[2-(3-Pyrrolino)-1-cyclopenten-1-yl]-ethenyl)-3-ethylthiazoliniumperchlorat

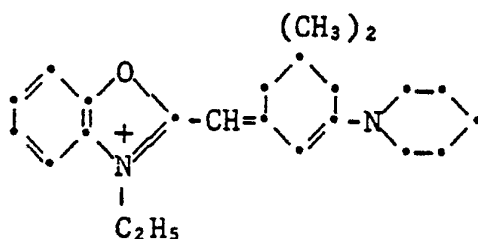
5

 Cl^-O_4

10

3. 2-(5,5-Dimethyl-3-piperidino-2-cyclohexen-1-ylidenemethyl)-3-ethylbenzoxazoliumperchlorat

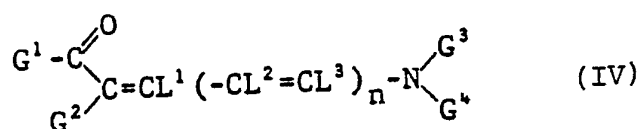
15

 Cl^-O_4

20

Anvendelige blæsensibiliseringshemioxonolfarvestoffer omfatter sådanne, der er repræsenteret ved formel IV

25



hvor G^1 og G^2 betyder de samme grundstoffer som i formel II, G^3 , G^4 , L^1 , L^2 og L^3 betyder de samme grundstoffer som i formel III, og n er 0 eller 1.

30

Nogle repræsentative blæsensibiliseringshemioxonolfarvestoffer er angivet i tabel IV.

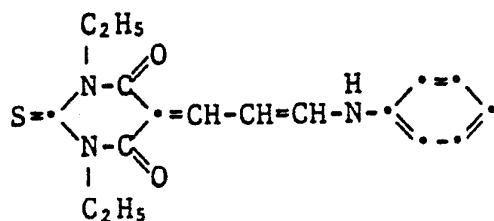
35

0

Tabel IV

1. 5-(3-Anilino)-2-propen-1-yliden)-1,3-diethyl-2-thiobarbitursyre

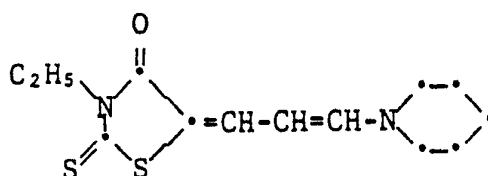
5



10

2. 3-Ethyl-5-(3-piperidino-2-propen-1-yliden)-rhodanin

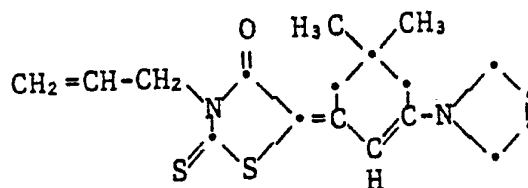
15



20

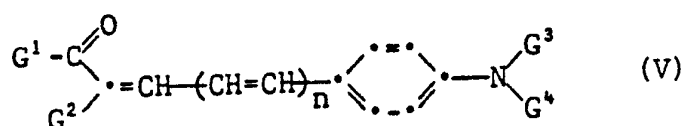
3. 3-Allyl-5-[5,5-dimethyl-3-(3-pyrrolino)-2-cyclohexen-1-yliden]-rhodanin

25



- 30 Anvendelige blæsensibiliseringsmerostyrylfarvestoffer omfatter sådanne, der er repræsenteret ved formel V

35



0

hvor G^1 , G^2 , G^3 , G^4 og n har de for formel IV angivne betydninger.

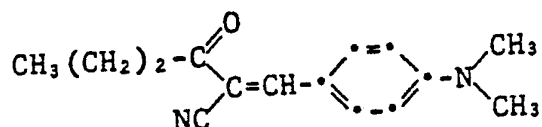
Nogle repræsentative blåsensibiliseringsmerostyrylfarvestoffer er angivet i tabel V.

5

Tabel V

1. 1-Cyano-1-(4-dimethylaminobenzyliden)-2-pentanon

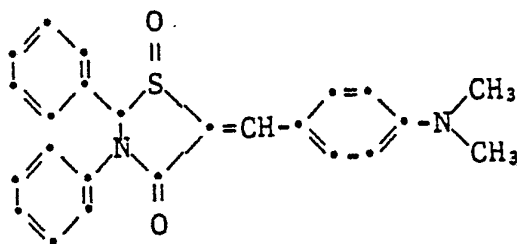
10



15

2. 5-(4-Dimethylaminobenzyliden)-2,3-diphenylthiazolidin-4-on-1-oxid

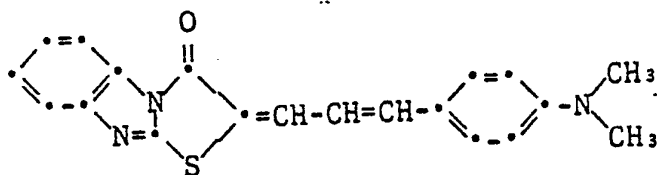
20



25

3. 2-(4-Dimethylaminocinnamyliden)-thiazol[3,2-a]benzimidazol-3-on

30



Spektralsensibilisering kan gennemføres på et hvilket som helst trin i emulsionsfremstillingen, der hidtil er kendt som værende anvendeligt. Spektralsensibilisering gennemføres mest almindeligt efter afslutningen af kemisk sensibilisering. Det erkendes imidlertid især, at spektralsensibilisering alternativt kan gennemføres sammen med kemisk sensibilisering, kan gå helt

0 forud for kemisk sensibilisering og endog kan begynde inden
gennemførelse af sølvhalogenidkornudfældning, som beskrevet
i US-PS nr. 3.628.960 og nr. 4.225.666. Ligesom det er beskrevet i
US-PS nr. 4.225.666, falder det specielt inden for opfindelsens ram-
5 mer af fordele tilledningen af det spektralsensibiliserede farvestof til
emulsionen, således at en del af det spektralsensibili-
serende farvestof er til stede inden kemisk sensibilisering
og en resterende del tilføres efter kemisk sensibilisering.
I modsætning til US-PS nr. 4.225.666 falder det specifikt inden
10 for opfindelsens rammer, at spektralsensibiliserede farvestoffer kan sættes til
emulsionen, efter at 80% af sølvhalogenidet er udfældet.
Sensibilisering kan forstærkes ved pAg-indstilling, herunder
variation i pAg, som afslutter en eller flere cykler,
under kemisk sensibilisering og/eller spektralsensibilise-
15 ring. Et specifikt eksempel på pAg-indstilling er beskrevet
i Research Disclosure, bind 181, maj 1979, nummer 18155.

Det har vist sig, at sølvhalogenidemulsioner med
tavleformede korn med højt sideforhold kan udvise bedre
forhold mellem hastighed og kornfinhed, når de underkastes
20 kemisk sensibilisering og spektralsensibilisering, end det
hidtil er opnået ved anvendelse af konventionelle sølvhaloge-
nidemulsioner med lignende halogenidindhold. Det er alment
kendt inden for området, at sølvbromidiodidemulsioner
frembringer de bedst opnåelige forhold mellem hastighed og
25 kornfinhed. Derfor anvendes sådanne emulsioner til tilfreds-
stilling af kommercielle fotografiske anvendelser med
kamerahastighed. Optimalt kemisk sensibiliserede og spek-
tralsensibiliserede sølvbromidiodidemulsioner med tavle-
formede korn med højt sideforhold udviser forbedrede
30 forhold mellem hastighed og kornfinhed i sammenligning med
de bedste forhold mellem hastighed og kornfinhed, der hidtil
er opnået inden for området. Mere generelt udviser optimalt
kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede emulsioner
med tavleformede korn med højt sideforhold, når de
35 eksponeres inden for et område med spektralsensibilisering, for-
bedringer i forholdet mellem hastighed og kornfinhed sammen-
lignet med konventionelle emulsioner med lignende halogenidindhold.

0

Forbedrede forhold mellem hastighed og kornfinhed falder især inden for opfindelsens rammer for sølvbromid- og sølviodidemulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold, der spektralsensibiliseres og eksponeres i de grønne og/eller røde dele af spektret. Forbedringer i forholdene mellem hastighed og kornfinhed i det naturlige sensitivitetssområde af spektret (f.eks. den blå del af spektret) kan også opnås ved anvendelse af blåspektralsensibiliserende farvestoffer, når de her omhandlede tavleformede korn med højt sideforhold sammenlignes med på samme måde sensibiliserede konventionelle (dvs. tavleformede eller ikke-tavleformede) sølvhalogenidkorn med lavt sideforhold af et sammenligneligt individuelt kornvolumen.

10

I en foretrukken udførelsesform kan spektralsensibilisatorer inkorporeres i de her omhandlede emulsioner inden kemisk sensibilisering. Lignende resultater er i nogle tilfælde også opnået ved at indføre andre adsorberbare materialer, såsom færdigbehandlingsmodificeringsmidler, i emulsionerne inden kemisk sensibilisering.

15

Uafhængigt af den forudgående inkorporering af adsorberbare materialer foretrækkes det at anvende thio- cyanater under kemisk sensibilisering i koncentrationer fra ca. 2×10^{-3} til 2 molprocent, baseret på sølv, som beskrevet i ovennævnte US-PS nr. 2.642.361. Andre modningsmidler kan anvendes under kemisk sensibilisering.

20

I en tredje fremgangsmåde, som kan gennemføres i kombination med en eller begge ovennævnte fremgangsmåder eller uafhængigt deraf, foretrækkes det at indstille koncentrationen af tilstedeværende sølv- og/eller halogenidsalte umiddelbart før eller under kemisk sensibilisering. Opløselige sølvsalte, såsom sølvacetat, sølvtrifluoracetat og sølvnitrat, kan indføres såvel som sølvsalte, der er i stand til at udfælde på kornoverfladerne, såsom sølvthiocyanat, sølvphosphat, sølvcarbonat og lignende. Fine sølvhalogenidkorn (dvs. sølvbromid-, -iodid- og/eller -chloridkorn), der er i stand til at blive Ostwald-modnet på kornoverfladerne af de tavleformede korn kan indføres. F.eks. kan en Lippmann-emulsion indføres under kemisk sensibilisering. Desuden kan den kemiske sensibilisering

25

30

35

0

af spektralsensibiliserede emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold foretages ved et eller flere ordnede adskilte centre af de tavleformede korn. Det antages, at den foretrukne adsorption af spektralsensibiliserende farvestof på de krystallografiske overflader, der danner hovedfladerne på de tavleformede korn, tillader, at kemisk sensibilisering indtræder selektivt på forskellige krystallografiske overflader af de tavleformede korn.

De foretrukne kemiske sensibilisatorer for de højst opnåede forhold mellem hastighed og kornfinhed er guld- og svovlsensibilisatorer, guld- og selensensibilisatorer og guld-, svovl- og selensensibilisatorer. I en foretrukken udførelsesform for opfindelsen indeholder sølvbromid- og sølvbromidiodidemulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold ifølge opfindelsen et mellemchalcogen, såsom svovl og/eller selen, som eventuelt ikke kan påvises, og guld, som kan påvises. Emulsionerne indeholder også sædvanligvis mængder af thiocyanat, som kan påvises, selv om koncentrationen af thiocyanat i de færdige emulsioner kan formindskes meget ved kendte emulsionsvaskemetoder. I forskellige af de ovennævnte foretrukne udførelsesformer kan de tavleformede sølvbromid- eller sølvbromidiodidkorn have et andet sølvsalt på deres overflade, såsom sølvthiocyanat, eller et andet sølvhalogenid med forskelligt halogenidindhold (f.eks. sølvchlorid eller sølvbromid), selv om det andet sølvsalt kan være til stede under niveauer, der kan påvises.

Selv om det ikke er nødvendigt til opnåelse af alle fordelene, er de her omhandlede emulsioner fortrinsvis, i overensstemmelse med dominerende fremstillingsmetoder, optimalt kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede. Dvs. de opnår fortrinsvis hastigheder på mindst 60% af den maksimale logaritmiske hastighed, der er opnåelig fra kornene i spektralområdet for sensibilisering under de hensigtsmæssige anvendelses- og behandlingsbetingelser. Den logaritmiske hastighed defineres i den foreliggende tekst som $100 (1 - \log E)$, hvor E måles i meter-candela-sekunder ved en tæthed på 0,1 over sløring. Når sølvhalogenidkornene i et emulsionslag

0 én gang er karakteriseret, er det muligt ud fra yderligere
produktanalyse og bedømmelse af ydeevnen at vurdere, om et
emulsionslag i et produkt viser sig at være optimalt kemisk
sensibiliseret og spektralsensibiliseret i forhold til
5 tilsvarende kommercielle produkter fra andre producenter.
Til opnåelse af de her omhandlede fordele i skarphed er det
uden betydning, om sølvhalogenidemulsionerne er effektivt
eller ineffektivt kemisk sensibiliserede eller spektralsen-
sibiliserede.

10

Sølvbilleddannelse

Når emulsionerne med tavleformede korn med højt
sideforhold først er fremstillet ved udfældnings-
metoder, vasket og sensibiliseret, som ovenfor beskrevet,
15 kan deres fremstilling fuldføres ved inkorporering af
konventionelle fotografiske hjælpestoffer, og de er
værdifulde til fotografiske anvendelser, der kræver,
at et sølvbillede frembringes, f.eks. konventionel sort/hvid
fotografering.

20

De her omhandlede fotografiske materialer, der er
beregnet til at danne sølvbilleder, kan hærdes i en ud-
strækning, der er tilstrækkelig til at undgå nødvendigheden
af at inkorporere yderligere hærdningsmiddel under behand-
lingen, hvilket tillader, at forøget sølvovertræksmængde kan
25 opnås i sammenligning med fotografiske materialer, der er
hærdet og bearbejdet på samme måde, men under anvendelse
af emulsioner med ikke-tavleformede korn eller tavleformede
korn med mindre end højt sideforhold. Det er især muligt
at hærde emulsionslag med tavleformede korn med højt
30 sideforhold og andre hydrofile kolloide lag i sort/-
hvide fotografiske materialer i en udstrækning, der er til-
strækkelig til at formindske opkvældning af lagene til
under 200%, idet den procentvise opkvældning bestemmes ved
(a) inkubering af det fotografiske materiale ved 38°C i 3 dage
35 ved 50%'s relativ fugtighed, (b) måling af lagtykkelsen, (c)
nedsenkning af det fotografiske materiale i destilleret vand
ved 21°C i 3 minutter og (d) måling af ændring i lag-

0

tykkelsen. Selv om hårdning af de fotografiske materialer, der er beregnet til at danne sølvbilleder, i den udstrækning, at det ikke er nødvendigt at inkorporere hårdningsmidler i behandlingsopløsningerne, især foretrækkes, erkendes det, at de her omhandlede emulsioner kan hærdes til et hvilket som helst konventionelt niveau. Det falder desuden specifikt inden for opfindelsens rammer at inkorporere hårdningsmidler i behandlingsopløsninger, som f.eks. beskrevet i Research Disclosure, bind 184, august 1979, nummer 18431, afsnit K, der især angår behandling af røntgenfotografiske materialer.

10

Typiske anvendelige inkorporerede hårdningsmidler (forhårdningsmidler) er beskrevet i Research Disclosure, bind 176, december 1978, nummer 17643, afsnit X.

Ustabilitet, som forøger den minimale tæthed i emulsionsovertræk af den negative type (dvs. sløring), eller som forøger den minimale tæthed eller nedsætter den maksimale tæthed i direkte-positive emulsionsovertræk, kan man beskytte imod ved inkorporering af stabilisatorer, antisløringsmidler, antisværtmidler, latente billedstabilisatorer og lignende hjælpestoffer i emulsionen og de tilstødende lag inden overtrækning, som beskrevet i Research Disclosure, bind 176, december 1978, nummer 17643, afsnit VI. Mange af de antisløringsmidler, der er effektive i emulsioner, kan også anvendes i fremkaldere og kan klassificeres under få almene grupper, som illustreret af C.E.K. Mees, The Theory of the Photographic Process, 2. udg. Macmillan, 1954, side 677-680.

25

Når der anvendes hårdningsmidler af aldehydtypen, kan emulsionslagene beskyttes med konventionelle antisløringsmidler.

30

Foruden sensibilisatorer, hårdningsmidler og antisløringsmidler og stabilisatorer kan mange forskellige andre konventionelle fotografiske hjælpestoffer være til stede. Det specifikke valg af hjælpestof afhænger af den nøjagtige art af fotografisk anvendelse og er velkendt inden for det her omhandlede område. Forskellige anvendelige hjælpestoffer er beskrevet i Research Disclosure, bind 176,

35

0
December 1978, nummer 17643. Optiske klaringsmidler kan ind-
føres, som beskrevet i nummer 17643 i afsnit V. Absor-
berings- og spredningsmaterialer kan anvendes i de her
omhandlede emulsioner og i separate lag af de fotografiske
5 materialer som beskrevet i afsnit VIII. Overtrækshjælpe-
midler, som beskrevet i afsnit XI, og blødgøringsmidler og
smøremidler, som beskrevet i afsnit XII, kan være til stede.
Antistatiske lag, som beskrevet i afsnit XIII, kan være til
stede. Metoder til indgivelse af hjælpestoffer er beskrevet
10 i afsnit XIV. Matteringmidler kan indgives som beskrevet i
afsnit XVI. Fremkaldere og fremkaldelsesmodifice-
ringsmidler kan, om ønsket, inkorporeres, som beskrevet i
afsnit XX og XXI. Når de her omhandlede fotografiske ma-
terialer er beregnet til brug ved røntgenfotografiske an-
15 vendelser, kan emulsionslagene og andre lag i det rønt-
genfotografiske materiale kan antage en hvilken som helst af de
former, som er specielt beskrevet i ovennævnte Research Disclosure,
nummer 18431. De her omhandlede emulsioner, såvel som andre
konventionelle sølvhalogenidemulsionslag, mellemliggende lag,
20 overtræk og underliggende lag, hvis sådanne er til stede,
der er til stede i de fotografiske materialer, kan overtrækkes
og tørres som beskrevet i Research Disclosure, bind 176,
December 1978, nummer 17643, afsnit XV.

I overensstemmelse med velkendt praksis inden for det
25 fotografiske område falder det specifikt inden for opfindelsens ram-
mer at blande de her omhandlede emulsioner med tavleformede korn med højt
sideforhold med hinanden eller med konventionelle emul-
sioner til opfyldelse af specifikke krav til emulsionslagene.
Det er f.eks. kendt at blande emulsioner til indstilling af
30 karakteristikumkurven for et fotografisk materiale
til opfyldelse af et forudbestemt formål. Blanding kan
anvendes for at forøge eller nedsætte de maksimale tætheder,
der opnås ved eksponering og behandling, for at nedsætte
eller forøge den minimale tæthed og for at indstille
35 karakteristikumkurveformerne mellem deres tå- og skulderdele.
Til gennemførelse af dette kan de her omhandlede emul-
sioner blandes med konventionelle sølvhalogenidemulsioner, f.eks.

0

sådanne, der er beskrevet i ovennævnte Research Disclosure, bind 176, December 1978, nummer 17643, afsnit I. Det falder specifikt inden for opfindelsens rammer at blande de i afsnit I (F) beskrevne emulsioner. Når en sølvchloridemulsion med relativt fine korn

5

blandes med eller overtrækkes i umiddelbar nærhed af de her omhandlede emulsioner, især sølvbromidiodidemulsioner, kan resultatet være en ydeligere forøgelse i kontrasten og/eller sensibiliteten, dvs. forholdet mellem hastighed og

10

hed, af emulsionen, som beskrevet i US-PS nr. 3.140.179 og nr. 3.152.907.

15

I deres mest enkle form anvender de her omhandlede fotografiske materialer et enkelt sølvhalogenidemulsionslag indeholdende en emulsion med tavleformede korn med højt sideforhold som beskrevet i den foreliggende tekst og et

20

fotografisk underlag. Det erkendes naturligvis, at mere end et sølvhalogenidemulsionslag såvel som overtrækslag, underliggende og mellemliggende lag med fordel kan anvendes. I stedet for blandingsemulsioner som ovenfor beskrevet, kan samme virkning almindeligvis opnås ved at overtrække de emulsioner,

25

der skal blandes, som separate lag. Overtrækning af separate emulsionslag til opnåelse af eksponeringsspillerum er velkendt inden for området, som beskrevet af Zelikman and Levi, Making and Coating Photographic Emulsions, Focal Press, 1964, side 234-238, US-PS nr. 3.662.228 og GB-PS nr.

30

923.045. Det er desuden velkendt inden for området, at forøget fotografisk hastighed kan opnås, når hurtigere og langsommere sølvhalogenidemulsioner overtrækkes i separate lag i modsætning til blanding. Typisk overtrækkes det hurtigere emulsionslag, så det ligger nærmere den eksponerende strålingskilde end det langsommere emulsionslag.

35

Denne fremgangsmåde kan udstrækkes til tre eller flere over hverandre anbragte emulsionslag. Sådanne lagarrangementer falder specifikt inden for rammerne til gennemførelse af den foreliggende opfindelse.

40

Lagene i de fotografiske materialer kan overtrækkes på forskellige underlag. Typiske fotografiske underlag omfatter polymerfilm, træfiber, dvs. papir, metalplade og -folie, glas og keramiske underlagsmaterialer forsynet med et eller flere

0

underliggende lag til forøgelse af den adhæsiv-, antistatikum-, dimensions-, slidstyrke-, hårdheds-, friktions- antilysrefleks- og/eller andre egenskaber ved underlags-overfladen. Disse underlag er velkendte inden for området, se f.eks. Research Disclosure, bind 176, december 1978, nummer 17643, afsnit XVII.

5

Selv om emulsionslaget eller -lagene typisk overtrækkes som kontinuerlige lag på underlag med modsat hinanden beliggende plane hovedoverflader, behøver dette ikke at være tilfældet. Emulsionslagene kan overtrækkes som lateralt forskudte lagafsnit på et plant overfladeunderlag. Når emulsionslaget eller -lagene er segmenterede, foretrækkes det at anvende et mikrocellulært underlag. Anvendelige mikrocellulære underlag er beskrevet i BE-PS nr. 881.513 og i US-PS nr. 4.307.165. Mikroceller kan variere fra 1 til 200 μm i bredden og indtil 1000 μm i dybden. Det foretrækkes almindeligvis, at mikrocellerne er mindst 4 μm i bredden og mindre end 200 μm i dybden, idet de optimale dimensioner er 10 til 100 μm i bredden og dybden for almindelige sort/hvide billedanvendelser, især hvor det fotografiske billede er beregnet til forstørrelse.

10

15

20

25

30

35

De her omhandlede fotografiske materialer kan billedvis eksponeres på en hvilken som helst gængs måde, se ovennævnte Research Disclosure, nummer 17643, afsnit XVIII. Den foreliggende opfindelse er især fordelagtig, når den billedvise eksponering gennemføres med elektromagnetisk stråling inden for spektrets område, hvori de tilstedeværende spektralsensibilisatorer udviser absorptionsmaksima. Når de fotografiske materialer er beregnet til at optage blå, grønne, røde eller infrarøde eksponeringer, er spektralsensibilisator, der absorberer i den blå, grønne, røde eller infrarøde del af spektret, til stede. Til sort/hvide billedanvendelser foretrækkes det, at de fotografiske materialer er orthochromatisk eller panchromatisk sensibiliserede for at tillade, at lys forøger sensibiliteten inden for det synlige spektrum. Stråleenergi, der anvendes til eksponering, kan være enten ikke-kohærent (vilkårlig fase) eller kohærent (i fase),

0 fremkaldt af laser. Billedvise eksponeringer ved stuetempera-
tur, forhøjede eller formindskede temperaturer og/eller tryk,
herunder eksponeringer med høj eller lav intensitet,
kontinuerlige eller intermitterende eksponeringer, eksp-
5 neringstider, der varierer fra minutter til relativt korte
varigheder på millisekunder til mikrosekunder og solarise-
rende eksponeringer, kan anvendes inden for de anvendelige
reaktionsområder bestemt ved konventionelle sensitometriske
metoder, som beskrevet af T.H. James, The Theory of the
10 Photographic Process, 4. udg. Macmillan, 1977, kapitel
4, 6, 17, 18 og 23.

Det lysfølsomme sølvhalogenid, der er indeholdt i de
fotografiske materialer, kan bearbejdes konventionelt efter
eksponering til dannelse af et synligt billede ved at forene
15 sølvhalogenidet med et vandigt alkalisk medium i nærværelse
af en fremkalder indeholdt i mediet eller materia-
let.

Når et sølvbillede først er dannet i det fotogra-
fiske materiale, er det almen praksis at fiksure det
20 ufremkaldte sølvhalogenid. De her omhandlede emulsioner
med tavleformede korn med højt sideforhold er særligt
fordelagtige, fordi de tillader, at fiksering opnås på kortere
tid. Dette tillader, at behandlingen kan fremskyndes.

25 Farvestof-billeddannelse

De ovenfor beskrevne fotografiske materialer og metoder
til fremstilling af sølvbilleder kan umiddelbart tilpasses til
tilvejebringelse af et farvebillede ved anvendelsen af farve-
stoffer. Ved den måske enkleste fremgangsmåde til opnåelse
30 af et projicerbart farvebillede kan et konventionelt farve-
stof inkorporeres i underlaget i det fotografiske materiale,
og sølvbilleddannelsen kan gennemføres som ovenfor beskrevet.
I områder, hvor et sølvbillede er dannet, gøres materialet
praktisk talt ude af stand til at transmittere lys derigennem, og
35 i de resterende arealer transmitteres lys svarende i farve til un-
derlagets farve. På denne måde kan et farvet billede umiddel-
bart dannes. Samme virkning kan også opnås ved at anvende

0

et separat farvestoffilterlag eller et farvestoffiltermateriale sammen med et materiale med et gennemsigtigt underlagsmateriale.

De fotografiske sølvhalogenidmaterialer kan anvendes
5 til dannelse af farvebilleder deri ved selektiv destruktion eller dannelse af farvestoffer. De ovenfor beskrevne fotografiske materialer til dannelse af sølvbilleder kan anvendes til dannelse af farvebilleder ved anvendelse af fremkaldere, der indeholder farvestofbilled-

10 dannelsesmidler, såsom farvekoblingsmidler, som beskrevet i Research Disclosure, bind 176, december 1978, nummer 17643, afsnit XIX (D). I denne form indeholder fremkalderen et farve-fremkaldende middel (f.eks. en primær aromatisk amin), som i sin oxiderede form er i stand til at

15 reagere med koblingsmidlet (kobling) til dannelse af billedfarvestoffet.

Farvedannende koblingsmidler kan alternativt inkorporeres i de fotografiske materialer på i og for sig kendt måde. De kan inkorporeres i forskellige mængder til

20 opnåelse af forskellige fotografiske virkninger. F.eks. kan koncentrationen af koblingsmiddel i forhold til sølvovertræksmængden begrænses til under normalt anvendte mængder i hurtigere og mellem-hastigheds-emulsionslag.

De farvestof-dannende koblingsmidler vælges almindeligvis til dannelse af subtraktive primære (dvs. gul, magenta og cyan) billedfarvestoffer og er ikke-diffunderbare, farveløse koblingsmidler. Farvestof-dannende koblingsmidler af forskellige reaktionshastigheder i et enkelt eller flere lag

30 kan anvendes til opnåelse af de ønskede virkninger for specifikke fotografiske anvendelser.

De farvestof-dannende koblingsmidler kan efter kobling frigøre fotografisk værdifulde fragmenter, såsom fremkaldelsesinhibitorer eller -acceleratorer, blege-

35 acceleratorer, fremkaldere, sølvhalogenidopløsningsmidler, tonemidler, hærdningsmidler, sløringsmidler, antisløringsmidler, konkurrerende koblingsmidler, kemiske sensibilisatorer eller spektralsensibilisatorer og desensibilisatorer.

0 Fremkaldelses-inhibitor-frigørelses-(DIR)-koblingsmidler er velkendte inden for det fotografiske område. Det samme gælder farvestof-dannende koblingsmidler og ikke-farvestof-dannende forbindelser, som efter kobling frigiver forskellige
5 fotografisk værdifulde grupper. DIR-forbindelser, som ikke danner farvestof ved reaktion med oxiderede farve-fremkaldere, kan også anvendes. DIR-forbindelser, som oxidativt spalter, kan også anvendes. Sølvhalogenid-emulsioner, som er relativt lys-ufølsomme, såsom Lipmann-
10 -emulsioner, har været benyttet som mellemliggende lag og overtrækslag for at forhindre eller kontrollere bevægelsen af fremkaldelsesinhibitorfragmenter.

De fotografiske materiale kan inkorporere farvede farvestof-dannende koblingsmidler, f.eks. sådanne, der an-
15 vendes til dannelsen af integrerede masker for negative farvebilleder og/eller konkurrerende koblingsmidler. De fotografiske materialer kan omfatte billedfarvestofstabilisatorer. Alle ovenfor angivne materialer er beskrevet i Research Disclosure, bind 176, december 1978, nummer 17643,
20 afsnit VII.

Farvebilleder kan dannes eller forstærkes ved fremgangsmåder, der i kombination med et farvestof-billed-fremkaldende reduktionsmiddel anvender et oxidationsmiddel i form af et indifferent overgangsmetalionkompleks og/eller
25 et peroxid-oxidationsmiddel. De fotografiske materialer kan være specielt tilpasset til dannelsen af farvebilleder.

De fotografiske materialer kan frembringe farvebilleder gennem selektiv destruktion af farvestoffer eller farvestofforstadier, såsom sølv-farvestof-blegningsmetoder.

30 Det er almen praksis ved frembringelse af farvebilleder i fotografiske sølvhalogenidmaterialer at fjerne det fremkaldte sølv ved blegning. En sådan fjernelse kan forstærkes ved at inkorporere et blegeaccelereringsmiddel eller et forstadium deraf i en behandlingsopløsning eller
35 i et lag af materialet. I nogle tilfælde er den mængde sølv, der dannes ved fremkaldelse, lille i forhold til mængden af produceret farvestof, især ved farvebilledforstærkning,

0

som ovenfor beskrevet, og sølvblegning kan udelades uden væsentlig synlig virkning. I yderligere anvendelser bibeholdes sølvbilledet, og farvebilledet er beregnet til at forøge eller supplere den tæthed, der er tilvejebragt ved sølvbilledet. I tilfælde af farvestofforstærket sølvbilleddannelse foretrækkes det almindeligvis at danne et neutralt farvestof eller en kombination af farvestoffer, som tilsammen frembringer et neutralt billede.

10 Delvis kornfremkaldelse

Det er erkendt og beskrevet inden for området, at nogle fotodetektorer, f.eks. halvledere i videokameraer, udviser detektive kvanteudbytter, som er overlegne over for kvanteudbytterne af fotografiske sølvhalogenidmaterialer. En undersøgelse af de grundlæggende egenskaber af konventionelle fotografiske sølvhalogenidmaterialer viser, at dette i stor udstrækning skyldes den binære "on-off" natur af individuelle sølvhalogenidkorn, fremfor deres lave kvantesensibilitet. Dette er f.eks. angivet af Shaw, "Multilevel Grains and the Ideal Photographic Detector", Photographic Science and Engineering, bind 16, nr. 3, maj-juni 1972, side 192-200. Hvad der menes med "on-off" natur af sølvhalogenidkorn er, at når et latent billedcenter først er frembragt på et sølvhalogenidkorn, kan kornet fremkaldes fuldstændigt. I reglen er fremkaldelse uafhængig af den lysmængde, der har ramt kornet, over en tærskelmængde, som frembringer et latent billede. Sølvhalogenidkornet frembringer nøjagtig det samme produkt ved fremkaldelse, hvadenten det har absorberet mange photoner og dannet flere latente billedcentre eller kun har absorberet et minimalt antal photoner til tilvejebringelse af et enkelt latent billedcenter.

Ved eksponering med lys dannes f.eks. latente billedcentre i og på sølvhalogenidkornene i de her omhandlede emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold. Nogle korn kan have kun ét latent billedcenter, nogle mange og nogle ingen. Antallet af frembragte latente billedcentre står imidlertid i forhold til mængden af eksponerende stråling.

35

0

Da de tavleformede korn kan være forholdsvis store i diameter, og da deres forhold mellem hastighed og kornfinhed kan være højt, især når de er dannet af praktisk talt optimalt kemisk sensibiliseret og spektralsensibiliseret sølvbromidiodid, kan deres hastighed være relativ høj. Da antallet af latente billedcentre i eller på hvert korn står i direkte forhold til den eksponeringsmængde, som kornet har modtaget, er potentialet til stede for et højt detektivt kvanteudbytte, forudsat at denne oplysning ikke går tabt ved fremkaldelsen.

10

I en foretrukken udførelsesform fremkaldes hvert latent billedcenter til forøgelse af dets størrelse uden helt at fremkalde sølvhalogenidkornene. Dette kan gennemføres ved at afbryde sølvhalogenidfremkaldelsen på et tidligere trin end sædvanligt, i god tid inden den optimale fremkaldelse for almindelige fotografiske anvendelser er opnået. En anden metode er at anvende et DIR-koblingsmiddel og en farvefremkalder. Den inhibitor, der frigøres ved kobling, kan anvendes til forhindring af fuldstændig fremkaldelse af sølvhalogenidkornene. I en foretrukken udførelsesform for udførelse af dette trin anvendes selv-inhiberende fremkaldere. En selv-inhiberende fremkalder er et middel, som påbegynder fremkaldelsen af sølvhalogenidkorn, men som selv stopper fremkaldelsen, inden sølvhalogenidkornene er fremkaldt helt. Foretrukne fremkaldere er selv-inhiberende : fremkaldere, der indeholder p-phenylendiaminer, f.eks. som beskrevet af Neuberger et al, "Anomalous Concentration Effect: An inverse Relationship Between the Rate of Development and Developer Concentration of Some p-Phenylenediamines", Photographic Science and Engineering, bind 19, nr. 6, november-december 1975, side 327-332. Med afbrudt fremkaldelse eller fremkaldelse i nærværelse af DIR-koblingsmidler kan sølvhalogenidkorn med en længere fremkaldelsesinduktionsperiode end tilstødende fremkaldende korn fuldstændigt udelukkes fra fremkaldelse. Anvendelsen af en selv-inhiberende fremkalder har imidlertid den fordel, at fremkaldelse af et individuelt sølvhalogenid-

35

0

korn ikke er inhiberet, før en vis fremkaldelse af dette korn er indtrådt.

En forøgelse af fremkaldelsen af de latente billedcentre tilvejebringer mange sølvpletter. Disse pletter er proportionale i størrelse og antal med graden af eksponering af hvert korn. Eftersom de foretrukne selv-inhiberende fremkaldere indeholder farvefremkaldere, kan den frembragte oxiderede fremkalder omsættes med et farvestof-dannende koblingsmiddel til dannelse af et farvestofbillede. Da kun en begrænset mængde sølvhalogenid fremkaldes, er mængden af det farvestof, der kan dannes på denne måde, imidlertid også begrænset. En metode, som fjerner en hvilken som helst sådan begrænsning på den maksimale farvestoftæthedsdannelse, men som bibeholder proportionaliteten mellem farvestoftæthed og graden af eksponering, er at anvende en sølvkatalyseret oxidationsreduktionsomsætning under anvendelse af et peroxid- eller overgangsmetalionkompleks som oxidationsmiddel og et farvestof-billed-frembringende reduktionsmiddel, såsom en farvefremkalder. Hvor sølvhalogenidkornene danner latente overfladebilledcentre, kan centrene selv tilvejebringe tilstrækkeligt sølv til at katalysere en farvebilledforstærkningsreaktion. Derfor er trinnet til forøgelse af det latente billede ved fremkaldelse ikke absolut essentielt, selv om det foretrækkes. I en foretrukken udførelsesform fjernes alt synligt sølv, der er tilbage i det fotografiske materiale efter dannelse af farvebilledet, ved blegning, hvilket er konventionelt ved farvefotografering.

Det resulterende fotografiske billede er et farvebillede, der udviser en punkt-til-punkt farvestoftæthed, som er proportionalt med mængden af eksponerende stråling. Resultatet er, at det detektive kvanteudbytte af det fotografiske materiale er temmeligt højt. Store fotografiske hastigheder er umiddelbart opnåelige, selv om oxidationsreduktionsreaktioner som ovenfor beskrevet kan medvirke til forøgede mængder kornethed.

0

Kornethed kan formindskes ved at anvende et mikro-cellulært underlag som beskrevet i ovennævnte BE-PS nr. 881.513. Fornemmelsen af kornethed skabes ikke kun ved størrelsen af de individuelle billedfarvestofskyer, men også ved vilkårligheden af deres placering. Ved overtrækning af emulsionerne i en regulær orden af mikroceller dannet af underlaget og udtværing af farvestoffet frembragt i hver mikrocelle, således at det er ensartet helt igennem, kan der frembringes en formindsket fornemmelse af kornethed.

10

Selv om delvis kornfremkaldelse er beskrevet ovenfor med særlig henvisning til dannelse af farvebilleder, kan den også anvendes til dannelse af sølvbilleder. Ved fremkaldelse til frembringelse af et sølvbillede til betragtning kan kornetheden af sølvbilledet formindskes ved at afslutte fremkaldelsen, inden de korn, der indeholder latente billedcentre, er fuldstændigt fremkaldt. Da et større antal sølvcentre eller -pletter kan frembringes ved delvis kornfremkaldelse end ved hel kornfremkaldelse, formindskes fornemmelsen af kornethed ved en given tæthed. En lignende formindskelse i kornethed kan også opnås i farvestofbilleddannelse under anvendelse af inkorporerede koblingsmidler ved at begrænse koncentrationen af koblingsmiddel, således at det er til stede i mindre end det normalt anvendte støkiometriske forhold til sølvhalogenid. Selv om sølvovertræksmængderne i det fotografiske materiale i begyndelsen skal være højere for at tillade, at delvis kornfremkaldelse opnår maksimale tæthedsniveauer, der er sammenlignelige med tæthederne af den totale kornfremkaldelse, kan det sølvhalogenid, der ikke er fremkaldt, fjernes ved fiksering og udvindes. Derfor behøver nettoforbruget af sølv ikke at blive forøget.

30

Ved anvendelse af delvis kornfremkaldelse ved sølvbilleddannelse i fotografiske materialer med mikrocelleunderlag er det muligt at formindske sølvbilledkornetheden på samme måde som ovenfor beskrevet i forbindelse med farvebilleddannelse. Hvis en sølvhalogenidemulsion ifølge den foreliggende opfindelse f.eks. inkorporeres i et arrangement af mikroceller på et underlag og delvis fremkaldes efter

35

0

billedvis eksponering, frembringes en stor mængde sølvpletter proportionalt med de strålingskvanter, der modtages ved eksponering, og antallet af dannede latente billedcentre. Selv om dækevnen af sølvpletter er lav i sammenligning med den dækevne, der opnås ved total kornfremkaldelse, kan den forøges ved udfiksering af ufremkaldt sølvhalogenid, rehalogenering af det sølv, der er til stede i mikrocellerne, og derpå fysisk fremkaldelse af sølvet tilet ensartet overtræk af fysiske fremkaldelseskerner, der er indeholdt i mikrocellerne.

10 Da sølv, der er fysisk fremkaldt til fine kerner, kan have en meget højere tæthed end kemisk fremkaldt sølv, opnås en meget højere maksimal tæthed let. Desuden frembringer det fysisk fremkaldte sølv en ensartet tæthed inde i hver mikrocelle. Dette medfører en formindskelse af kornethed, idet

15 den vilkårlige forekomst af sølvtæthed erstattes af regelmæssigheden af mikrocellemønstret.

Sensibilitet som en funktion af spektralområde

Når emulsionerne med tavleformede korn med højt sideforhold, der anvendes i de her omhandlede fotografiske materialer, er optimalt sensibiliserede som ovenfor beskrevet inden for et udvalgt spektralområde, og sensibiliteten af emulsionen inden for dette spektralområde sammenlignes med et spektralområde, for hvilket emulsionen ville forventes at være

25 i besiddelse af naturlig sensibilitet på grund af sin halogenidsammensætning, er det blevet iagttaget, at der eksisterer en meget større sensibilitetsforskel end den, der hidtil er blevet iagttaget i konventionelle emulsioner. Utilstrækkelig adskillelse af blå og grønne eller røde sensibiliteter af sølvbromid- og sølvbromidiodidemulsioner har længe været en ulempe i flerfarvefotografering. De fordelagtige spektralsensibilitetsforskelle mellem sølvbromid- og -bromidiodidemulsioner ifølge opfindelsen er illustreret nedenfor med særlig henvisning til fotografiske flerfarvematerialer.

30 Det erkendes imidlertid, at dette kun er en illustrativ anvendelse. De forøgede spektralsensibilitetsforskelle, der udvises af de her omhandlede emulsioner, er ikke begrænset til flerfarvefotografering eller til sølvbromid- eller

35

0 -bromididiodidemulsjoner. Det kan erkendes, at spektral-
sensibilitetsforskellene i de her omhandlede emulsjoner kan
iagttages i fotografiske materialer med et enkelt emulsionslag.
Desuden kan fordele i forøgede spektralsensibilitetsforskelle
5 i forskellige anvendelser opnås med emulsjoner af
en hvilken som helst halogenidsammensætning, der er kendt for
at være anvendelig inden for fotografering. Medens sølvchlorid- og -chloridbromidemulsjoner f.eks. er kendte for at være i be-
siddelse af tilstrækkelig lav naturlig blåsensibilitet, til at
10 de kan anvendes til optagelse af grønt eller rødt lys i fler-
farvefotografering uden beskyttelse imod eksponering med blåt
lys, er der fordele i andre anvendelser til forøgelse
af sensibilitetsforskellen mellem forskellige spektral-
områder. Hvis en emulsion med tavleformede korn med højt
15 sideforhold f.eks. sensibiliseres for infrarød stråling
og billedvis eksponeres i spektralområdet af sensibilisering,
kan den derefter behandles i lys med mindre forøgelse i
de minimale tæthedsniveauer på grund af den formindskede
sensibilitet af de her omhandlede emulsjoner i spektral-
20 områder, der er frie for spektralsensibilisering.

Flerfarvefotografering

Den foreliggende opfindelse kan anvendes til frem-
bringelse af fotografiske flerfarvebilleder. Et hvilket
25 som helst konventionelt fotografisk flerfarvemateriale
indeholdende mindst et sølvhalogenidemulsionslag kan
almindeligvis forbedres ved simpelt hen at tilsætte eller ved at
erstatte med en emulsion med tavleformede korn med højt
sideforhold ifølge den foreliggende opfindelse. Den
30 foreliggende opfindelse kan fuldt ud anvendes til både
additiv flerfarvebilleddannelse og substraktiv flerfarve-
billeddannelse.

Til illustrering af den her omhandlede anvendelse
til additiv flerfarvebilleddannelse kan et filterarrangement,
35 der indeholder mellemliggende blå-, grøn- og rødfiltermaterialer,
anvendes i kombination med et fotografisk materiale ifølge
den foreliggende opfindelse, der er i stand til at frembringe

et sølvbillede. En emulsion med tavleformede korn med højt sideforhold ifølge den foreliggende opfindelse, som er pan-chromatisk sensibiliseret, og som danner et lag i det fotografiske materiale, eksponeres billedvis gennem det additive
5 primære filterarrangement. Efter behandling til frembringelse af et sølvbillede og ved betragtning gennem filterarrangementet ses et flerfarvebillede. Sådanne billeder ses bedst ved projektion. Derfor har eller deler i fællesskab både det fotografiske materiale og filterarrangementet et gennemsig-
10 tigt underlag.

Signifikante fordele kan også opnås ved anvendelsen af den foreliggende opfindelse til fotografiske flerfarve-materialer, som frembringer flerfarvebilleder ud fra kombination af subtraktive primære billeddannende farvestoffer.
15 Sådanne fotografiske materialer består af et underlag og typisk mindst en triade af ovenpå hverandre anbragte sølv-halogenidemulsionslag til separat optagelse af blå, grønne og røde eksponeringer som gul-, magenta- og cyanfarvebilleder. Selv om den foreliggende opfindelse generelt omfatter
20 et hvilket som helst fotografisk flerfarvemateriale af denne type omfattende mindst en sølvhalogenidemulsion med tavleformede korn med højt sideforhold, kan yderligere fordele opnås, når der anvendes sølvbromid- og -bromidiodidemulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold. Derfor angår
25 den følgende beskrivelse visse foretrukne udførelsesformer, som inkorporerer sølvbromid- og -bromidiodidemulsioner, men emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold af en hvilken som helst halogenidsammensætning kan, om ønsket, anvendes i stedet. Medmindre andet er specielt angivet, kan
30 de fotografiske flerfarvematerialer omfatte trækkene ved de tidligere beskrevne fotografiske materialer.

I en særlig foretrukken udførelsesform for opfindelsen danner en minus-blå-sensibiliseret sølvbromid- eller -bromidiodidemulsion med tavleformede korn med højt sideforhold
35 som beskrevet i den foreliggende tekst mindst et af de emulsionslag, der er beregnet til at optage grønt eller rødt lys, i en triade af emulsionslag i et fotografisk flerfarve-

materiale til optagelse af blå, grønt og rødt lys. Emulsionen med tavleformede korn er anbragt til ved eksponering af det fotografiske materiale med neutralt lys ved 5500°K at modtage blå lys foruden det lys, som emulsionen er be-
 5 regnet til at optage. Forholdet mellem det blå og minus-blå lys, som lagene modtager, kan udtrykkes i $\Delta \log E$, hvor

$$\Delta \log E = \log E_T - \log E_B$$

hvor
 10 $\log E_T$ er logaritmen til den eksponering med grønt eller rødt lys, som det er hensigten, at emulsionen med tavleformede korn skal optage, og $\log E_B$ er logaritmen til den samtidige eksponering med blå lys, som emulsionen med tavleformede
 15 korn også modtager. I hvert tilfælde er eksponeringen E meter-candala-sekunder, medmindre andet er angivet.

Ved gennemførelse af den foreliggende opfindelse kan $\Delta \log E$ være mindre end 0,7, fortrinsvis mindre end 0,3, medens der stadig opnås en acceptabel billedkopi
 20 af en flerfarvet genstand. Dette er overraskende i betragtning af det store mængdeforhold af korn, der er til stede i de her omhandlede emulsioner med en gennemsnitlig diameter større end 0,7 μm . Hvis en sammenlignelig emulsion af lignende halogenidsammensætning med ikke-tavleformede eller tavle-
 25 formede korn med lavt sideforhold og en gennemsnitlig korndiameter anvendes i stedet for en sølvbromid- eller -bromid-iodidemulsion med tavleformede korn med højt sideforhold anvendt ifølge den foreliggende opfindelse, vil man opnå et højere og sædvanligvis ~~uacceptabelt~~ niveau farveforvrængning.
 30 Det er kendt inden for området, at farveforvrængning ved grønt eller rødt sensibiliserede sølvbromid- og -bromidiodid-emulsioner kan nedsættes ved nedsættelse af de gennemsnitlige korndiametre, med dette resulterer ligeledes i begrænsning af de maksimalt opnåelige fotografiske hastigheder. Den fore-
 35 liggende opfindelse tilvejebringer ikke kun fordelagtig forskel i blå og minus-blå hastigheder, men er i stand til

0

at tilvejebringe denne fordel uden nogen begrænsning af de maksimale opnåelige minus-blå fotografiske hastigheder. I en særlig foretrukken udførelsesform for opfindelsen er i det mindste emulsionslagene til optagelse af minus-blåt i triaden af emulsionslag til optagelse af blåt, grønt og rødt sølvbromid- eller -bromidiodidemulsjoner, som beskrevet skrevet i den foreliggende tekst. Det falder specielt inden for opfindelsens rækker, at emulsionslaget i triaden til optagelse af blåt foragtigt også kan være en emulsion med tavleformede korn med et højt sideforhold som beskrevet i den foreliggende tekst.

I en særlig foretrukken udførelsesform for opfindelsen har de tavleformede korn, der er til stede i hvert af emulsionslagene i triaden og har en tykkelse på mindre end $0,3 \mu\text{m}$, en gennemsnitlig diameter på mindst $1,0 \mu\text{m}$, fortrinsvis mindst $2,0 \mu\text{m}$. I yderligere en foretrukken udførelsesform for opfindelsen kan de fotografiske flerfarvematerialer tildeles en ISO-hastighedsindeks på mindst 180.

De her omhandlede fotografiske flerfarvematerialer behøver ikke at indeholde noget gulfilterlag beliggende mellem eksponeringskilden og de grønne og/eller røde emulsionslag med tavleformede korn med højt sideforhold til beskyttelse af disse lag imod eksponering med blåt lys, eller gulfilterlaget, hvis et sådant er til stede, kan formindskes i tæthed til under tætheden for et hvilket som helst gulfilterlag, der hidtil har været anvendt til beskyttelse imod eksponering med blåt lys af emulsionslagene i fotografiske materialer til optagelse af rødt eller grønt, som det er hensigten at eksponere i dagslys. I en særlig foretrukken udførelsesform for opfindelsen indskydes der ikke noget emulsionslag til optagelse af blåt lys mellem emulsionslagene i triaden til optagelse af grønt og/eller rødt lys og kilden for eksponerende stråling. Derfor er det fotografiske materiale praktisk talt frit for blåabsorberende materiale mellem de grønne og/eller røde emulsionslag og indfaldende eksponerende stråling.

Selv om der kun kræves en sølvbromid- eller -bromidiodidemulsion med tavleformede korn med højt sideforhold til optagelse af grønt eller rødt som beskrevet ovenfor, inde-

holder det fotografiske flerfarvemateriale mindst tre separate emulsioner til optagelse af henholdsvis blåt, grønt og rødt lys. Andre emulsioner end den nødvendige emulsion med tavleformede korn med højt sideforhold til optagelse af

5 grønt eller rødt kan være af en hvilken som helst konventionel form. Forskellige konventionelle emulsioner er beskrevet i ovennævnte Research Disclosure, nummer 17643, afsnit I. I en foretrukken udførelsesform for opfindelsen indeholder alle emulsionslag sølvbromid- eller -bromidiodidkorn. I en

10 særlig foretrukken udførelsesform for opfindelsen består mindst et emulsionslag til optagelse af grønt lys og mindst et emulsionslag til optagelse af rødt lys af en emulsion med tavleformede korn med højt sideforhold som beskrevet i den foreliggende tekst. Hvis der tilvejebringes mere end et

15 emulsionslag til optagelse i den grønne og/eller røde del af spektret, foretrækkes det, at i det mindste det hurtigere emulsionslag indeholder en emulsion med tavleformede korn med højt sideforhold som ovenfor beskrevet. Det erkendes naturligvis, at alle emulsionslag til optagelse af

20 blåt, grønt og rødt i det fotografiske materiale, om ønsket, fordelagtigt kan indeholde tavleformede korn som ovenfor beskrevet, selv om dette ikke er nødvendigt til ud-

øvelse af den foreliggende opfindelse.

Den foreliggende opfindelse er fuldt ud anvendelig

25 til fotografiske flerfarvematerialer som ovenfor beskrevet, hvori hastigheden og kontrasten af emulsionslagene til optagelse af blåt, grønt og rødt varierer meget. Den relative blåinsensibilitet af grøn- eller rødspektralsensibiliserede sølvbromid- eller sølvbromidiodidemulsionslag med tavle-

30 formede korn med højt sideforhold ifølge opfindelsen tillader, at emulsionslag til optagelse af grønt og/eller rødt er beliggende et hvilket som helst sted inde i et fotografisk flerfarvemateriale uafhængigt af de resterende emulsionslag og uden at tage nogen som helst forholdsregler

35 for at undgå eksponering heraf med blåt lys.

0

Den foreliggende opfindelse kan især anvendes til fotografiske flerfarvematerialer, der er beregnet til nøjagtigt at gengive farverne, når de eksponeres i dagslys. Fotografiske materialer af denne type er ejendommelige ved at de frembringer blå, grønne og røde eksponeringsoptagelser af praktisk talt afstemt kontrast og begrænset hastighedsvariation, når de eksponeres med en 5500°K (dagslys) kilde. Udtrykket "praktisk talt afstemt kontrast" betyder, som det anvendes i den foreliggende tekst, at de blå, grønne og røde optagelser varierer i kontrast med mindre end 20%, fortrinsvis mindre end 10%, baseret på kontrasten af den blå optagelse. Den begrænsede hastighedsvariation af de blå, grønne og røde optagelser kan udtrykkes som en hastighedsvariation ($\Delta \log E$) på mindre end $0,3 \log E$, hvor hastighedsvariationen er den største af forskellene mellem hastigheden af den grønne eller røde optagelse og hastigheden af den blå optagelse.

Målinger af både kontrasten og den logaritmiske hastighed, der er nødvendige for at bestemme disse forhold for de her omhandlede fotografiske materialer, kan bestemmes ved at eksponere et fotografisk materiale ved en farvetemperatur på 5500°K gennem en spektralt ikke-selektiv (neutral tæthed) trinkile, f.eks. en carbonforsøgsgenstand, og ved at behandle det fotografiske materiale, fortrinsvis under de behandlingsbetingelser, som det er hensigten at anvende. Ved måling af de blå, grønne og røde tætheder af det fotografiske materiale for transmission af blåt lys på 435,8 nm i bølgelængde, grønt lys på 546,1 nm i bølgelængde og rødt lys på 643,8 nm i bølgelængde, som beskrevet af American Standard PH2.1-1952, offentliggjort af American National Standards Institute (ANSI), 1430 Broadway, New York, N.Y. 10018, kan de blå, grønne og røde karakteristikumkurver aftegnes for det fotografiske materiale. Hvis det fotografiske materiale har et reflekterende underlag fremfor et transparent underlag, kan reflektionstætheder anvendes i stedet for transmissionstætheder. Fra de blå, grønne og røde karakteristikumkurver kan hastighed og kontrast konstateres

0

på kendt måde af en fagmand. Den specifikke målingsmetode for hastighed og kontrast er af mindre betydning, forudsat at hver af de blå, grønne og røde optagelser måles identisk til sammenligningsformål. Forskellige metoder til sensitometrisk

5 standardmåling for fotografiske flerfarvematerialer, der er beregnet til forskellige fotografiske anvendelser, er offentliggjort af ANSI. Følgende er repræsentativ: American Standard PH2.21-1979, PH2.47-1979 og PH2.27-1979.

De her omhandlede fotografiske flerfarvematerialer, der

10 er i stand til nøjagtigt at gengive farver, når de eksponeres i dagslys, frembyder signifikante fordele i forhold til konventionelle fotografiske materialer, der udviser disse egenskaber. I de her omhandlede fotografiske materialer kan man stole på den begrænsede blåsensibilitet af de grønt

15 og rødt spektralsensibiliserede sølvbromid- eller -bromid-iodidemulsionslag med tavleformede korn til opnåelse af forskel i den blå hastighed i emulsionslag til optagelse af blåt og den blå hastighed i emulsionslagene til optagelse af minus-blåt. Afhængigt af den specifikke anvendelse kan anvendelsen af

20 tavleformede korn i emulsionslagene til optagelse af grønt og rødt i sig selv tilvejebringe en fordelagtig stor forskel i reaktionen på blåt i emulsionslagene til optagelse af blåt og minus-blåt.

I nogle anvendelser kan det være ønskeligt yderligere at

25 forøge forskellen i blåhastigheden i emulsionslagene til optagelse af blåt og minus-blåt ved anvendelse af konventionelle metoder til opnåelse af forskellig blåhastighed for at supplere forskellene i blåhastighed opnået ved tilstedeværelsen af tavleformede korn med højt sideforhold. Hvis

30 et fotografisk materiale f.eks. anbringer det hurtigste emulsionslag til optagelse af grønt nærmest den eksponerende strålingskilde og det hurtigste emulsionslag til optagelse af blåt fjernest fra den eksponerende strålingskilde, kan forskellen i blåhastighederne af emulsionslagene til op-

35 tagelse af blåt og grønt, selv om den er en hel størrelsesorden ($1,0 \log E$) forskellig, når emulsionerne overtrækkes separat og eksponeres, effektivt nedsættes ved lagrækkefølge-

0

arrangementet, idet emulsionslaget til optagelse af grønt modtager alt blå lys under eksponering, medens emulsionslaget til optagelse af grønt og andre overliggende lag kan absorbere eller reflektere noget af det blå lys, inden

5 det når emulsionslaget til optagelse af blå. I sådanne tilfælde kan det være fordelagtigt at anvende et større mængdeforhold af iodid i emulsionslaget til optagelse af blå lys til supplerende af de tavleformede korn ved forøgelse af forskellen i blåhastigheden i emulsionslagene til optagelse

10 af blå og minus-blå. Når et emulsionslag til optagelse af blå er nærmere den eksponerende strålingskilde end emulsionslaget til optagelse af minus-blå, kan man anvende et gulfiltermateriale med begrænset tæthed overtrukket mellem emulsionslagene til optagelse af blå og minus-blå

15 for at forøge blå- og minus-blå-adskillelsen. Det er imidlertid ikke i nogle tilfælde nødvendigt at gøre brug af nogle af disse konventionelle metoder til adskillelse af hastigheden i den udstrækning, at de selv tilvejebringer en forskel på en størrelsesorden i forskellen i blåhastigheden eller en tilnærmelse dertil, som det hidtil har været

20 nødvendigt inden for det fotografiske område. Dette udelukkes imidlertid ikke, hvis en eksceptionel stor forskel i blå- og minus-blå-hastigheden ønskes for en specifik anvendelse. Den foreliggende opfindelse opnår således formålet med

25 fotografiske flerfarvematerialer, som er beregnet til nøjagtig gengivelse af billedfarver, når de eksponeres under afbalancerede belysningsbetingelser, medens et meget bredere valg i materialekonstruktion tillades, end det, der hidtil har været muligt.

30 Fotografiske flerfarvematerialer beskrives ofte i form af farvedannende enhedslag. Mest almindeligt indeholder fotografiske flerfarvematerialer tre ovenpå hverandre anbragte farvedannende enhedslag, der hver indeholder mindst et sølvhalogenid-emulsionslag, der er i stand til at optage eksponering med en

35 forskellig tredjedel af spektret, og som er i stand til at tilvejebringe et komplementært subtraktivt primært farvebillede. Således anvendes de farvedannende enhedslag til

0 optagelse af blå, grønt og rødt til frembringelse af hen-
holdsvis gul-, magenta- og cyanfarvestofbilleder. Farve-
billeddannelsesmaterialer behøver ikke at være til stede
i noget farvedannende enhedslag, men kan fuldt ud tilføres
5 fra behandlingsopløsninger. Når farvebilleddannelses-
materialer inkorporeres i det fotografiske materiale, kan
de være beliggende i et emulsionslag eller i et lag, der
er beliggende til modtagelse af oxideret fremkaldende eller
elektronoverførende middel fra et tilstødende emulsionslag
10 i samme farvedannende enhedslag.

For at forhindre bevægelse af oxiderede fremkaldende
eller elektronoverførende midler mellem farvedannende en-
hedslag med resulterende farveforringelse, er det almen
praksis at anvende fjernelsesmidler. Fjernelsesmidlerne
15 kan være anbragt i selve emulsionslagene, som beskrevet i
US-PS nr. 2.937.086 og/eller i de mellemliggende lag mellem
tilstødende farvedannende enhedslag, som beskrevet i
US-PS nr. 2.336.327.

Selv om hvert farvedannende enhedslag kan indeholde
20 et enkelt emulsionslag, er to, tre eller flere emulsionslag
med forskellige fotografiske hastigheder ofte inkorporeret
i et enkelt farvedannende enhedslag. Hvor det ønskede lag-
rækkefølgearrangement ikke tillader, at flere emulsionslag
med forskellige hastigheder optræder i et enkelt farvedannende
25 enhedslag, er det almen praksis at tilvejebringe flere
(almindeligvis to eller tre), farvedannende enhedslag til
optagelse af blå, grønt og/eller rødt i et enkelt foto-
grafisk materiale.

Det er et enestående træk ved den foreliggende op-
30 findelse, at mindst et emulsionslag til optagelse af
grønt eller rødt indeholdende tavleformede sølvbromid- eller
-bromidiodidkorn som ovenfor beskrevet er beliggende i
det fotografiske flerfarvemateriale til modtagelse af en
forøget mængde blå lys ved billedvis eksponering af det
35 fotografiske materiale. Den forøgede mængde blå lys, der
når emulsionslaget med tavleformede korn med højt side-
forhold, kan være resultatet af formindsket absorption af blå lys

0 i et overliggende gulfilterlag eller fortrinsvis fuldstæn-
dig eliminering af overliggende gulfilterlag. Den forøgede
mængde blå lys, der når emulsionslaget med tavleformede
korn med højt sideforhold, kan også stamme fra en ændret an-
bringelse af det farvedannende enhedslag, hvori det er
5 indeholdt nærmere kilden for eksponerende stråling. F.eks.
kan farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og rødt
indeholdende emulsioner med tavleformede korn med højt
sideforhold til optagelse af grønt og rødt være an-
10 bragt nærmere kilden foreksponerende stråling end et
farvedannende enhedslag til optagelse af blå.

De her omhandlede fotografiske flerfarvematerialer
kan være af en hvilken som helst passende form, der opfylder
ovennævnte krav. Et hvilket som helst af de seks mulige
15 lagarrangementer i tabel 27A, side 211, beskrevet af
Gorokhovskii, Spektral Studies of the Photographic Process,
Focal Press, New York, kan anvendes. Til tilvejebringelse
af en enkel, specifik illustration er det muligt til
et konventionelt fotografisk flerfarvesølvhalogenid-
20 materiale under dets fremstilling at tilføje et eller flere
emulsionslag med tavleformede korn med højt sideforhold
sensibiliseret til den minus-blå del af spektret og
anbragt til modtagelse af eksponerende stråling før de
resterende emulsionslag. I de fleste tilfælde er foretrak-
25 kes det imidlertid at anvende et eller flere emul-
sionslag med tavleformede korn med højt sideforhold til
optagelse af minus-blå i stedet for konventionelle emulsionslag
til optagelse af minus-blå, eventuelt i kombination
med modifikationer i lagrækkefølgearrangementet. Opfindelsen
30 vil forstås bedre under henvisning til følgende foretrukne
illustrative udførelsesformer.

0

Lagrækkefølgearrangement I

Eksponerering



B

5

IL

TG

10

IL

TR

15

Lagrækkefølgearrangement II

Eksponerering



TFB

20

IL

TFG

IL

25

TFR

IL

30

SB

IL

SG

35

IL

SR

0

Lagrækkefølgearrangement III

Eksposering



TG

5

IL

TR

10

IL

B

15

Lagrækkefølgearrangement IV

Eksposering



TFG

20

IL

TFR

IL

25

TSG

IL

30

TSR

IL

B

35

0

Lagrækkefølgearrangement V

Eksponering



TFG

5

IL

TFR

10

IL

TFB

IL

15

TSG

IL

20

TSR

IL

SB

25

30

35

0

Lagrækkefølgearrangement VI

Eksponering



TFR

5

IL

TB

10

IL

TFG

IL

15

TFR

IL

20

SG

IL

SR

25

30

35

0

Lagrækkefølgearrangement VII

Eksponering

↓

TFR

5

IL

TFG

10

IL

TB

IL

15

TFG

IL

20

TSG

IL

TFR

25

IL

TSR

30

35

0

Lagrækkefølgearrangement VIII

Eksponering



TFR

5

IL

FB

10

SB

IL

FG

15

SG

IL

20

FR

SR

25

30

35

0	<u>Lagrækkefølgearrangement IX</u>
	Eksposering
	↓
	TFR
5	IL
	FB
10	SB
	IL
	FG
15	IL
	FR
20	IL
	SG
	IL
25	SR

hvor B, G og R betegner konventionelle farvedannende enheds-
 30 lag til optagelse af henholdsvis blåt, grønt og rødt,

T foran de farvedannende enhedslag B, G eller R
 angiver, at emulsionslaget eller -lagene indeholder
 en sølvbromid- eller -bromidiodidemulsion med tavleformede
 korn med højt sideforhold, som nærmere beskrevet ovenfor,

35 F foran de farvedannende enhedslag B, G eller R
 angiver, at det farvedannende enhedslag er hurtigere i
 fotografisk hastighed end mindst et andet farvedannende enheds-

0 lag, der optager lyseksponering i samme tredjedel af spektret i det samme lagrækkefølgearrangement,

S foran de farvedannende enhedslag B, G eller R angiver, at det farvedannende enhedslag er langsommere i
5 fotografisk hastighed end mindst et andet farvedannende enhedslag, som optager lyseksponering i samme tredjedel af spektret i samme lagrækkefølgearrangement, og

IL betegner et mellemliggende lag, der indeholder et fjernelsesmiddel, men som er praktisk taget frit for gul-
10 filtermaterialer. Hvert hurtigere eller langsommere farvedannende enhedslag kan variere i fotografisk hastighed fra et andet farvedannende enhedslag, som optager lyseksponering i samme tredjedel af spektret, som et resultat af dets beliggenhed i lagrækkefølgearrangement, dets naturlige
15 hastighedsegenskaber eller en kombination af begge.

I lagrækkefølgearrangementer I til IX er underlagets placering ikke vist. I almen praksis vil underlaget i de fleste tilfælde være beliggende fjernest fra kilden foreksponerende stråling, dvs. under lagene som vist.
20 Hvis underlaget er farveløst og spejlende transmitterende, dvs. transparent, kan det være anbragt mellem eksponeringskilden og de angivne lag. Mere generelt kan underlaget være anbragt mellem eksponeringskilden og et hvilket som helst farvedannende enhedslag, som er beregnet til optage lys, for hvilket underlaget er transpa-
25 rent.

Idet lagrækkefølgearrangement I først skal forklares, vil det ses, at det fotografiske materiale er praktisk taget frit for gulfiltermateriale. Ved konventionel praksis for
30 materialer, der indeholder gulfiltermateriale, ligger det farvedannende enhedslag til optagelse af blått imidlertid nærmest kilden for eksponerende stråling. I enkel udførelsesform består hvert farvedannende enhedslag af et enkelt sølvhalogenidemulsionslag. I en anden udførelsesform kan hvert farvedannende
35 enhedslag indeholde to, tre eller flere forskellige sølvhalogenidemulsionslag. Når en triade af emulsionslag, et med højeste hastighed fra hvert af de

0 farvedannende enhedslag, sammenlignes, er de fortrinsvis
praktisk taget afstemt i kontrast, og den fotografiske
hastighed af emulsionslagene til optagelse af grønt og
rødt er forskellig fra hastigheden af emulsionslaget til
5 optagelse af blått med mindre end 0,3 log E. Når der er to,
tre eller flere forskellige emulsionslag, der varierer i
hastighed, i hvert farvedannende enhedslag, er der fortrin-
vis to, tre eller flere triader af emulsionslag i
lagrækkefølgearrangement I med det angivne forhold mellem
10 kontrast og hastighed. Fraværelsen af gulfiltermateriale
under det farvedannende enhedslag til optagelse af blått
forøger den fotografiske hastighed for denne enhed.

Det er ikke nødvendigt, at de mellemliggende lag
er praktisk taget frie for gulfiltermateriale i lagrække-
15 følgearrangement I. Mindre end gangse mængder gulfilter-
materiale kan anbringes mellem de farvedannende enheder til
optagelse af blått og grønt uden at komme uden for rammerne for
den foreliggende opfindelse. Desuden kan de mellemliggende
lag, der adskiller de farvedannende enhedslag til optagelse
20 af grønt og rødt, indeholde indtil konventionelle mængder
gulfiltermateriale uden at komme uden for den foreliggende op-
findelse. Når konventionelle mængder gulfiltermateriale an-
vendes, er den farvedannende enhed til optagelse af rødt ikke
begrænset til anvendelsen af tavleformede sølvbromid- eller
25 -bromidiodidkorn, som ovenfor beskrevet, men kan antage
en hvilken som helst konventionel form, dog begrænset af de an-
givne kontrast- og hastighedshensyn.

For at undgå gentagelse beskrives kun specielt de træk, der
adskiller lagrækkefølgearrangementerne II til IX fra lagrækkefølge-
30 arrangement I. I lagrækkefølgearrangement II tilvejebringes
to separate farvedannende enhedslag til optagelse af blått,
grønt og rødt fremfor at inkorporere hurtigere og lang-
sommere emulsionslag til optagelse af blått, rødt eller
grønt i samme farvedannende enhedslag. Kun emulsionslaget
35 eller -lagene i de hurtigere farvedannende enheder behøver
at indeholde tavleformede sølvbromid- eller -bromidiodidkorn
som ovenfor beskrevet. På grund af deres langsommere hastig-

0

heder og på grund af de ovenover liggende hurtigere farvedannende
enhedslag til optagelse af blå, er de langsommere
farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og rødt
tilstrækkeligt beskyttede imod eksponering med blå lys
5 uden at anvende et gulfiltermateriale. Anvendelsen af
sølvbromid- eller -bromididiodidemulsjoner med
tavleformede korn med højt sideforhold i emulsionslaget
eller -lagene i de langsommere farvedannende enhedslag til
optagelse af grønt og/eller rødt er naturligvis ikke ude-
10 lukket. Ved at anbringe de hurtigere farvedannende en-
hedslag til optagelse af rødt over det langsommere farve-
dannende enhedslag til optagelse af grønt kan forøget
hastighed opnås, som beskrevet i US-PS nr. 4.184.876, DE-OS
nr. 2.704.797 og DE-OS nr. 2.622.923, nr. 2.622.924 og nr.
15 2.704.826.

Lagrækkefølgearrangement III er forskelligt fra
lagrækkefølgearrangement I ved, at det farvedannende enheds-
lag til optagelse af blå er anbragt fjernest fra ekspo-
neringskilden. Dette placerer så det farvedannende enheds-
20 lag til optagelse af grønt nærmest og det farvedannende
enhedslag til optagelse af rødt nærmere eksponeringskilden.
Dette arrangement er i høj grad fordelagtigt til frem-
bringelse af skarpe flerfarvede billeder af høj kvalitet.
Det farvedannende enhedslag til optagelse af grønt,
25 som yder det vigtigste visuelle bidrag til flerfarvebilleddannelse,
er som et resultat af, at det er anbragt nærmest eksponerings-
kilden, i stand til at frembringe et meget skarpt billede,
idet der ikke er nogle overliggende lag, der kan sprede
lyset. Det farvedannende enhedslag til optagelse af rødt,
30 som yder det næstvigtigste visuelle bidrag til det fler-
farvede billede, modtager lys, som kun har passeret
gennem det farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og
derfor ikke er blevet spredt i et farvedannende enhedslag
til optagelse af blå. Selv om det farvedannende enhedslag
35 til optagelse af blå taber ved sammenligning med lag-
rækkefølgearrangement I, opvejer tabet i skarphed ikke
de fordele, der opnås i de farvedannende enhedslag til op-

0

tagelse af grønt og rødt, idet det farvedannende enhedslag til optagelse af blåt yder langt det mindst signifikante visuelle bidrag til det fremstillede flerfarvede billede.

Lagrækkefølgearrangement IV udvider lagrækkefølgearrangement III til at omfatte farvedannende enhedslag til
5 optagelse af grønt og rødt indeholdende separate hurtigere og langsommere emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold. Lagrækkefølgearrangement V er forskelligt fra lagrækkefølgearrangement IV ved tilvejebringelse af et yderligere farvedannende enhedslag til
10 optagelse af blåt over de langsommere farvedannende enhedslag til optagelse af grønt, rødt og blåt. Det hurtigere farvedannende enhedslag til optagelse af blåt anvender sølvbromid- eller -bromidiodidemulsion med tavleformede korn med højt sideforhold som ovenfor beskrevet.
15 Det hurtigere farvedannende enhedslag til optagelse af blåt virker i dette tilfælde til absorption af blåt lys og formindsker derfor den mængde blåt lys, der når de langsommere farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og rødt. I en anden udførelsesform er det ikke nødvendigt, at de langsommere farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og rødt anvender emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold.

Lagrækkefølgearrangement VI er forskelligt fra lagrækkefølgearrangement IV ved, at et farvedannende enhedslag med
25 tavleformede korn til optagelse af blåt er anbragt mellem de farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og rødt og kilden for eksponerende stråling. Som påpeget ovenfor kan det farvedannende enhedslag med tavleformede korn til optagelse af blåt bestå af et eller flere emulsionslag med
30 tavleformede korn til optagelse af blåt, og hvor flere emulsionslag til optagelse af blåt er til stede, kan de variere i hastighed. Til kompensation for den mindre gunstige position, som de farvedannende enhedslag til optagelse af rødt ellers ville indtage, er lagrækkefølgearrangement VI også
35 forskellig fra lagrækkefølgearrangement IV ved tilvejebringelsen af en andet hurtigt farvedannende enhedslag til optagelse af rødt, som er beliggende mellem det farvedannende enheds-

0 lag med tavleformede korn til optagelse af blått og kilden
for eksponerende stråling. På grund af den gunstige be-
liggenhed, som det andet hurtige farvedannende enhedslag
med tavleformede korn til optagelse af rødt har, er det
5 hurtigere end det første hurtige enhedslag til optagelse af
rødt, hvis de to hurtige enhedslag til optagelse af rødt
inkorporerer identiske emulsioner. Det erkendes naturligvis,
at det første og det andet hurtige farvedannende enhedslag
med tavleformede korn til optagelse af rødt om ønsket kan
10 udgøres af ens eller forskellige emulsioner, og at
deres relative hastigheder kan indstilles ved metoder, der
er velkendte for en fagmand inden for området. I stedet for
at anvende to hurtige enhedslag til optagelse af rødt som
vist kan det andet hurtige enhedslag til optagelse af rødt,
15 om ønsket, erstattes af et andet hurtigt farvedannende
enhedslag til optagelse af grønt. Lagrækkefølgearrangement VII
kan være identisk med lagrækkefølgearrangement VI, men er
forskellig ved tilvejebringelsen af både et andet hurtigt
farvedannende enhedslag med tavleformede korn til optagelse
20 af rødt og et andet hurtigt farvedannende enhedslag med
tavleformede korn til optagelse af grønt indskudt mellem
den eksponerende strålingskilde og det farvedannende en-
hedslag med tavleformede korn til optagelse af blått.

Arrangementer VIII og IX er konventionelle lagarran-
25 gementer, hvori de mellemliggende lag under de lag, der
optager blått lys, indeholder et gulfilter. Disse strukturer
anvender imidlertid en sølvhalogenidemulsion med tavleformede
korn med højt sideforhold i emulsionslaget nærmest den
eksponerende kilde. Emulsionerne med tavleformede korn kan
30 være sensibiliserede til optagelse af rødt lys som angivet,
sensibiliserede til optagelse af grønt lys, eller lagene
kan parvis være sensibiliserede til optagelse af henholdsvis
rødt og grønt lys.

Mange andre fordelagtige lagrækkefølgearrangementer
35 er naturligvis mulige, idet lagrækkefølgearrangementer I til
IX kun tjener til illustrering. I hvert af de forskellige
lagrækkefølgearrangementer kan tilsvarende farvedannende

0

enhedslag til optagelse af grønt og rødt ombyttes indbyrdes, dvs. de hurtigere farvedannende enhedslag til optagelse af rødt og grønt kan være indbyrdes ombyttet i de forskellige lagrækkefølgearrangementer, og yderligere eller alternativt kan de langsommere farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og rødt være indbyrdes ombyttet.

Selv om fotografiske emulsioner, der er beregnet til at danne flerfarvede billeder bestående af kombinationer af subtraktive primære farvestoffer, normalt antager form af flere ovenover hverandre anbragte lag indeholdende inkorporerede farvestofdannende materialer, såsom farvestofdannende koblingsmidler, er dette på ingen måde nødvendigt. Tre farvedannende komponenter, normalt betegnet pakker, som hver især indeholder en sølvhalogenidemulsion til optagelse af lys i en tredjedel af det synlige spektrum og et koblingsmiddel, der er i stand til at danne et komplementært subtraktivt primært farvestof, kan sammen anbringes i et enkelt lag i et fotografisk materiale til frembringelse af flerfarvede billeder. Eksempelvis blandede fotografiske flerfarvepakkematerialer er beskrevet i US-PS nr. 2.698.794 og nr. 2.843.489.

Det er den forholdsvis store forskel i blå- og minus-blå-sensibiliteterne af de farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og rødt og indeholdende sølvbromid- eller -bromididemulsioner med tavleformede korn, der tillader formindskelse eller eliminering af gulfiltermaterialer og/eller anvendelsen af hidtil ukendte lagrækkefølgearrangementer. En metode, der kan anvendes til tilvejebringelse af en kvantitativ måling af den relative reaktion af farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og rødt over for blå lys i fotografiske flerfarvematerialer, er gennem en trinplade at eksponere en prøve af et her omhandlet fotografisk flerfarvemateriale ved først at anvende en neutral eksponeringskilde, dvs. lys ved 5500°K og derefter at behandle prøven. En anden prøve eksponeres derpå på samme måde, med undtagelse af indskud af et "Wratten 98" filter, som kun transmitterer lys mellem 400 og 490 nm, og derefter behandles

0

på samme måde. Ved anvendelse af blå, grønne og røde transmissionstætheder, bestemt ifølge American Standard PH2.1-1952, som ovenfor beskrevet, kan tre farvestofkarakteristikumkurver afbildes for samme prøve. Forskellene Δ og Δ' i blåhastighed af de(t) farvedannende enhedslag til optagelse af blåt og blåhastigheden af de(t) farvedannende enhedslag til optagelse af grønt eller rødt kan bestemmes ud fra forholdet:

$$\begin{aligned} 10 \quad (A) \quad \Delta &= (B_{W98} - G_{W98}) - (B_N - G_N) \text{ eller} \\ (B) \quad \Delta' &= (B_{W98} - R_{W98}) - (B_N - R_N) \end{aligned}$$

hvor B_{W98} er blåhastigheden af de(t) farvedannende enhedslag til optagelse af blåt eksponeret gennem "Wratten 98" filtret;
 15 G_{W98} er blåhastigheden af de(t) farvedannende enhedslag til optagelse af grønt eksponeret gennem "Wratten 98" filtret;
 R_{W98} er blåhastigheden af de(t) farvedannende enhedslag til optagelse af rødt eksponeret gennem "Wratten 98" filtret;
 B_N er blåhastigheden af de(t) farvedannende enhedslag til
 20 optagelse af blåt eksponeret med neutralt (5500°K) lys;
 G_N er grønhastigheden af de(t) farvedannende enhedslag til optagelse af grønt eksponeret med neutralt (5500°K) lys, og
 R_N er rødhastigheden af de(t) farvedannende enhedslag til optagelse af rødt eksponeret med neutralt (5500°K) lys.

25 Ovennævnte beskrivelse tillægger de farvedannende enhedslag til optagelse af blåt, grønt og rødt blå, grønne og røde tætheder, uden hensyn til uønsket spektralabsorption af gul-, magenta- og cyanfarvestoffer. En sådan uønsket spektralabsorption er sjældent af tilstrækkelig
 30 størrelse til håndgribeligt af påvirke de resultater, der opnås til de formål, hvortil de her anvendes.

De her omhandlede fotografiske flerfarvematerialer udviser i fraværelse af et hvilket som helst gulfiltermateriale en blåhastighed for de farvedannende enhedslag
 35 til optagelse af blåt, som er mindst seks gange, fortrinsvis mindst otte gange, og optimalt mindst ti gange blåhastigheden for farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og/eller

0 rødt indeholdende emulsioner med tavleformede korn med højt
 sideforhold som ovenfor beskrevet. Til sammenligning viser
 et nedenstående eksempel, at et konventionelt fotografisk
 flerfarvemateriale, der mangler gulfiltermaterialer, ud-
 5 viser en forskel i blåhastighed mellem det farvedannende
 enhedslag til optagelse af blå og de(t) farvedannende en-
 hedslag til optagelse af grønt på mindre end 4 gange
 (0,55 log E) i sammenligning med næsten 10 gange (0,95
 1 og E) for et sammenligneligt fotografisk flerfarvemateriale ifølge
 10 den foreliggende opfindelse. Denne sammenligning belyser
 den fordelagtige nedsættelse i blåhastighed af de far-
 vedannende enhedslag til optagelse af grønt, som kan opnås
 ved at anvende sølvbromid- eller -bromidiodidemulsioner med
 tavleformede korn med højt sideforhold.

15 Et andet mål for den store forskel i blå- og minus-
 -blå-sensibiliteterne af de her omhandlede fotografiske
 flerfarvematerialer er at sammenligne grønhastigheden af et
 farvedannende enhedslag til optagelse af grønt eller rødhastigheden af et farvedannende enhedslag til optagelse af
 20 rødt med dets blåhastighed. De ovenfor nævnte metoder til
 eksponering og behandling anvendes med den undtagelse, at
 eksponeringen med neutralt lys ændres til en minus-blå-
 -eksponering ved indskud af et "Wratten 9" filter, som kun
 transmitterer lys over 490 nm. De kvantitative forskelle Δ''
 25 og Δ''' , der bestemmes, er

$$(C) \quad \Delta'' = G_{W9} - G_{W98} \text{ eller}$$

$$(D) \quad \Delta''' = R_{W9} - R_{W98}$$

30 hvor G_{W98} og R_{W98} er som beskrevet ovenfor;
 G_{W9} er grønhastigheden af de(t) farvedannende enhedslag til
 optagelse af grønt eksponeret gennem "Wratten 9" filtret, og
 R_{W9} er rødhastigheden af de(t) farvedannende enhedslag til
 optagelse af rødt eksponeret gennem "Wratten 9" filtret. Den ønskede
 35 spektralabsorption af farvestofferne er igen sjældent hånd-
 gribelig og lades ude af betragtning.

0

Farvedannende enhedslag indeholdende tavleformede sølvbromid- eller -bromidiodidemulsjoner til optagelse af rødt og grønt, som ovenfor beskrevet, udviser en forskel mellem deres hastighed i det blå område af spektret og deres hastighed i den del af spektret, for hvilken de er spektralsensibiliserede (dvs. en forskel i deres blå- og minus-blå-hastigheder) på mindst 10 gange ($1,0 \log E$), fortrinsvis mindst 20 gange ($1,3 \log E$). I et nedenstående eksempel er forskellen større end 20 gange ($1,35 \log E$), medens denne forskel for et tilsvarende konventionelt fotografisk flerfarvemateriale, der mangler gulfiltermateriale, er mindre end 10 gange ($0,95 \log E$).

Ved sammenligning af de kvantitative forhold mellem A og B og C og D for det samme materiale, vil resultaterne ikke være identiske, selv om de farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og rødt er identiske (med undtagelse af deres bølgelængder for spektralsensibilisering). Grunden er, at de(t) farvedannende enhedslag til optagelse af rødt i de fleste tilfælde vil modtage lys, der allerede er passeret gennem de(t) tilsvarende farvedannende enhedslag til optagelse af grønt. Hvis et andet materiale fremstilles, som er identisk med det første, med den undtagelse, at de tilsvarende farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og rødt er blevet ombyttet indbyrdes, vil de(t) farvedannende enhedslag til optagelse af rødt i det andet materiale imidlertid udvise praktisk taget identiske værdier for forholdene mellem B og D, som de farvedannende enhedslag til optagelse af grønt i det først materiale udviser for forholdene A og C. Mere præcist, valget af grønspektralsensibilisering i modsætning til rødspektralsensibilisering påvirker ikke signifikant de værdier, der opnås ved ovennævnte kvantitative sammenligninger. Det er derfor almen praksis ikke at differentiere grøn- og rødhastigheder i sammenligning med blåhastigheden, men at betegne grøn- og rødhastigheder generisk som minus-blå-hastigheder.

0

Formindsket højvinkelspredning

De her omhandlede sølvhalogenidemulsjoner med tavleformede korn med højt sideforhold er fordelagtige på grund af deres formindsket højvinkellysspredning i sammen-

5 ligning med ikke-tavleformede emulsjoner med tavleformede korn og med lavere sideforhold. Som nævnt ovenfor med henvisning til fig. 2 har det længe være erkendt inden for området, at billedskarpheden nedsættes med voksende tykkelse af et eller flere sølvhalogenidemulsionslag. Af

10 fig. 2 fremgår det imidlertid også, at den til siden forskudte komponent af lysspredning (x og $2x$) vokser direkte med vinkel θ . I den udstrækning, at vinkel θ forbliver lille, forbliver den laterale forskydning af lysspredning lille, og billedskarpheden forbliver høj.

15 Fordelagtige skarphedsegenskaber, der er opnåelige med de her omhandlede fotografiske materialer ved anvendelse af emulsjoner med tavleformede korn med højt sideforhold, kan tilskrives formindskelsen i højvinkelspredning. Dette kan påvises kvantitativt. Under henvisning til fig. 4 over-

20 trækkes en prøve af en emulsion 1 som beskrevet i den foreliggende tekst på et transparent (spejlende transmitterende) underlag 3 i en sølvovertræksmængde på $1,08 \text{ g/m}^2$. Selv om det ikke er vist, nedsænkes emulsionen og underlaget fortrinsvis i en væske med et praktisk taget samme brydningsindeks for

25 at formindske Fresnelreflektioner ved overfladerne af underlaget og emulsionen. Emulsionsovertrækket eksponeres vinkelret på underlagsplanet ved hjælp af en kollimeret lyskilde 5. Lys fra kilden, der følger en bane angivet ved den punkterede linie 7, som danner en optisk akse, rammer emulsionsover-

30 trækket ved punkt A. Lys, som passerer gennem underlaget og emulsionen, kan fornemmes i en konstant afstand fra emulsionen på en halvkugleformet detekteringsoverflade 9. Ved et punkt B, som ligger, hvor forlængelsen af begyndelseslysbanen skærer, detekteringsoverfladen, påvises lys af et maksimalt

35 intensitetsniveau.

0

Et vilkårligt udvalgt punkt C er vist i fig. 4 på detekteringsoverfladen. Den punkterede linie mellem A og C danner en vinkel ϕ med emulsionsovertrækket. Ved at bevæge punkt C på detekteringsoverfladen er det muligt at variere ϕ fra 0 til 90° .

- 5 Ved måling af intensiteten af det lys, der er spredt som en funktion af vinklen ϕ , er det muligt (på grund af rotations-symmetrien af lysspredning omkring den optiske akse 7) at bestemme den kumulative lysfordeling som en funktion af vinklen ϕ . For en baggrundsbeskrivelse af den kumulative
10 lysfordeling henvises til DePalma and Gasper, "Determining the Optical Properties of Photographic Emulsions by the Monte Carlo Method", Photographic Science and Engineering, bind 16, nr. 3, maj-juni 1971, side 181-191.

- Efter bestemmelse af den kumulative lysfordeling som
15 en funktion af vinklen ϕ ved værdier fra 0 til 90° for den her omhandlede emulsion 1 gentages samme proces, men med en konvention emulsion med samme gennemsnitlige korn-volumen overtrukket i samme sølvovertræksmængde på en anden del af underlaget 3. Ved sammenligning af den
20 kumulative lysfordeling som en funktion af vinklen ϕ for de to emulsioner, for værdier af ϕ op til 70° (og i nogle tilfælde op til 80° og derover) er mængden af spredt lys lavere med de her omhandlede emulsioner. I fig. 4 vises vinklen θ som komplementvinklen til vinkel ϕ . Sprednings-
25 vinklen beskrives i den foreliggende tekst ved henvisning til vinklen θ . Således udviser de her omhandlede emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold mindre højvinkelspredning. Da det er højvinkellysspredning, der medvirker disproportionalt til nedsættelse af billedskarp-
30 hed, ses det, at emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold i de her omhandlede fotografiske materialer i hvert tilfælde er i stand til at frembringe skarpere billeder.

- Som defineret i den foreliggende tekst er udtrykket "samlingsvinkel" værdien af vinklen θ , ved hvilken halvdelen
35 af det lys, der rammer detekteringsoverfladen, ligger inden for et areal, der ses under en kegle dannet ved rotering af linie AC omkring den polære akse i vinklen θ ,

0

medens halvdelen af det lys, der rammer detekteringsoverfladen, rammer detekteringsoverfladen i det resterende areal.

Skønt det ikke ønskes at være bundet af en bestemt teori for formindskede højvinkelspredningsegenskaber for de her omhandlede emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold, antages det, at de store flade hovedkrystalflader, der udvises af de tavleformede korn med højt sideforhold såvel som orienteringen af kornene i overtræk-

ket bidrager med forbedringer i den iagttagne skarphed. Det er især iagttaget, at de tavleformede korn, der er til stede i et sølvhalogenidemulsionslag, praktisk taget ligger på linie med den plane underlagsoverflade, hvorpå de ligger. Således har det lys, der er rettet vinkelret på det fotografiske

materiale, og som rammer emulsionslaget, en tendens til at ramme de tavleformede korn praktisk taget vinkelret på en hovedkrystalflade. Den ringe tykkelse af de tavleformede korn såvel som deres orientering, når de er overtrukket, tillader, at de her omhandlede emulsionslag med tavleformede korn med højt sideforhold er væsentligt tyndere end konventionelle emulsionslag, hvilket også kan medvirke til skarphed. Emulsionslagene i de her omhandlede fotografiske materialer udviser imidlertid forøget skarphed, selv når de overtrækkes til samme tykkelser som konventionelle emulsionslag.

I en særlig foretrukken udførelsesform for opfindelsen udviser emulsionslagene med tavleformede korn med højt sideforhold en minimal gennemsnitlig korndiameter på mindst $1,0 \mu\text{m}$, mest hensigtsmæssigt mindst $2 \mu\text{m}$. Både forbedret hastighed og skarphed kan opnås, efterhånden som de gennemsnitlige korndiametre forøges. Skønt de maksimale anvendelige gennemsnitlige korndiametre vil variere med den kornethed, der kan tolereres for en specifik billedanvendelse, er de maksimale gennemsnitlige korndiametre for emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold som defineret i den foreliggende tekst i alle tilfælde mindre

0

end 30 μm , fortrinsvis mindre end 15 μm og optimalt ikke større end 10 μm .

Foruden at frembringe de ovenfor angivne fordele i skarphed ved de angivne gennemsnitlige diametre skal
5 det også fremhæves, at emulsionerne med tavleformede korn med højt sideforhold undgår et antal ulemper, som man støder på ved konventionelle emulsioner med disse store gennemsnitlige korndiametre. For det første er det vanskeligt at fremstille konventionelle, ikke-tavle-
10 formede emulsioner med gennemsnitlige diametre over 2 μm . For det andet, under henvisning til Farnell, skal det understreges, at Farnell peger på formindsket hastighedsyde-
evne ved gennemsnitlige korndiametre over 0,8 μm . Ved anvendelse af konventionelle emulsioner med store
15 gennemsnitlige korndiametre er et meget større sølvvolumen desuden til stede i hvert korn i sammenligning med tavleformede korn af sammenlignelig diameter. Medmindre konventionelle emulsioner overtrækkes med højere sølvovertræksmængde som naturligvis er en meget stor ulempe i
20 praksis, er kornetheden frembragt ved konventionelle emulsioner med store gennemsnitlige korndiametre således højere end med de her omhandlede emulsioner med samme gennemsnitlige korndiametre. Hvis der anvendes konventionelle emulsioner med stor korndiameter med eller uden for-
25 øgede sølvovertræksmængder, kræves der yderligere tykkere belægninger for at give plads til de tilsvarende store tykkelser af kornene med stor diameter. Tavleformede kornlag-
tykkelser kan imidlertid forblive meget lave, selv om diametrene ligger over de niveauer, der er angivet for at opnå
30 forbedringer i skarphed. Endelig er de forbedringer i skarphed, der frembringes af de tavleformede korn, til dels en klar funktion af kornenes form til forskel fra blot deres gennemsnitlige diametre og er derfor i stand til at medføre forbedringer i skarpheden over for konventionelle ikke-
35 -tavleformede korn.

Selv om det er muligt at opnå formindsket højvinkel-spredning med enkeltlagsovertræk af emulsionerne med

- 0 tavleformede korn med højt sideforhold ifølge den foreliggende opfindelse, følger ikke heraf, at formindsket højvinkelspredning nødvendigvis opnås i flerfarveovertræk. I visse flerfarveovertræksformater kan forøget
- 5 skarphed opnås med de her omhandlede emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold, men i andre flerfarveovertræksformater kan de her omhandlede emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold faktisk nedsætte skarpheden af underliggende emulsionslag.
- 10 Under henvisning til lagrækkefølgearrangement I vil det ses, at emulsionslaget til optagelse af blått ligger nærmest den eksponerende strålingskilde, medens det underliggende emulsionslag til optagelse af grønt er en emulsion med tavleformede korn til anvendelse ved
- 15 den foreliggende opfindelse. Emulsionslaget til optagelse af grønt ligger igen over emulsionslaget til optagelse af rødt. Hvis emulsionslaget til optagelse af blått indeholder korn med en gennemsnitlig diameter i området fra 0,2 til 0,6 μm , som er typisk for mange ikke-tavleformede emul-
- 20 sioner, vil det udvise maksimal spredning for lys, der passerer gennem dette lag for at nå emulsionslagene til optagelse af grønt og rødt. Hvis lyset allerede er blevet spredt, inden det når emulsionen med tavleformede korn med højt sideforhold, som danner emulsionslaget til op-
- 25 tagelse af grønt, kan de tavleformede korn uheldigvis sprede det lys, der passerer gennem til emulsionslaget til optagelse af rødt i endnu højere grad end en konventionel emulsion. Dette særlige valg af emulsioner og lagarrangement medfører således, at skarpheden af emulsions-
- 30 laget til optagelse af rødt nedsættes i større udstrækning, end det ville være tilfældet, hvis der ikke var nogle af de heri beskrevne emulsioner til stede i lagrækkefølgearrangementet.
- 35 Til fuld opnåelse af de her omhandlede fordele i skarpheden i et emulsionslag, der ligger under et emulsionslag med tavleformede korn med højt sideforhold som beskrevet i den foreliggende tekst, foretrækkes det,

0

at emulsionslaget med tavleformede korn er beliggende således, at det modtager lys, der er frit for signifikant spredning (fortrinsvis beliggende, således at det modtager praktisk taget spejlende transmitteret lys). Sagt på en anden måde,

5

i de her omhandlede fotografiske materialer opnås forbedringer i skarpheden i emulsionslag, der ligger under emulsionslagene med tavleformede korn, kun bedst, når emulsionslaget med tavleformede korn ikke selv ligger under et uklart lag. Hvis et emulsionslag med tavleformede korn med

10

højt sideforhold til optagelse af grønt f.eks. ligger over et emulsionslag til optagelse af rødt og ligger under et Lippmann-emulsionslag og/eller et emulsionslag med tavleformede korn med højt sideforhold til optagelse af blått som beskrevet heri, vil skarpheden af emulsionslaget

15

til optagelse af rødt blive forbedret ved nærværelsen af de(t) overliggende emulsionslag med tavleformede korn. Hvis samlingsvinklen af de(t) lag, der ligger over emulsionslaget med tavleformede korn med højt sideforhold til optagelse af grønt, er mindre end ca. 10° , kan der opnås en

20

forbedring i skarphed af emulsionslaget til optagelse af rødt. Det er naturligvis uvæsentligt, om emulsionslaget til optagelse af rødt i sig selv er et emulsionslag med tavleformede korn med højt sideforhold som beskrevet heri, for så vidt som det drejer sig om virkningen af

25

de overliggende lag på skarpheden.

I et fotografisk flerfarvemateriale indeholdende ovenover anbragte farvedannende enheder foretrækkes det, at

i det mindste det emulsionslag, der ligger nærmest kilden for eksponerende stråling, er en emulsion med

30

tavleformede korn med højt sideforhold for at opnå de fordele i skarphed, som den foreliggende opfindelse medfører. I en særlig foretrukken udførelsesform for opfindelsen er hvert emulsionslag, som ligger nærmere den eksponerende strålingskilde end et andet emulsionslag

35

til optagelse af billeder, et emulsionslag med tavleformede korn med højt sideforhold. Ovennævnte lagrækkefølgearrangementer II til IX er illustrative for fotografiske flerfarve-

0

materialelagarrangementer ifølge opfindelsen, som er i stand til at bibringe underliggende emulsionslag signifikante forøgelse i skarphed.

Selv om det fordelagtige bidrag af emulsioner med
5 tavleformede korn med højt sideforhold til billed-
skarpheden i fotografiske flerfarvematerialer er blevet specielt beskrevet med henvisning til fotografiske flerfarvematerialer, kan forbedringer af skarpheden også opnås i flerlags-fotografiske sort/hvide-materialer, der er beregnet
10 til at frembringe sølvbilleder. Det er almen praksis at opdele emulsioner, der danner sort/hvide billeder, i hurtigere og langsommere lag. Ved anvendelse af emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold som beskrevet i den foreliggende tekst i lag nærmest den eksponerende strålingskilde, vil skarpheden af de underliggende emulsionslag
15 blive forbedret.

Den foreliggende opfindelse beskrives nærmere ved hjælp af følgende eksempler.

20 Eksempler til illustrering af forholdet mellem hastighed og kornfinhed

En række sølvbromidiodidemulsioner med forskelligt sideforhold fremstilles som beskrevet nedenfor. I hvert
25 af eksemplerne under denne og følgende overskrifter omrøres indholdet af reaktionsbeholderen kraftigt under indføring af sølv- og halogenidsalt. Udtrykket "%" betyder vægtprocent, medmindre andet er angivet, og udtrykket "M" betyder en molær koncentration, medmindre andet er angivet.
30 Alle opløsninger er vandige opløsninger, medmindre andet er angivet. De fysiske beskrivelser af emulsionerne er angivet i tabel VI efter fremstillingen af emulsion nr. 7.

0

A. Fremstilling og sensibilisering af emulsioner
Emulsion 1 (ifølge den foreliggende opfindelse)

Til 5,5 liter af en 0,17 M kaliumbromidopløsning
5 indeholdende 1,5% gelatine ved 80°C sættes under omrøring
og ved dobbeltstråle 2,2 M kaliumbromid- og 2,0 M sølv-
nitratopløsninger i 2 minutter, medens pBr-værdien holdes
på 0,8 (hvilket forbruger 0,56% af den samlede mængde an-
vendt sølvnitrat). Bromidopløsningen afbrydes, og sølv-
10 nitratopløsningen forsættes i 3 minutter (hvilket for-
bruger 5,52% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat).
Bromid- og sølvnitratopløsningerne tilføres derpå samti-
digt, idet pBr holdes på 1,0, i en øget strømning (2,2 gan-
ge fra begyndelse til ophør, dvs. 2,2 gange hurtigere ved
15 afslutningen end ved begyndelsen) i løbet af 13 minutter
(hvilket forbruger 34,8% af den samlede mængde anvendt
sølvnitrat). Bromidopløsningen afbrydes, og sølvnitrat-
opløsningen tilføres i 1,7 minutter (hvilket forbruger
6,44% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat). En 1,8 M
20 kaliumbromidopløsning, som også er 0,24 M med hensyn til
kaliumiodid, tilsættes sammen med sølvnitratsaltopløsningen
i 15,5 minutter ved dobbeltstråle i en øget strømning
(1,6 gange fra begyndelse til ophør), hvilket forbruger
45,9% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat, idet pBr hol-
25 des på 1,6. Begge opløsninger afbrydes, og der gennemføres
en 5 minutters digererering under anvendelse af 1,5 g na-
triumthiocyanat pr. mol Ag. En 0,18 M kaliumiodidopløsning
og sølvnitratopløsningen tilsættes ved dobbeltstråle ved
samme strømningshastigheder, indtil der er opnået en pBr
30 på 2,9, hvilket forbruger 6,8% af den samlede mængde anvendt
sølvnitrat). Der anvendes en samlet mængde på ca. 11 mol
sølvnitrat. Emulsionen afkøles til 30°C og vaskes ved
den i US-PS nr. 2.614.929 beskrevne koaguleringsmetode.
Til emulsionen sættes ved 40°C 464 mg af grønspektral-
35 sensibilisatoren anhydro-5-chlor-9-ethyl-5'-phenyl-3'-
-(3-sulfoethyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxacarbocyaninhydroxid,
natriumsalt pr. mol Ag, og pAg indstilles til 8,4 efter

0 en henstand på 20 minutter. Til emulsionen sættes 3,5 mg
natriumthiosulfatpentahydrat pr. mol Ag og 1,5 mg kalium-
tetrachloraurat pr. mol Ag. pAg indstilles på 8,1, og
emulsionen opvarmes derpå i 5 minutter til 65°C. pAg-ind-
5 stillingerne foretages med kaliumbromidopløsning.

Emulsion 2 (ifølge den foreliggende opfindelse)

Til 5,5 liter af en 0,17 M kaliumbromidopløsning
indeholdende 1,5% gelatine ved 80°C, pH-værdi 5,9, sættes
10 under omrøring og ved dobbeltstråle 2,1 M kaliumbromid-
og 2,0 M sølvnitratopløsninger i to minutter, medens
pBr-værdien holdes på 0,8 (hvilket forbruger 0,53% af
den samlede mængde anvendt sølvnitrat). Bromidopløsningen
afbrydes, og sølvnitratopløsningen fortsættes i 4,6
15 minutter ved en hastighed, som forbruger 8,6% af den sam-
lede mængde anvendt sølvnitrat. Bromid- og sølvnitrat-
opløsningerne tilføres derpå samtidigt i 13,3 minutter,
idet pBr-værdien holdes på 1,2, i en forøget strømning (2,5
gange fra begyndelse til ophør), hvilket forbruger 43,6%
20 af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. Bromidopløs-
ningen afbrydes, og sølvnitratopløsningen tilføres i ét
minut (hvilket forbruger 4,7% af den samlede mængde anvendt
sølvnitrat).

En 2,0 M kaliumbromidopløsning, som også er 0,30 M
25 med hensyn til kaliumiodid, tilsættes sammen med sølvni-
tratopløsningen i 13,3 minutter ved dobbeltstråle i en
øget strømning (1,5 gange fra begyndelse til ophør), idet
pBr holdes på 1,7, hvilket forbruger 35,9% af den samlede
mængde anvendt sølvnitrat. Til emulsionen sættes 1,5 g
30 natriumthiocyanat pr. mol Ag, og emulsionen holdes i 25
minutter. En 0,35 M kaliumiodidopløsning og sølvnitrat-
opløsningen tilsættes ved dobbeltstråle i en konstant
ens strømningshastighed i ca. 5 minutter, indtil der er
opnået en pBr på 3,0 (hvilket forbruger ca. 6,6% af den
35 samlede mængde anvendt sølvnitrat). Den samlede mængde anvendt
sølvnitrat er ca. 11 mol. En opløsning af 350 g phthalateret
gelatine i 1,2 liter vand tilsættes derpå, emulsionen afkøles

0 til 30°C og vaskes ved den i eksempel 1 angivne koaguleringsmetode. Emulsionen spektralsensibiliseres og sensibiliseres derpå optimalt kemisk på samme måde som beskrevet for

Phthalateret gelatine er beskrevet i US-PS nr.
5 2.614.928 og nr. 2.614.929.

Emulsion 3 (ifølge den foreliggende opfindelse)

Til 30,0 liter af en 0,10 M kaliumbromidopløsning indeholdende 0,8% gelatine ved 75°C sættes under omrøring
10 og ved dobbeltstråle 1,2 M kaliumbromid- og 1,2 M sølvnitratopløsninger i 5 minutter, medens pBr-værdien holdes på 1,0 (hvilket forbruger 2,1% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat). 5,0 liter af en opløsning indeholdende 17,6% phthalateret gelatine tilsættes derpå, og emulsionen hen-
15 står i ét minut. Sølvnitratopløsningen føres derpå ind i emulsionen, indtil der er opnået en pBr-værdi på 1,35, hvilket forbruger 5,24% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. En 1,06 M kaliumbromidopløsning, som også er 0,14 M med hensyn til kaliumiodid, tilsættes sammen
20 med sølvnitratopløsningen ved dobbeltstråle i en øget strømning (2 gange fra begyndelse til ophør), hvilket forbruger 92,7% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat, og idet pBr-værdien holdes på 1,35. En samlet mængde på ca. 20 mol sølvnitrat anvendes. Emulsionen afkøles til 35°C,
25 koaguleringsvaskes og spektralsensibiliseres og kemisk sensibiliseres optimalt på samme måde som beskrevet for emulsion 1.

Emulsion 4 (ifølge den foreliggende opfindelse)

30 Til 4,5 liter af en 0,17 M kaliumbromidopløsning indeholdende 1,5% gelatine ved 55°C, pH-værdi 5,6, sættes under omrøring og ved dobbeltstråle 1,8 M kaliumbromid- og 2,0 M sølvnitratopløsninger ved en konstant ens hastighed i ét minut ved en pBr-værdi på 0,8 (hvilket for-
35 bruger 0,7% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat). Bromid-, sølvnitrat- og en 0,26 M kaliumiodidopløsning tilføres derpå samtidigt ved en konstant ens hastighed

0

i 7 minutter, idet pBr-værdien holdes på 0,8, hvilket forbruger 4,8% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. Den tredobbelte tilførsel fortsættes derpå i yderligere 37 minutter, idet pBr-værdien holdes på 0,8, i en øget strømning (4 gange
5 fra begyndelse til ophør), hvilket forbruger 94,5% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. Der anvendes en samlet mængde på ca. 5 mol sølvnitrat. Emulsionen afkøles til 35°C, der tilsættes 1,0 liter vand indeholdende 200 g phthalateret gelatine, og emulsionen koaguleringsvaskes. Emulsionen spektralsensibiliseres og kemisk
10 sensibiliseres derpå optimalt på samme måde som beskrevet for emulsion 1.

Emulsion 5 (kontrol)

15 Denne emulsion udfældes på den i US-PS nr. 4.184.877 beskrevne måde.

Til en 5%'s opløsning af gelatine i 17,5 liter vand ved 65°C sættes under omrøring og ved dobbeltstråle 4,7 M ammoniumiodid- og 4,7 M sølvnitratopløsninger ved en konstant ens strømningshastighed i 3 minutter, medens pI-værdien
20 holdes på 2,1 (hvilket forbruger ca. 22% af den samlede mængde sølvnitrat anvendt i pødekornudfældningen). Strømningen af begge opløsninger indstilles derpå til en hastigheder, der forbruger ca. 78% af den samlede mængde
25 sølvnitrat anvendt i pødekornudfældningen i løbet af 15 min. Tilførslen af ammoniumiodidopløsningen afbrydes derpå, og tilsætningen af sølvnitratopløsningen fortsættes til en pI-værdi på 5,0. En samlet mængde på ca. 56 mol sølvnitrat anvendes ved fremstillingen af pødekornene. Emulsionen
30 afkøles til 30°C og anvendes som en pødekornemulsion til yderligere udfældning som beskrevet i det følgende. Den gennemsnitlige korndiameter af pødekornene er 0,24 µm.

15,0 liter af en 5%'s gelatineopløsning indeholdende 4,1 mol AgI-emulsion som ovenfor fremstillet opvarmes til
35 65°C. En 4,7 M ammoniumbromidopløsning og en 4,7 M sølvnitratopløsning tilsættes ved dobbeltstråle ved konstant. samme strømningshastighed i 7,1 minutter, medens pBr-værdien holdes på 4,7,

0 hvilket forbruger 40,2% af den samlede mængde sølvnitrat anvendt
ved udfældningen på pødekornene. Tilsætning af ammonium-
bromidopløsningen alene fortsættes derpå, indtil der er
opnået en pBr-værdi på ca. 0,9, på hvilket tidspunkt den
5 afbrydes. 2,7 liter af en opløsning af 11,7 M ammonium-
hydroxid tilsættes derpå, og emulsionen henstår i 10 mi-
nutter. pH-Værdien indstilles på 5,0 med svovlsyre, og
tilførslen ved dobbeltstråle af ammoniumbromid- og sølv-
nitratopløsningen genoptages i 14 minutter, idet pBr-værdien
10 holdes på ca. 0,9, og ved en hastighed, der forbruger 56,8%
af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. pBr-Værdien ind-
stilles derpå på 3,3, og emulsionen afkøles til 30°C.
Der anvendes en samlet mængde på ca. 87 mol sølvnitrat.
900 g phthalateret gelatine tilsættes, og emulsionen
15 koaguleringsvaskes.

Emulsionens pAg indstilles på 8,8, og til emulsionen
sættes 4,2 mg natriumthiosulfatpentahydrat pr. mol Ag og 0,6
mg kaliumtetrachloraurat pr. mol Ag. Emulsionen varmekølesbe-
handles derpå i 16 minutter ved 80°C, afkøles til 40°C, 387
20 mg af grønspektralsensibilisatoren anhydro-5-chlor-9-
-ethyl-5'-phenyl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxa-
carbocyaninhydroxid, natriumsalt tilsættes, og emulsionen
henstår i 10 minutter. Kemisk sensibilisering og spek-
tralsensibilisering er optimal for de anvendte sensibilisatorer.

25

Emulsion 6 (kontrol)

Denne emulsion er af samme type som beskrevet i
US-PS nr. 3.320.069.

Til 42,0 liter af en 0,050 M kaliumbromid-, 0,012 M
30 kaliumiodid- og 0,051 M kaliumthiocyanatopløsning ved 68°C
indeholdende 1,25% phthalateret gelatine sættes ved
dobbeltstråle under omrøring ved samme strømningshastigheder
en 1,32 M kaliumbromidopløsning, som også er 0,11 M med
hensyn til kaliumiodid, og en 1,43 M sølvnitratopløsning
35 i ca. 40 minutter. Udfældningen forbruger 21 mol sølvni-
trat. Emulsionen afkøles derpå til 35°C og koagulerings-
vaskes som beskrevet i US-PS nr. 2.614.928.

0

Emulsionens pAg indstilles på 8,1, og til emulsionen sættes 5,0 mg natriumthiosulfatpentahydrat pr. mol Ag og 2,0 mg kaliumtetrachloraurat pr. mol Ag. Emulsionen varmebehandles derpå ved 65°C, afkøles til 40°C, 464 mg af grønspektralsensibilisatoren anhydro-5-chlor-9-ethyl-5'-phenyl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxacarbocyaninhydroxid, natriumsalt pr. mol Ag tilsættes, og emulsionen henstår i 10 minutter. Kemisk sensibilisering og spektralsensibilisering er optimal for de anvendte sensibilisatorer.

Emulsion 7 (kontrol)

Denne emulsion er af samme type som beskrevet i US-PS nr. 3.320.069.

Til 42,0 liter af en 0,050 M kaliumbromid-, 0,012 M kaliumiodid- og 0,051 M kaliumthiocyanatopløsning ved 68°C indeholdende 1,25% phthalateret gelatine sættes ved dobbeltstråle under omrøring ved ens strømningshastigheder en 1,37 M kaliumbromidopløsning, som også er 0,053 M med hensyn til kaliumiodid, og en 1,43 M sølvnitratopløsning i ca. 40 minutter. Udfældningen forbruger 21 mol sølvnitrat. Emulsionen afkøles derpå til 35°C og koaguleringsvaskes på samme måde som beskrevet for emulsion 6.

Emulsionens pAg indstilles på 8,8, og til emulsionen sættes 10 mg natriumthiosulfatpentahydrat pr. mol Ag og 2,0 mg kaliumtetrachloraurat pr. mol Ag. Emulsionen varmfærdigbehandles derpå ved 55°C, afkøles til 40°C, der tilsættes 387 mg af grønspektralsensibilisatoren anhydro-5-chlor-9-ethyl-5'-phenyl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxacarbocyaninhydroxid, natriumsalt pr. mol Ag, og emulsionen henstår i 10 minutter. Kemisk sensibilisering og spektralsensibilisering er optimal for de anvendte sensibilisatorer.

0

Tabel VI

Fysiske beskrivelser af bromidiodidemulsjoner 1-7

5		Emul- sion nr.	Iodid- indhold (M%I)	Korn		Gennem- snitligt side- forhold	% af pro- jiceret areal
				Diameter (μm)	Tyk- kelse (μm)		
	Iflg. opfindelsen	1	6	$\approx 3,8$	0,14	27:1	>50
	Iflg. opfindelsen	2	1,2	$\approx 3,8$	0,14	27:1	75
10	Iflg. opfindelsen	3	12,0	2,8	0,15	19:1	>90
	Iflg. opfindelsen	4	12,3	1,8	0,12	15:1	>50
	Kontrol	5	4,7	1,4	0,42	3,3:1	—
	Kontrol	6	10	1,1	$\approx 0,40$	2,8:1 [†]	—
	Kontrol	7	5	1,0	$\approx 0,40$	2,5:1 [†]	—

15

*US-PS nr. 3.320.069 beskriver ikke sideforhold. Sideforholdene er bestemt ved at gentage de kendte eksempler og måle kornene.

20 Emulsjoner 1 til 4 er emulsjoner med tavleformede korn med højt sideforhold inden for de foretrukne definitionsgrænser for den foreliggende ansøgning, idet deres tykkelse er mindre end $0,3 \mu\text{m}$. Selv om nogle tavleformede korn på mindre end $0,6 \mu\text{m}$ i diameter er modtaget ved beregning af de gennemsnitlige diametre af de tavleformede korn og 25 det procentvise projicerede areal i disse og efterfølgende eksempelvis emulsjoner, undtagen hvor denne udelukkelse er specielt angivet, er der et utilstrækkeligt antal tavleformede korn med lille diameter til stede til signifikant 30 at ændre de angivne tal.

Til opnåelse af et repræsentativt gennemsnitligt sideforhold for kornene i kontrolemlusionerne sammenlignes den gennemsnitlige korndiameter med den gennemsnitlige korntykkelse. Skønt ikke målt bedømmes det projicerede areal, der kunne tillægges de få tavleformede korn, der 35 opfylder kriterierne mindre end $0,3 \mu\text{m}$ tykkelse og mindst $0,6 \mu\text{m}$ diameter, i hvert tilfælde ved visuelt eftersyn

0

at bidrage med et meget lille, hvis overhovedet noget, samlet projiceret areal af den samlede kornbestand i kontrol-emulsionerne.

5 B. Forhold mellem hastighed og kornfinhed i fotografiske materialer med koblingsmiddel inkorporeret i et enkelt lag

De kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede emulsioner (emulsioner nr. 1-7) overtrækkes separat i et enkeltlagsmagentaformat på et celluloseetriacetatfilm-
 10 underlag. Hvert overtrukket materiale består af sølvhalogenemulsioner med mængder på 1,07 g sølv pr. m^2 og 2,14 g gelatine pr. m^2 , hvortil en opløsningsmiddeldispersion af 0,75 g af det magentabilled-dannende koblingsmiddel 1-(2,4-dimethyl-6-chlorphenyl)-3-[α -(3-n-pentadecylphenoxy)-
 15 -butyramido]-5-pyrazolon i en mængde på 0,75 g pr. m^2 , antiplotmidlet 5-sec.octadecylhydroquinon-2-sulfonat, kaliumsalt i en mængde på 3,2 g pr. mol Ag og 3,6 g af antisløringsmidlet 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pr. mol Ag i forvejen er sat. Et overtrækslag, bestående af 0,88 g
 20 gelatine pr. m^2 og 1,75% hardningsmiddel bis-(vinyl-sulfonylmethyl)-ether, baseret på den samlede gelatinevægt, påføres.

De resulterende fotografiske materialer eksponeres i 1/100 sekund gennem en trinplade med en tæthed på 0-3,0
 25 plus et "Wratten No. 9" filter og et neutralt filter med en tæthed på 1,26, med en 600W, 3000°K wolframlyskilde. Behandlingen gennemføres ved 37,7°C ved den i British Journal of Photography Annual, 1979, side 204-206, beskrevne farvemetode. Fremkaldelsestiderne varieres til frembringelse
 30 af sløringsstætheder på ca. 0,10. Den relative grønsensibilitet og rms-kornfinhed bestemmes for hvert af de fotografiske materialer. (rms-kornfinheden måles ved hjælp af den af H.C. Schmitt, Jr. and J.H. Altman, Applied Optics, 9, side 871-874, april 1970, beskrevne metode).

35 Forholdet mellem hastighed og kornfinhed for disse overtræk er hensigtsmæssigt vist på en afbildning af den logaritmiske grønhastighed imod rms-kornfinheden gange 10 i

0

fig. 5. Det fremgår klart af fig. 5, at optimalt kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede sølvbromidiodid-emulsioner med højt sideforhold udviser et meget bedre forhold mellem hastighed og kornfinhed, end sølvbromidiodid-emulsionerne med lavt sideforhold gør.

5

Det skal bemærkes, at anvendelsen af et enkeltlagsformat, hvor alle sølvhalogenidemulsioner er overtrukket med samme sølvmængde og med et fælles forhold mellem sølv og koblingsmiddel, er det bedste format til belysning af hastighed-kornfinhed-ydeevnen af en sølv-halogenidemulsion uden indførelse af komplicerende vekselvirkninger.

10

15

C. Forbedring i forholdet mellem hastighed og kornfinhed i fotografiske materialer med koblingsmidler inkorporeret i flere lag

Et fotografisk flerfarvemateriale med inkorporeret koblingsmiddel fremstilles ved at overtrække følgende lag på et celluloseetriacetatfilmunderlag i nævnte rækkefølge:

20

Lag 1 Langsomt cyanlag, bestående af rødsensibiliserede sølvbromidiodidkorn, gelatine, cyanbilled-dannende koblingsmiddel, farvet koblingsmiddel og DIR-koblingsmiddel.

25

Lag 2 Hurtigt cyanlag, bestående af hurtigere rødsensibiliserede sølvbromidiodidkorn, gelatine, cyanbilled-dannende koblingsmiddel, farvet koblingsmiddel og DIR-koblingsmiddel.

Lag 3 Mellemliggende lag, bestående af gelatine og antiplotmidlet 2,5-di-sec.dodecylhydroquinon.

30

Lag 4 Langsomt magentalag, bestående af grønsensibiliserede sølvbromidiodidkorn ($1,48 \text{ g sølv pr. m}^2$), $1,21 \text{ g gelatine pr. m}^2$, $0,88 \text{ g af magentakoblingsmidlet } 1-(2,4,6\text{-trichlorphenyl})-3-[3-(2,4\text{-diamylphenoxyacetamido})\text{-benzamido}]-5\text{-pyrazolon pr. m}^2$, $0,10 \text{ g af det farvede koblingsmiddel } 1-(2,4,6\text{-trichlorphenyl})-3-[\alpha-(3\text{-tert.butyl-4-hydroxyphenoxy})\text{-tetradecanamido-2-chloranilin}]-4-(3,4\text{-dimethoxy})\text{-}$

35

- 0 -phenylazo-5-pyrazolon pr. m^2 , 0,02 g af DIR-koblings-
midlet 1-(4-[α -(2,4-di-tert.amylphenoxy)-butyr-
amido]-phenyl)-3-pyrrolidin-4-(1-phenyl-5-tetrazolyl-
thio)-5-pyrazolon pr. m^2 og 0,09 g af antipletmidlet
5 5-sec.octadecylhydroquinon-2-sulfonat, kaliumsalt pr. m^2 .
- Lag 5 Hurtigt magentalag, bestående af hurtigere grønsen-
sibiliserede sølvbromidiodidkorn (1,23 g sølv pr. m^2 ,
0,88 g gelatine pr. m^2 , 0,12 g af magentakoblings-
midlet 1-(2,4,6-trichlorphenyl)-3-[3-(2,4-diamyl-
10 phenoxyacetamido)-benzamido]-5-pyrazolon pr. m^2 , 0,03 g
af det farvede koblingsmiddel 1-(2,4,6-trichlorphenyl)-
-3-[α -(3-tert.butyl-4-hydroxyphenoxy)-tetradecan-
amido-2-chloranilin]-4-(3,4-dimethoxy)-phenylazo-5-
-pyrazolon pr. m^2 og 0,05 g af antipletmidlet 5-sec.-
15 octadecyl-hydroquinon-2-sulfonat, kaliumsalt pr. m^2 .
- Lag 6 Mellemliggende lag, bestående af gelatine og antiplet-
midlet 2,5-di-sec.dodecylhydroquinon.
- Lag 7 Gulfilterlag, bestående af gult kolloidt sølv og gelatine.
- Lag 8 Langsomt gullag, bestående af blåsensibiliserede
20 sølvbromidiodidkorn, gelatine, et gult farvestof-
-dannende koblingsmiddel og antipletmidlet
5-sec.octadecylhydroquinon-2-sulfonat, kaliumsalt.
- Lag 9 Hurtigt gullag, bestående af blåsensibiliserede
sølvbromidiodidkorn, gelatine, et gult farvestof-
25 -dannende koblingsmiddel og antipletmidlet
5-sec.octadecylhydroquinon-2-sulfonat, kaliumsalt.
- Lag 10 UV-absorberende lag, bestående af UV-absorberingsmidlet
3-(di-n-hexylamino)-allylidenmalononitril og gelatine.
- Lag 11 Beskyttelsesovertrækslag, bestående af gelatine og
30 bis-(vinylsulfonylethyl)-ether.

Sølvhalogenidemulsionerne i hvert af de farvebilled-
-dannende lag i dette overtræk indeholder polydispere
korn med lavt sideforhold af den i US-PS nr. 3.320.069
35 beskrevne type. Emulsionerne er alle optimalt sensibili-
serede med svovl og guld i nærværelse af thiocyanat og spek-
tralsensibiliserede til de passende områder af det synlige

0

spektrum. Den emulsion, der anvendes i det hurtige magentalag, er en 0,5 til 1,5 μm polydispers sølvbromidiodidemulsion med lavt sideforhold ($\approx 3:1$) (12 mol% iodid), som fremstilles på samme måde som beskrevet for emulsion nr. 6 ovenfor.

5

Et andet fotografisk billeddannende flerfarvemateriale fremstilles på samme måde, med den undtagelse, at det hurtige magentalag anvender en sølvbromidiodidemulsion med tavleformede korn (8,4 molprocent iodid) i stedet for den ovenfor beskrevne emulsion med lavt sideforhold. Emulsionen har tavleformede korn med en gennemsnitlig diameter på ca. 2,5 μm , en tykkelse på mindre end eller lig med 0,12 μm og et gennemsnitligt sideforhold, der er større end $2=1$, og det projicerede areal af de tavleformede korn er større end 75%, målt som ovenfor beskrevet. Emulsionerne med højt og lavt sideforhold er ligeledes begge optimalt kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede.

10

15

Begge fotografiske materialer eksponeres i 1/50 sek. gennem en flerfarvet trinplade med en tæthed på 0-3,0 (plus 0,60 neutral tæthed) med en 600W 5500^oK wolframlyskilde. Behandlingen sker i 3-1/4 minut i en farvefremkalder som beskrevet i British Journal of Photography Annual, 1979, side 204. Sensitometriske resultater fremgår af nedenstående tabel VII.

20

25

30

35

0

Tabel VII

Sammenligning mellem emulsioner med tavleformede
(højt sideforhold) og tredimensionelle
(lavt sideforhold) korn i flerfarvebilled-
-dannende flerlagsmaterialer

5

	Hurtigt magenta- lag	Rød Log. hastighed	Grøn Log. hastighed	rms.* kornfinhed	Blå Log. hastighed
10	Kontrol	225	220	0,011	240
	Iflg. op- findelsen	225	240	0,012	240

*Målt ved en tæthed på 0,25 over sløring; 48 μ m åbning

15

Resultaterne i ovennævnte tabel VII illustrerer,
at de her omhandlede tavleformede korn tilvejebringer en
væsentlig forøgelse i grøn hastigheden med en meget lille
forøgelse i kornfinhed.

20

D. Forhold mellem hastighed og kornfinhed i fotografiske
sort/hvidmaterialer

Til illustrering af det forbedrede forhold mellem
hastighed og kornfinhed i fotografiske sort/hvidmaterialer overtæk-
kes fem af de ovenfor beskrevne kemisk sensibiliserede og spek-
tralsensibiliserede emulsioner, emulsioner nr. 1, 4, 5, 6
og 7, på et poly(ethylenterephthalat)-filmunderlag. Hvert
overtrukket materiale består af sølvhalogenidemulsion i en mængde på
3,21 g Ag pr. m² og 4,16 g gelatine pr. m², hvortil er sat 3,6 g
af antisløringsmidlet 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a-7-te-
traazainden pr. mol Ag. Et overtrækslag, bestående af
0,88 g gelatine pr. m² og 1,75% hærdningsmateriale,
bis-(vinylsulfonfylmethyl)-ether, baseret på den samlede gela-
tinevægt, påføres.

35

De resulterende fotografiske materialer eksponeres i
1/100 sekund gennem en trinplade med en tæthed på 0-3,0
plus et "Wratten No. 9" filter og et neutralt filter med

0 en tæthed på 1,26 med en 600W, 3000°K wolframlyskilde.
 De eksponerede materialer fremkaldes derpå i en N-
 -methyl-p-aminophenolsulfat-hydroquinon-fremkalder
 ("Kodak® DK-50") ved 20°C, emulsionerne med tavlefor-
 5 mede korn med lavt sideforhold fremkaldes i 5 minutter,
 medens emulsionerne med højt sideforhold fremkaldes
 i 3,5 minutter til opnåelse af afstemte kurveformer til
 sammenligning. De resulterende målinger af hastighed og
 kornfinhed er vist på en afbildning af logaritmisk grøn-
 10 hastighed imod rms-kornfinhed gange 10 i fig. 6. Forholdet
 mellem hastighed og kornfinhed i kontrol-emulsionerne 5, 6
 og 7 er klart ringere end forholdet mellem hastighed og
 kornfinhed i emulsionerne 1 og 4 ifølge den foreliggende
 opfindelse.

15 Eksempel på emulsioner med tavleformede korn stimuleret med
 ædelmetaller fra gruppe VIII i det periodiske system over
 grundstofferne

20 Emulsion A

En AgBrI-emulsion (1 mol% iodid) med en gennemsnitlig
 kornstørrelse på 0,8 µm og lavt sideforhold (<3:1)
 fremstilles ved den i US-PS nr. 3.320.069 beskrevne dobbelt-
 stråleudfældningsmetode og indeholder 0,12 mg pr. mol sølv
 25 ammoniumhexachlorrhodat(II) under dannelsen af sølvhalo-
 genidkrystallerne. Emulsionen sensibiliseres derpå kemisk
 med 4,4 mg natriumthiosulfatpentahydrat pr. mol sølv,
 1,75 mg kaliumtetrachloraurat pr. mol sølv og 250 mg
 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pr. mol sølv i 23
 30 minutter ved 60°C. Efter kemisk sensibilisering spektralsen-
 sibiliseres emulsionen med 87 mg anhydro-5,6-dichlor-
 -1,3'-diethyl-3-(3-sulfopropyl)-benzimidazoloxacarboxyanin-
 hydroxid pr. mol sølv.

AgBrI-emulsionen med lavt sideforhold overtrækkes
 35 i en mængde på 1,75 g sølv pr. m² og 4,84 g gelatine pr. m² over et
 titandioxid-gelatine-(10:1)-lag på et papirunderlag. Emul-
 sionslaget indeholder 4,65 g 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetra-

0

azainden pr. mol sølv. Et overtræk bestående af 0,85 g gelatine pr. m² påføres på emulsionslaget.

Emulsion B

5 Til 4,5 liter af en 0,17 M kaliumbromidopløsning indeholdende 1,5% gelatine ved 55°C sættes under omrøring og ved dobbeltstråle 2,34 M kaliumbromid- og 2,0 M sølvnitratopløsninger i 2 minutter, medens pBr-værdien holdes på 0,8 (hvilket forbruger 1,6% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat). Bromidopløsningen afbrydes, og sølvnitratopløsningen fortsættes i ca. 11 minutter ved en hastighed, der forbruger 8,5% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat, indtil der er opnået en pBr-værdi på 1,1. Efter 8 minutter sættes 0,1 mg ammoniumhexachlorrhodat pr. mol Ag
15 (baseret på slutvægten for sølvnitrat) til reaktionsbeholderen. Når der er opnået en pBr på 1,1, tilsættes en 2,14 M kaliumbromidopløsning, som også er 0,022 M med hensyn til kaliumiodid, sammen med sølvnitratopløsningen ved dobbeltstråle i ca. 22 minutter, medens pBr-værdien holdes på 1,1,
20 i en øget strømning (4,3 gange fra begyndelse til ophør), hvilket forbruger 77,9% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. Til emulsionen sættes en 2,0 M AgNO₃-opløsning, indtil der er opnået en pBr-værdi på 2,7 (hvilket forbruger 12,0% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat). Den samlede
25 mængde anvendt sølvnitrat er ca. 5 mol. Emulsionen afkøles til 35°C, en opløsning af 200 g phthalateret gelatine i 1,0 liter vand tilsættes, og emulsionen vaskes ved koaguleringsmetoden.

Den resulterende sølvbromidiodidemulsion (1 mol-
30 procent iodid) med tavleformede korn har en gennemsnitlig diameter af de tavleformede korn på 1,5 µm, en gennemsnitlig tykkelse af de tavleformede korn på 0,08 µm. De tavleformede korn udviser et gennemsnitligt sideforhold på 19:1 og bidrager med 90% af det projicerede areal af den samlede
35 kornbestand, målt som ovenfor beskrevet. Emulsionen med tavleformede korn sensibiliseres derpå kemisk med 5 mg natriumthiosulfatpentahydrat pr. mol sølv og 5 mg kalium-

0 tetrachloroaurat pr. mol sølv i 30 minutter ved 65°C til
 opnåelse af en optimal færdigbehandling. Efter kemisk
 sensibilisering spektralsensibiliseres emulsionen med
 tavleformede korn med 150 mg anhydro-5,6-dichlor-1,3'-
 5 -diethyl-3-(3-sulfopropyl)-benzimidazoloxacarbocyaninhy-
 droxid pr. mol sølv. Emulsionen med tavleformede korn,
 emulsion B, overtrækkes derpå på samme måde som ovenfor
 beskrevet for emulsion A.

10 Eksponering og behandling

De to ovenfor beskrevne overtræk eksponeres på
 et "Edgerton, Germeshausen og Grier"-sensitometer ved
 10^{-4} sek. under anvendelse af en trinplade med gradueret
 tæthed og et neutralfilter med en tæthed på 0,85. Trin-
 15 pladen har en tæthed på 0-3,0 med tæthedstrin på 0,15.

De eksponerede overtræk fremkaldes derpå i
 sort/hvidfremkalderen hydroquinon-1-phenyl-
 -3-pyrazolidon. Efter fiksering og vaskning underkastes
 overtrækkene densitometri, og resultaterne fremgår af
 20 nedenstående tabel VIII:

Tabel VIII

Rhodium-stimuleret AgBrI-emulsion med
 tavleformede korn kontra rhodium-sti-
 25 muleret AgBrI-emulsion med lavt
 sideforhold

30	<u>Emulsion</u>	<u>Sølvover- træks- mængde (g/m²)</u>	<u>Relativ hastighed</u>	<u>Kontrast</u>	<u>D_{max}</u>	<u>D_{min}</u>
	A					
	Kontrol	1,72	100	2,28	1,52	0,06
	B					
35	Tavlefor- mede korn	1,61	209	2,20	1,75	0,10

0

Som illustreret i tabel VIII udviser en rhodium-stimuleret AgBrI-emulsion med tavleformede korn overtrukket i en lavere sølvængde en 0,23 enheder højere maksimal tæthed og er 109 relative hastighedsenheder (0,32 log E) hurtigere end kontrollen. Kontrasten af de to overtræk er næsten ækvivalent.

10

Eksempler, der illustrerer forøget hastighedsforskel mellem spektralsensibiliserede og naturlige sensibilitets-
områder

Fire fotografiske flerfarvematerialer fremstilles, i det følgende betegnet struktur I til IV. Med undtagelse af de forskelle, der specielt er angivet nedenfor, er materialerne praktisk taget identiske i struktur.

15

	<u>Struktur I</u> Eksponering	<u>Struktur II</u> Eksponering	<u>Struktur III</u> Eksponering	<u>Struktur IV</u> Eksponering
	OC	OC	OC	OC
20	B	B	B	B
	IL + YF	IL	IL	IL + YF
	FG	FG	TFG	TFG
25	IL	IL	IL	IL
	FR	FR	TFR	TFR
	IL	IL	IL	IL
30	SG	SG	SG	SG
	IL	IL	IL	IL
	SR	SR	SR	SR
35				

0

OC er et beskyttelsesgelatineovertræk, YF er gult kolloidt sølv overtrukket i en mængde på $0,69 \text{ g/m}^2$, der tjener som et gulfiltermateriale, og de resterende udtryk er som tidligere defineret i forbindelse med lagrækkefølgearrangementer I til V. De farve-dannende enhedslag til optagelse af blå (B), grønt (G) og rødt (R), der mangler T-præfiks, indeholder sølvbromidiodidemulsjoner med lavt sideforhold fremstillet som beskrevet i US-PS nr. 3.320.069. Tilsvarende lag i de separate strukturer har samme iodidindhold, medmindre andet er anført.

De hurtigere grøn-sensibiliserede emulsionslag med tavleformede korn (identificeret ved præfiks T i ovennævnte strukturer) indeholder en sølvbromidiodidemulsion med tavleformede korn fremstillet på følgende måde:

Til 2,25 liter af en vandig knoglegelatineopløsning (1,5 vægtprocent gelatine) indeholdende kaliumbromid (0,17 M, opløsning A) ved 80°C og en pBr-værdi på 0,77 sættes samtidigt vandige opløsninger af kaliumbromid (2,19 M, opløsning B-1) og sølvnitrat (2,0 M, opløsning C-1) ved dobbeltstråletilsætning i 2 minutter ved en konstant strømningshastighed, hvilket forbruger 0,61 procent af den samlede mængde anvendt sølvnitrat.

Efter de indledende 2 minutter afbrydes opløsning B-1, medens opløsning C-1 fortsættes, indtil der er opnået en pBr på 1,00 ved 80°C (hvilket forbruger 2,44% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat). En vandig phthalateret gelatineopløsning (0,4 liter af en 20 vægt%'s gelatineopløsning) indeholdende kaliumbromid (0,10 M, opløsning D) tilsættes derpå ved pBr 1,0 og 80°C .

Opløsning B-1 og C-1 sættes derpå til reaktionsbeholderen ved dobbeltstråletilsætning i 24 minutter (hvilket forbruger 44% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat) ved øget strømningshastighed (4,0 gange fra begyndelse til ophør). Efter 24 minutter afbrydes opløsning B-1, og opløsning C-1 fortsættes, indtil der er opnået en pBr-værdi på 1,80 ved 80°C .

0

Opløsning C-1 og en vandig opløsning (opløsning B-2) af 2,17 M kaliumbromid og 0,03 M kaliumiodid sættes dernæst til reaktionsbeholderen ved dobbeltstråletilsætning i 12 minutter (hvilket forbruger 50,4% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat) ved forøget strømningshastighed (1,37 gange fra begyndelse til ophør).

5 Vandige opløsninger af kaliumiodid (0,36 M, opløsning B-3) og sølvnitrat (2,0 M, opløsning C-2) tilsættes derpå ved dobbeltstråletilsætning ved en konstant
10 strømningshastighed, indtil der er opnået en pBr-værdi på 2,16 ved 80°C (2,59% af den totale mængde anvendt sølvnitrat). Der anvendes 6,57 mol sølvnitrat til fremstilling af denne emulsion.

Emulsionen afkøles til 35°C, kombineres med 0,30 liter vandig phthalateret gelatineopløsning (13,3 vægtprocent gelatine) og koaguleringsvaskes to gange.

De hurtigere grønsensibiliserede emulsionslag med tavleformede korn indeholder en sølvbromidiodidemulsion med tavleformede korn, som har en gennemsnitlig diameter af de
20 tavleformede korn på 5,0 µm og en gennemsnitlig tykkelse af de tavleformede korn på ca. 0,11 µm. De tavleformede korn bidrager med ca. 90% af det samlede korn-projicerede areal og udviser et gennemsnitligt sideforhold på ca. 45:1, målt som ovenfor beskrevet. Det hurtigere grøn- og rød-
25 -sensibiliserede emulsionslag i strukturer I og II indeholder 9 molprocent iodid, medens de hurtigere grøn- og rød-sensibiliserede emulsionslag med tavleformede korn i strukturer III og IV indeholder henholdsvis 1,5 og 1,2 molprocent iodid.

30 Den hurtigere grøn-sensibiliserede emulsion med tavleformede korn sensibiliseres derpå optimalt kemisk og spektralsensibiliseres gennem tilsætningen af 350 mg anhydro-5-chlor-9-ethyl-5'-phenyl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxacarbocyaninhydroxid, natriumsalt pr.
35 mol Ag, 101 mg anhydro-11-ethyl-1,1'-bis-(3-sulfopropyl)-naphth[1,2-d]oxazolcarbocyaninhydroxid, natriumsalt pr. mol Ag, 800 mg natriumthiocyanat pr. mol Ag, 6 mg natrium-

0 thiosulfatpentahydrat pr. mol Ag og 3 mg kaliumtetrachloraurat pr. mol Ag.

Det hurtigere rød-sensibiliserede emulsionslag med tavleformede korn er en sølvbromidiodidemulsion med tavleformede korn, der er fremstillet og optimalt sensibiliseret
5 på samme måde som ved den ovenfor beskrevne grøn-sensibiliserede sølvbromidiodidemulsion med tavleformede korn, kun med den forskel, at 144 mg anhydro-5,6-dichlor-1-ethyl-3-(3-sulfobutyl)-3'-(3-sulfopropyl)-benzimidazol-
10 -naphth[1,2-d]thioazolcarbocyaninhydroxid pr. mol Ag og 224 mg anhydro-5,5'-dichlor-3,9-diethyl-3'-(3-sulfobutyl)-thiacarbocyaninhydroxid pr. mol Ag anvendes som spektral-sensibilisatorer.

Andre enkeltheder angående strukturer I til IV vil umiddelbart fremgå af US-PS nr. 4.184.876.
15

Strukturer I til IV neutraleksponeres identisk med en 600W 2850°K kilde ved 1/100 sekund ved anvendelse af et "Daylight 5" filter og en trinplade med en tæthed på 0 til 4 med tæthedstrin på 0,20. Separate prøver af
20 strukturer I til IV eksponeres som ovenfor beskrevet, men med yderligere et "Wratten 98" filter indskudt til opnåelse af blåeksponeringer. Separate prøver af strukturer I til IV eksponeres som ovenfor beskrevet, men med yderligere et "Wratten 9" filter indskudt til opnåelse af minus-blå-
25 -eksponeringer. Alle prøver behandles på samme måde under anvendelse af den i British Journal of Photography Annual, 1979, side 204, beskrevne C-41 Color Negative Process. Fremkaldelse sker i 3 minutter 15 sekunder ved 38°C. Gul-, magenta- og cyan-karakteristikumkurver afbildes for
30 hver prøve. Kurver fra forskellige prøver sammenlignes ved afstemning af de minimale tæthedsniveauer, dvs. ved at bringe hurvernes minimale tæthedsdele over hverandre.

Resultaterne fremgår af tabel IX.

0

Tabel IX

			Strukturer			
			I	II	III	IV
5	Forskelle i grønstruktur		FG	FG	TFG	TFG
	Forskelle i rødstruktur		FR	FR	TFR	TFR
	Gulfilter		Ja	Nej	Nej	Ja
10	Forskelle i log E blå/minus-blå-hastighed					
	Δ	(A)	1,3	0,55	0,95	1,75
	Δ'	(B)	1,9	0,95	1,60	2,40
15	Δ''	(C)	1,8	0,95	1,35	2,25
	Δ'''	(D)	2,5	1,55	2,20	3,10

Δ er forskellen i logaritmen til blåhastigheden af den
 20 farve-dannende enhed til optagelse af blå og logaritmen
 til blåhastigheden af den farve-dannende enhed til optagelse
 af grønt, som bestemt ved ovennævnte ligning (A);

$$\Delta = (B_{W98} - G_{W98}) - (B_N - G_N);$$

Δ' er forskellen i logaritmen til blåhastigheden af den
 25 farvedannende enhed til optagelse af blå og logaritmen
 til blåhastigheden af den farve-dannende enhed til optagelse
 af rødt, som bestemt ved ovennævnte ligning (B);

$$\Delta' = (B_{W98} - R_{W98}) - (B_N - R_N);$$

Δ'' er forskellen i logaritmen til grønhastigheden af den
 30 farve-dannende enhed til optagelse af grønt og logaritmen
 til blåhastigheden af den farve-dannende enhed til optagelse
 af grønt, som bestemt ved ovennævnte ligning (C);

$$\Delta'' = G_{W9} - G_{W98}; \text{ og}$$

Δ''' er forskellen i logaritmen til rødhastigheden af
 35 den farve-dannende enhed til optagelse af rødt og logaritmen
 til blåhastigheden af den farve-dannende enhed til optagelse
 af rødt, som bestemt ved ovennævnte ligning (D);

0

$$\Delta''' = R_{W9} - R_{W98}.$$

Ved at sammenligne strukturer II og III kan det ses, at overlegne hastighedsforskelle opnås med struktur III ved anvendelse af tavleformede korn ifølge den foreliggende opfindelse. Selv om struktur III ikke når op på hastighedsforskellene i struktur I, anvender struktur III ikke et gulfiltermateriale og støder derfor ikke på de allerede nævnte ulemper, der følger med anvendelsen af sådanne materialer. Selv om struktur IV anvender større mængder gulfiltermateriale end nødvendigt til anvendelse i de her omhandlede fotografiske materialer, viser struktur IV faktisk, at hastighedsforskellene i struktur III kan forøges, hvis det ønskes, ved at anvende endog små gulfiltertætheder.

Et monochromt materiale fremstilles ved at overtrække det ovenfor beskrevne hurtigere grøn-sensibiliserede emulsionslag med tavleformede korn på et filmunderlag og overtrækning med et gelatinebeskyttelseslag. Forskellen i blå- og minus-blå-hastighed i materialet bestemmes derpå ved de ovenfor beskrevne eksponerings- og behandlingsmetoder. Den kvantitative forskel bestemt ved ligning (C), $\Delta''' = G_{W9} - G_{W98}$, er 1,28 log E. Dette illustrerer, at tilstrækkelig forskel i blå- og minus-blå-hastighed kan opnås ifølge den foreliggende opfindelse, når emulsionslaget med tavleformede korn med højt sideforhold til optagelse af minus-blåt ligger nærmest den eksponerende strålingskilde og ikke er beskyttet af noget overliggende blåabsorberende lag.

30

Eksempler på forbedret billedskarphed i fotografiske flerlagsmaterialer indeholdende emulsioner med tavleformede korn

De følgende tre eksempler illustrerer den forbedrede billedskarphed, som opnås ved anvendelsen af emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold i fotografiske materialer. I disse eksempler anvender kontrolmaterialerne sølvbromidiodidemulsioner med lavt sideforhold af den i

35

0

US-PS nr. 3.320.069 beskrevne type. Til disse eksemplers formål vil emulsionerne med lavt sideforhold blive identificeret som konventionelle emulsioner, idet deres fysiske egenskaber er beskrevet i tabel X.

5

Tabel X

	<u>Konventionel emulsion nr.</u>	<u>Gennemsnitlig korndiameter</u>	<u>Gennemsnitligt sideforhold</u>
10	C1	1,1 μm	3:1
	C2	0,4-0,8 μm	3:1
	C3	0,8 μm	3:1
	C4	1,5 μm	3:1
	C5	0,4-0,5 μm	3:1
15	C6	0,4-0,8 μm	3:1

Fire sølvbromidiodidemulsioner med tavleformede korn (med højt sideforhold) fremstilles på samme måde som beskrevet i eksemplerne angående forbedringer i forholdet mellem hastighed og kornfinhed. Emulsionernes fysiske egenskaber er beskrevet i tabel XI.

Tabel XI

25	<u>Emulsion nr. med tavle- formede korn</u>	<u>Omtrentlig gennemsnit- lig diameter</u>	<u>Tykkelse</u>	<u>Omtrentlig gennemsnit- ligt sideforhold</u>	<u>% projiceret areal</u>
	T1	7,5 μm	$\approx 0,19 \mu\text{m}$	40:1	≈ 65
	T2	3,0 μm	$\approx 0,07 \mu\text{m}$	40:1	≈ 50
	T3	2,4 μm	$\approx 0,09 \mu\text{m}$	27:1	≈ 70
30	T4	1,6 μm	$\approx 0,06 \mu\text{m}$	27:1	≈ 70

De ovenfor beskrevne sølvbromidiodidemulsioner (C1-C6 og T1-T4) overtrækkes derpå i en række flerlagsmaterialer. De specielle forskelle er vist i tabellerne, der indeholder resultaterne. Selv om emulsionerne er kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede, er sensibilisering ikke væsentlig til frembringelse af de iagttagne

0

skarphedsresultater.

Fællestruktur A

5

Overtrækslag

Hurtigt blåfølsomt, gulfarvestofdannende lag

Langsamt blåfølsomt, gulfarvestofdannende lag

10

Mellemliggende lag (gulfilterlag)

Hurtigt grøn-sensibiliseret, magentafarvestofdannende lag

Mellemliggende lag

Hurtigt rød-sensibiliseret, cyanfarvestofdannende lag

15

Mellemliggende lag

Langsamt grøn-sensibiliseret, magentafarvestofdannende lag

Mellemliggende lag

Langsamt rød-sensibiliseret, cyanfarvestofdannende lag

20

/ / / / / Underlag / / / / /

Eksponering og behandling

Prøverne eksponeres og fremkaldes som beskrevet i det
25 følgende. Bestemmelserne af skarphed gennemføres ved at
bestemme modulationsoverføringsfunktionerne (MTF). Denne
metode er kendt inden for området, se f.eks. Journal of
Applied Photographic Engineering, 6 (1):1-8, 1980.

Modulationsoverføringsfunktioner for rødt lys opnås
30 ved at eksponere flerlagsovertrækkene i 1/15 sek. ved
60% modulation under anvendelse af et "Wratten 29" og et
neutralfilter med en tæthed på 0,7. MTF for grønt lys opnås
ved eksponering i 1/15 sek. ved 60% modulation i forbin-
delse med et "Wratten 99" filter.

35

0

Behandling sker ved den i British Journal of
Photography Annual 1979, side 204, beskrevne C-41 Color
Negative Process. Fremkaldelsestiden er 3-1/4 min. ved
38°C. Efter behandling bestemmes kaskademodulations-
5 overførings-(CMT)-akutansbedømmelser ved 16 mm forstørrelse
ud fra MTF-kurverne.

Resultater

Sammensætningen af kontrol- og forsøgsovertrækkene
10 sammen med CMT-akutansværdier for røde og grønne ekspone-
ringer er angivet i tabel XII.

Tabel XII

Skarphed i struktur A varieret med hensyn til konventionelle
15 emulsionslag og emulsionslag med tavleformede korn

Overtræk nr.	1	2	3	4	5	6	7
FY	C1	C1	T-1	T-1	T-1	T-1	T-1
20 SY	C2	C2	T-2	T-2	T-2	T-2	T-2
FM	C3	T-3	T-3	T-3	C3	T-2	T-2
FC	C4	C4	C4	C4	C4	C4	T-2
SM	C5	T-4	T-4	C5	C5	C5	C5
SC	C6	C6	C6	C6	C6	C6	C6
25 Rød CMT- akutans	79,7	78,7	82,7	84,0	83,1	85,3	86,3
Δ CMT- enheder	---	-1,0	+3,0	+4,3	+3,4	+5,6	+6,6
Grøn CMT- akutans	86,5	87,8	93,1	92,8	90,1	92,8	92,1
30 Δ CMT- enheder	---	+2,3	+6,6	+6,3	+3,6	+6,3	+5,6

Som vist i tabel XII kan anbringelse af emulsioner
med tavleformede korn i flerlagsfarveovertræk uventet føre til
35 forringelse i skarpheden. Angående rød CMT-akutans iagttages
det, at overtræk nr. 2, der indeholder to lag med tavleformede
korn, er mindre skarpt (-1,0 CMT-enheder) end kontrolovertræk 1,

0

en helt igennem konventionel emulsionsstruktur. Ligeledes er overtræk 3 (fire lag med tavleformede korn) 1,3 CMT-enheder mindre skarpt end overtræk 4 (tre lag med tavleformede korn) og 0,4 CMT-enheder mindre skarpt end overtræk 5 (to lag med tavleformede korn). Overtræk nr. 6 og 7 viser imidlertid, at ved rigtig anbringelse af specielle emulsioner med tavleformede korn (bemærk, at overtræk 6 er 1,3 enheder skarpere i rød CMT-akutans end overtræk 4), i lag nærmest kilden for eksponerende stråling, kan meget signifikante forbedringer opnås i forhold til kontrolovertrækket, der indeholder helt igennem konventionelle emulsioner. Som det ses i ovennævnte tabel er overtræk 6 6,3 grønne CMT-enheder skarpere end overtræk 1, og overtræk 7 er 6,6 røde CMT-enheder skarpere end overtræk 1.

15

Fællesstruktur B

Overtrækslag	
20	Hurtigt blå-følsomt, gulfarvestof-dannende lag
	Langsomt blå-følsomt, gulfarvestof-dannende lag
25	Mellemliggende lag (gulfilterlag)
	Hurtigt grøn-sensibiliseret, magentafarvestof-dannende lag
	Langsomt grøn-sensibiliseret, magentafarvestof-dannende lag
30	Mellemliggende lag
	Hurtigt rød-sensibiliseret, cyanfarvestof-dannende lag
	Langsomt rød-sensibiliseret, cyanfarvestof-dannende lag
35	Mellemliggende lag
/ / / / / U N D E R L A G / / / / /	

0

Efter overtrækning eksponeres de fotografiske flerfarvematerialer i fællesstruktur B og behandles ifølge den i det tidligere eksempel beskrevne metode. Forskellene i sammensætning mellem kontrol- og forsøgsovertrækkene sammen med CMT-akutansbedømmelser er vist i tabel XIII.

5

Tabel XIII

Skarphed i struktur B, varieret med hensyn til konventionelle emulsionslag og emulsionslag med tavleformede korn

10

Overtræk nr.	1	2	3	4
FY	C1	C1	T-1	T-1
SY	C2	C2	T-2	T-2
FM	C3	T-3	T-3	C3
SM	C5	T-4	T-4	C5
FC	C4	C4	C4	C4
SC	C6	C6	C6	C6
Rød CMT- akutans	80,0	78,4	83,9	82,8
Δ CMT- enheder	---	-1,6	+3,9	+2,8
Grøn CMT- akutans	87,3	88,9	94,3	92,3
Δ CMT- enheder	---	+1,6	+7,0	+5,0

25

De i tabel XIII angivne data illustrerer de fordelagtige ændringer i skarpheden i de fotografiske materialer, som kan opnås ved anvendelse af emulsioner med tavleformede korn liggende nærmest kilden for eksponerende stråling, og de ufordelagtige ændringer, når emulsionerne med tavleformede korn i mellemliggende lag ligger under emulsionslag med lysspredning.

35

0

Fællesstruktur C

 Hurtig magenta

5

 Langsom magenta

 / / / / / U N D E R L A G / / / / /

10

To monochrome materialer, A (kontrol) og B (ifølge opfindelsen) fremstilles ved at overtrække hurtige og langsomme magentalagformuleringer på et filmunderlag.

Tabel XIV

15

<u>Emulsioner</u>		
<u>Materiale A</u>	<u>Materiale B</u>	<u>Lag</u>
C3	T3	Hurtig magenta
C5	T4	Langsom magenta

20

De monochrome materialer bedømmes derpå for skarphed ifølge de i de tidligere eksempler beskrevne metoder med følgende resultater.

25

Tabel XV

<u>Materiale</u>	<u>CMT akutans (16 mm)</u>
A (kontrol)	93,9
B (emulsion med tavleformede korn)	97,3

30

Eksempel, der illustrerer formindsket højvinkelspredning ved emulsioner med tavleformede korn med højt udseendeforhold

Til tilvejebringelse af en specifik illustrering af den formindskede højvinkelspredning af emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold ifølge den fore-

35 liggende opfindelse i sammenligning med emulsioner med ikke-tavleformede korn med samme gennemsnitlige kornvolumen, anvendes den kvantitative lysvinkelspredningsdetekteringsmetode,

0 som er beskrevet ovenfor med henvisning til fig. 4. Den
 her omhandlede emulsion med tavleformede korn med højt
 sideforhold består i det væsentlige af et disperse-
 ringsmedium og tavleformede korn med en gennemsnitlig
 5 diameter på $5,4 \mu\text{m}$ og en gennemsnitlig tykkelse på $0,23 \mu\text{m}$
 og et gennemsnitligt sideforhold på 23,5:1. De tavle-
 formede korn bidrager med mere end 90% af det samlede
 projicerede areal af de tilstedeværende korn. Det gen-
 nemsnitlige kornvolumen er $5,61 \mu\text{m}^3$. Der anvendes en kon-
 10 trolemlusion med ikke-tavleformede korn med et gennem-
 snitligt kornvolumen på $5,57 \mu\text{m}^3$. (Ved opløsning i kugler
 af samme volumen, dvs. ækvivalente kugler, har begge
 emulsioner næsten samme korndiameter). Begge emulsioner
 har en samlet transmissionsevne på 90%, når de nedsrænkes i en
 15 væske med afstemt brydningsindex. Hver emulsion overtrækkes
 på et transparent underlag ved en sølvovertræksmængde på $1,08 \text{ g/m}^2$.

Som anført mere specifikt i nedenstående tabel XVI
 modtages lavere procentmængder af det samlede transmitterede lys
 over detekteringsoverfladearealerne, der ses under en vinkel
 20 af ϕ_{op} til værdier af ϕ på 84° med den her omhandlede emul-
 sion med tavleformede korn med højt sideforhold
 i sammenligning med kontrolemlusionen af lignende gennem-
 snitligt kornvolumen. Af tabel XVI fremgår det også, at
 samlingsvinklen for begge emulsioner er væsentligt under 6° .
 25 Således anses ingen af emulsionerne for en uklar emulsion,
 hvad angår dens lysspredningsegenskaber. Når ϕ er 70° ,
 udviser den her omhandlede emulsion kun halvdelen af
 højvinkelspredningen i kontrolemlusionen.

30

35

0

Tabel XVI

Procent transmitteret lys
indeholdt indenfor vinkel ϕ

5	ϕ	Emulsion med tavleformede korn (iflg. opf.)	Emulsion med ikke-tavlefor- mede korn (kontrol)	Procent nedsættelse
	30°	2%	6%	67%
	50°	5%	15%	67%
	70°	12%	24%	50%
10	80°	25%	33%	24%
	84°	40%	40%	0%

Eksempel, der illustrerer blåspektralsensibiliseringen af
en emulsion med tavleformede korn

15

En sølvbromidiodidemulsion (3 molprocent iodid) med
tavleformede korn fremstilles på følgende måde:

20

Til 3,0 liter af en 0,17 M kaliumbromidopløsning
indeholdende 1,5% gelatine ved 60°C sættes under omrøring
og ved dobbeltstråle 4,34 M kaliumbromid i en 3% gelatine-
opløsning og 4,0 M sølvnitratopløsning i 2,5 minutter, me-
dens pBr-værdien holdes på 0,8, hvilket forbruger 4,8% af
den samlede mængde anvendt sølvnitrat. Bromidopløsningen
afbrydes derpå, og sølvnitratopløsningen forsættes i

25

1,8 minutter, indtil der er opnået en pBr-værdi på 1,3,
hvilket forbruger 4,3% af den anvendte mængde sølvnitrat.

30

En 6% gelatineopløsning indeholdende 4,0 M kaliumbromid
og 0,12 M kaliumiodid tilføres derpå samtidigt med sølvni-
tratopløsningen i 24,5 minutter, idet pBr-værdien holdes
på 1,3, i en øget strømning (2,0 gange fra begyndelse til ophør),
hvilket forbruger 87,1% af den samlede mængde anvendt sølv-
nitrat. Bromidopløsningen afbrydes, og sølvnitratopløsningen
tilføres i 1,6 minutter i en hastighed, der forbruger 3,8%
af den samlede mængde anvendt sølvnitrat, indtil der er op-
nået en pBr-værdi på 2,7. Emulsionen afkøles derpå til 35°C,
279 g phthalateret gelatine opløst i 1,0 liter destilleret
vand tilsættes, og emulsionen koaguleringsvaskes. Den
resulterende sølvbromidiodidemulsion (3 molprocent iodid) har

35

0

en gennemsnitlig korndiameter på ca. $1,0 \mu\text{m}$, en gennemsnitlig tykkelse på ca. $0,10 \mu\text{m}$, hvilket resulterer i et gennemsnitligt sideforhold på ca. 10:1. De tavleformede korn bidrager med mere end 85% af det samlede projicerede areal af de sølvhalogenidkorn, der er til stede i emulsionslaget. Emulsionen sensibiliseres kemisk med natriumthiocyanat, natriumthiosulfat og kaliumtetrachloraurat.

Overtræk 1 -- En del af den kemisk sensibiliserede emulsion overtrækkes på et celluloseetriacetatfilmunderlag. Emulsionsovertrækket består af tavleformede sølvbromid-iodidkorn, $1,08 \text{ g Ag pr. m}^2$, og $2,9 \text{ g gelatine pr. m}^2$, hvortil der er sat $0,79 \text{ g}$ af det magentafarvestof-dannende koblingsmiddel 1-(6-chlor-2,4-dimethylphenyl)-3-[α -(m-pentadecylphenoxy)-butyramido]-5-pyrazolon pr. m^2 , $1,69 \text{ g}$ 2-octadecyl-5-sulfohydroquinon pr. mol Ag og $3,62 \text{ g}$ 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden pr. mol Ag.

Overtræk 2 -- En anden del af sølvbromiodidemulsionen med tavleformede korn spektralsensibiliseres over for blåt lys ved tilsætning af $3 \times 10^{-4} \text{ mol}$ anhydro-5,6-dimethoxy-5-methylthio-3,3'-di-(3-sulfopropyl)-thioacyaninhydroxid, triethylaminsalt pr. mol sølv ($\lambda_{\text{max}} 490 \text{ nm}$). Den spektralsensibiliserede emulsion konstitueres derpå under anvendelse af det samme magentafarvestof-dannende koblingsmiddel som i overtræk 1 og overtrækkes som ovenfor angivet.

Overtrækkene eksponeres i $1/25$ sekund gennem en trinplade med en tæthed på 0-3,0 med en $500\text{W } 5400^\circ\text{K}$ wolfram-lyskilde. Behandlingen sker i 3 minutter i en farvefremkalder af den i British Journal of Photography Annual, 1979, side 204-206, beskrevne type.

Overtræk 2 udviser en fotografisk hastighed, som er $0,42 \log E$ hurtigere end overtræk 1, hvilket udviser en effektiv forøgelse i hastighed, der kan tilskrives blåsensibilisering.

35

0

Eksempel, der illustrerer sensibiliseringen af en sølvchloridemulsion med tavleformede korn med højt sideforhold

En sølvchloridemulsion med tavleformede korn med højt sideforhold fremstilles på følgende måde:

- 5 I en reaktionsbeholder anbringes 2,0 liter af en opløsning indeholdende 0,63% poly-(3-thiapentylmethacrylat-co-acrylsyre-co-2-methacryloyloxyethyl-1-sulfonsyre, natriumsalt) og 0,35% adenin. Opløsningen er også 0,5 M med hensyn til calciumchlorid og 0,0125 M med hensyn til
- 10 natriumbromid. pH-Værdien indstilles på 2,6 ved 55°C. Til reaktionsbeholderen sættes en 2,0 M calciumchloridopløsning og en 2,0 M sølvnitratopløsning ved dobbelstråle i ét minut ved en konstant strømningshastighed, hvilket forbruger 1,2% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat.
- 15 Tilsætningen af opløsning fortsættes derpå i 15 minutter i en øget strømning (2,33 gange fra begyndelse til ophør), hvilket forbruger 28,9% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. pCl holdes under hele fremstillingen på den værdi, der aflæses i reaktionsbeholderen ét minut efter påbegyndelsen af tilsætningen. Opløsningerne tilsættes derpå
- 20 i yderligere 26 minutter ved en konstant strømningshastighed, hvilket forbruger 70,0% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. En 0,2 M natriumhydroxidopløsning tilsættes langsomt under den første tredjedel af udfældningen for at
- 25 holde pH-værdien på 2,6 ved 55°C. En samlet mængde på 2,6 mol sølvnitrat forbruges under udfældningen.

- Emulsionens tavleformede korn har diametre på 4,0 til 4,5 μm , en gennemsnitlig tykkelse på 0,28 μm , et omtrentligt gennemsnitligt sideforhold på 15:1 og bidrager med mere
- 30 end 80% af det samlede projicerede areal. De tavleformede korn er dodecaedriske, hvilket antyder tilstedeværelsen af $\{110\}$ og $\{111\}$ kanter.

- AgCl-emulsionen med tavleformede korn opdeles i fire dele. Del A er ikke kemisk sensibiliseret eller spektral-
- 35 sensibiliseret og overtrækkes på et polyesterfilmunderlag med 1,07 g pr. m^2 sølv og 4,3 g pr. m^2 gelatine.

0

Del B sensibiliseres på følgende måde. 1,0 mg guld-sulfid pr. mol Ag tilsættes, og emulsionen holdes i 5 minutter ved 65°C. Emulsionen spektralsensibiliseres med 0,75 mmol anhydro-5-chlor-9-ethyl-5'-phenyl-3,3'-bis-(3-sulfo-

5 propyl)-oxacarbocyaninhydroxid, natriumsalt pr. mol Ag i 10 minutter ved 40°C og overtrækkes derpå som del A. Kemisk sensibilisering og spektralsensibilisering er optimal for de anvendte sensibilisatorer.

Del C og D sensibiliseres optimalt, del C, ved at

10 0,75 mmol anhydro-5-chlor-9-ethyl-5'-phenyl-3,3'-bis-(3-sulfopropyl)-oxacarbocyaninhydroxid, natriumsalt pr. mol Ag tilsættes, og emulsionen henstår i 10 minutter ved 40°C. Derpå tilsættes en 3,0 molprocent NaBr-opløsning baseret på den samlede mængde sølvhalogenid, og emulsionen

15 henstår i 5 minutter ved 40°C. 5 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pr. mol Ag, 1600 mg NaSCN pr. mol Ag og 5 mg KAuCl_4 pr. mol Ag tilsættes, og emulsionen henstår i 5 minutter ved 65°C inden overtrækning. Del D sensibiliseres ligesom del C med den und-

20 tagelse, at der anvendes 10 mg $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pr. mol Ag.

Overtrækkene eksponeres i 1/50 sekund med en

600W 5500°K wolfram-lyskilde og behandles i 10 minutter ved 20°C i en N-methyl-p-aminophenolsulfat-ascorbinsyreoverfladefremkalder. Sensitometriske resultater er angivet nedenfor.

25

Tabel XVII

	<u>Sensibilisering</u>	<u>Relativ hastighed</u>	<u>D_{min}</u>
30 Del A	Ingen	---*	0,05
Del B	Au_2S + farvestof	---*	0,05
Del C	Farvestof + NaBr + [S + SCN + Au]	277	0,06
Del D	Farvestof + NaBr + [S + SCN + Au]	298	0,13

35

0

Under betingelserne for dette forsøg når den maksimale tæthed ikke hastighedstærsklen på 0,1 over sløring.

5

Under varierede eksponerings- og behandlingsbetingelser opnås billeddannelse imidlertid med del A og del B. Ved 365 nm eksponeringer er del A og del B ca. 2 log E (200 relative hastighedsenheder) langsommere end del C og del D.

10

Tabel XVII illustrerer den overlegne hastighed af de optimalt sensibiliserede emulsioner ifølge den foreliggende opfindelse.

Eksempel, der illustrerer en emulsion med tavleformede korn med indre latent billede

15

Til 5,0 liter af en 0,9% gelatineopløsning ved 80°C, indstillet til en pBr på 1,3 med natriumbromid og indeholdende $2,44 \times 10^{-4}$ mol af en 0,026 μm sølviodidpodekornemulsion, sættes under omrøring og ved dobbeltstråle en 1,25 M natriumbromidopløsning og en 1,25 M sølvnitratopløsning i ét minut ved en hastighed, der forbruger 0,1% af den

20

samlede mængde sølvnitrat anvendt i denne udfældning. Medens pBr-værdien holdes på 1,3, tilsættes natriumbromidet og sølvnitratet derpå i 10,9 minutter i en øget strømning (29,4 gange fra begyndelse til ophør), hvilket forbruger 17,2% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. Medens

25

pBr-værdien holdes på 1,3, tilsættes derpå en 5,0 M natriumbromidopløsning og en 5,0 M sølvnitratopløsning ved dobbeltstråle i 13,9 minutter ved anvendelse af øget strømning (2,2 gange fra begyndelse til ophør), hvilket forbruger 68,8% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. pBr ind-

30

stilles derpå til 2,8 ved tilsætning af 5,0 M sølvnitratopløsning i 4 minutter, hvilket forbruger 11,0% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. Emulsionen afkøles

35

til 35°C, og pBr indstilles til 3,0 ved tilsætning af sølvnitratopløsning, hvilket forbruger 2,9% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. Ca. 4 mol sølvnitrat anvendes ved udfældningen af disse korn.

0

Den resulterende sølvbromidiodidemulsion med tavleformede korn har en gennemsnitlig korndiameter på 2,8 μm , en gennemsnitlig tykkelse på 0,09 μm og et gennemsnitligt sideforhold på ca. 31:1.

5

Emulsionen sensibiliseres derpå kemisk på følgende måde. pH-Værdien indstilles på 4,0 og pAg-værdien på 6,0 ved 35°C. Derpå tilsættes 3,0 mg natriumthiosulfatpenta-hydrat pr. mol Ag og 3,0 mg kaliumtetrachloraurat pr. mol Ag, og emulsionen opvarmes til 80°C og henstår i 20 minutter.

10

Ved 35°C indstilles 2,5 liter af en 0,4% gelatineopløsning indeholdende 0,20 mol sølv af ovennævnte sølvbromidiodidemulsion med tavleformede korn på en pH-værdi på 6,0. Temperaturen forøges derpå til 80°C, og pBr-værdien indstilles på 1,6. Medens denne pBr-værdi holdes, tilsættes en 2,5 M natriumbromidopløsning og en 2,5 M sølvnitratopløsning ved dobbeltstråle i 28 minutter i en øget strømning (6,6 gange fra begyndelse til ophør), hvilket forbruger 78,7% af den samlede mængde sølvnitrat, der er anvendt under denne udfældning. Sølvnitratopløsningen tilsættes derpå ved en konstant hastighed i 9,5 minutter, indtil der er opnået en pBr-værdi på 3,0, hvilket forbruger 21,3% af den samlede mængde anvendt sølvnitrat. En samlet mængde på ca. 0,8 mol sølvnitrat tilsættes under denne udfældning. Emulsionen afkøles til 35°C, 30 g phthalateret gelatine tilsættes, og emulsionen koaguleringsvaskes to gange.

25

Den resulterende indre sensibiliserede AgBrI-emulsion med tavleformede korn har en gennemsnitlig korndiameter på 5,5 μm , en gennemsnitlig tykkelse på 0,14 μm og et gennemsnitligt sideforhold på ca. 40:1. De tavleformede korn bidrager med 85% af det samlede projicerede areal af sølvhalogenidkornene.

30

Emulsionen spektralsensibiliseres derpå ved tilsætning af 502 mg anhydro-5-chlor-9-ethyl-5'-phenyl-3'-(3-sulfo-butyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxacarboxyaninhydroxid, natriumsalt pr. mol Ag og 144 mg anhydro-11-ethyl-1,1'-bis-(3-sulfopropyl)-naphth[1,2-d]oxazolcarboxyaninhydroxid, natriumsalt pr. mol Ag.

35

0 Yderligere sættes en 3,0 molprocent natriumiodidopløsning baseret på den samlede mængde sølvhalogenid til den spektralsensibiliserede emulsion.

Den indre sensibiliserede emulsion med tavleformede korn
5 overtrækkes derpå på et polyesterfilmunderlag med $2,15 \text{ g/m}^2$ sølv og $10,4 \text{ g/m}^2$ gelatine. Overtrækket eksponeres i 1/100 sek. gennem en kile med en kontinuerlig tæthed på 0-4,0 (plus "Wratten 12" filter) med en 600W 5500°K wolframlyskilde og behandles i 6 minutter ved 20°C i en N-methyl-p-aminophenol-
10 sulfat-hydroquinonfremkaldende, der indeholder kaliumiodid. Det resulterende indre negative billede udviser en god skarphed med en minimal tæthed på 0,20 og en maksimal tæthed på 1,36.

15 Eksempler til illustrering af
sølvbromidegenskaberne

A. Emulsionfremstillinger

Emulsion 1 (ifølge opfindelsen)

Til 8,0 liter af en 1,5 vægtprocent grundigt omrørt
20 vandig knoglegelatineopløsning, der indeholder 0,14 M kaliumbromid, sættes ved dobbeltstråle ved konstant strømning en 1,15 M kaliumbromid- og en 1,0 M sølvnitratopløsning i 2 minutter ved en pBr-værdi på 0,85 ved 60°C, hvilket forbruger 2,3% af den samlede mængde anvendt sølv. En 2,0 M sølvnitrat-
25 opløsning tilsættes derpå ved konstant strømning i ca. 5 minutter, indtil der er opnået en pBr-værdi på 1,2 ved 60°C, hvilket forbruger 5,7% af den samlede mængde anvendt sølv. En 2,3 M kaliumbromidopløsning og en 2,0 M sølvnitratopløsning tilsættes ved dobbeltstråle ved øget strømning
30 (5,6 gange fra begyndelse til ophør) i 25,6 minutter ved en kontrolleret pBr på 1,2 ved 60°C, hvilket forbruger 49,4% af den samlede mængde anvendt sølv. Derpå tilsættes en 2,0 M sølvnitratopløsning ved konstant strømning i 5,4 minutter, indtil der er opnået en pAg-værdi på 8,25 ved 60°C, hvilket
35 forbruger 7,7% af den samlede mængde anvendt sølv. En 2,3 M kaliumbromidopløsning og en 2,0 M sølvnitratopløsning tilsættes ved dobbeltstråle ved konstant strømning i

0

49,4 minutter ved en kontrolleret pAg-værdi på 8,25 ved 60°C, hvilket forbruger 34,9% af den samlede mængde anvendt sølv. Der anvendes ca. 11,3 mol sølv til fremstilling af denne emulsion. Efter udfældning afkøles emulsionen til 5 40°C, 2,2 liter af en 15,3 vægtprocents phthalateret gelatineopløsning tilsættes, og emulsionen vaskes ved den i US-PS nr. 2.614.929 beskrevne koaguleringsmetode. Derpå tilsættes 1,9 liter af en 13,5 vægtprocents knoglegelatineopløsning, og emulsionen indstilles på en pH-værdi på 5,5 10 og en pAg-værdi på 8,2 ved 40°C.

Den resulterende sølvbromidemulsion har tavleformede korn med en gennemsnitlig diameter på 1,67 µm og en tykkelse på 0,10 µm og et gennemsnitligt udseendeforhold på 16,7:1, og de tavleformede korn bidrager med mere end 95% af det 15 projicerede areal.

Emulsion 2 (ifølge opfindelsen)

Til 6,0 liter af en 1,5 vægtprocents grundigt omrørt vandig knoglegelatineopløsning, der indeholder 0,14 M kaliumbromid, sættes ved dobbeltstråle en 1,15 M kalium- 20 bromidopløsning og en 1,0 M sølvnitratopløsning i 2 minutter ved konstant strømning ved en pBr-værdi på 0,85 ved 65°C, hvilket forbruger 1,6% af den samlede mængde anvendt sølv. Efter at pBr-værdien er holdt ved 0,85 ved 65°C i 0,5 minutter, tilsættes en 2,0 M sølvnitratopløsning i ca. 7,5 minutter, 25 indtil der er opnået en pBr-værdi på 1,23 ved 65°C, hvilket forbruger 6,0 procent af den samlede mængde anvendt sølv. En 2,3 M kaliumbromidopløsning og en 2,0 M sølvnitratopløsning tilsættes ved en kontrolleret pBr-værdi på 1,23 ved 65°C ved dobbeltstråle i 25,5 minutter ved øget strømning (5,6 gange 30 fra begyndelse til ophør), hvilket forbruger 29,8% af den samlede mængde anvendt sølv. En 2,0 M sølvnitratopløsning tilsættes ved konstant strømning i ca. 6,5 minutter, indtil der er opnået en pAg-værdi på 8,15 ved 65°C, hvilket forbruger 6,4% af den samlede mængde anvendt sølv. Derpå tilsættes en 35 2,3 M kaliumbromidopløsning og en 2,0 M sølvnitratopløsning ved dobbeltstråle i 70,8 minutter i konstant strømning ved en pAg-værdi på 8,15 ved 65°C, hvilket forbruger 56,2% af den

0

samlede mængde anvendt sølv. Ca. 10 mol sølv anvendes til fremstilling af denne emulsion. Efter udfældning afkøles emulsionen til 40°C, 1,65 liter af en 15,3 vægtprocents phthalateret gelatineopløsning tilsættes, og emulsionen vaskes to gange ved den i US-PS nr. 2.614.929 beskrevne koaguleringsmetode. Derpå tilsættes 1,55 liter af en 13,3 vægtprocents knoglegelatineopløsning, og emulsionen indstilles på en pH-værdi på 5,5 og en pAg-værdi på 8,3 ved 40°C.

10

Den resulterende AgBr-emulsion har tavleformede korn med en gennemsnitlig diameter på 2,08 µm, en tykkelse på 0,12 µm og et gennemsnitligt sideforhold på 17,3:1, og de tavleformede korn bidrager med mere end 95% af det projicerede areal.

15

Emulsion 3 (ifølge opfindelsen)

Til 8,0 liter af en 1,5 vægtprocents grundigt omrørt vandig knoglegelatineopløsning indeholdende 0,14 M kaliumbromid sættes ved dobbeltstråle i konstant strømning en 1,15 M kaliumbromidopløsning og en 1,0 M sølvnitratopløsning i 2 minutter ved en kontrolleret pBr-værdi på 0,85 ved 60°C, hvilket forbruger 3,6% af den samlede mængde anvendt sølv. En 2,0 M sølvnitratopløsning tilsættes derpå i konstant strømning i ca. 5 minutter, indtil der er opnået en pBr-værdi på 1,2 ved 60°C, hvilket forbruger 8,8% af den samlede mængde anvendt sølv. En 2,3 M kaliumbromidopløsning og en 2,0 M sølvnitratopløsning tilsættes ved dobbeltstråle i øget strømning (5,6 gange fra begyndelse til ophør) i 25,5 minutter ved en kontrolleret pBr-værdi på 1,2 ved 60°C, hvilket forbruger 75,2% af den samlede mængde anvendt sølv. Derpå tilsættes en 2,0 M sølvnitratopløsning i konstant strømning i 5,73 minutter, indtil der er opnået en pAg-værdi på 7,8 ved 60°C, hvilket forbruger 12,4% af den samlede mængde anvendt sølv. Ca. 7,4 mol sølv anvendes til fremstilling af denne emulsion. Efter udfældning afkøles emulsionen til 40°C, 1,4 liter af en 15,3 vægtprocents phthalateret gelatineopløsning tilsættes, og emulsionen vaskes ved den i US-PS nr. 2.614.919 beskrevne koaguleringsmetode. Derpå tilsættes 1,3 liter af en 13,5 vægt-

0

procents knogletelatineopløsning, og emulsionen indstilles på en pH-værdi på 5,5 og en pAg-værdi på 8,2 ved 40°C.

Den resulterende sølvbromidemulsion har tavleformede korn med en gennemsnitlig diameter på 1,43 µm, en tykkelse på 0,07 µm og et gennemsnitligt sideforhold på 20,4:1, og de tavleformede korn bidrager med mere end 95% af det projicerede areal.

Emulsion 4 (ifølge opfindelsen)

10 Til 4,5 liter af en 0,75 vægtprocents grundigt omrørt vandig knoglegelatineopløsning indeholdende 0,14 M kaliumbromid sættes ved dobbeltstråle en 0,39 M kaliumbromid- og en 0,10 M sølvnitratopløsning i 8 minutter i konstant strømning ved en pBr-værdi på 0,85 ved 55°C, hvilket forbruger 3,4% af den samlede mængde anvendt sølv. Efter at pBr-værdien er holdt på 0,85 ved 55°C i 5 minutter, til-
15 sættes en 2,0 M sølvnitratopløsning i ca. 18 minutter i en konstant strømning, indtil der er opnået en pBr-værdi på 1,23 ved 55°C, hvilket forbruger 15,4% af den samlede mængde anvendt sølv. En 2,3 M kaliumbromid- og en 2,0 M sølvnitratopløsning tilsættes ved kontrolleret pBr på 1,23
20 ved 55°C ved dobbeltstråle i 27 minutter i øget strømning (5,6 gange fra begyndelse til ophør), hvilket forbruger 64,1% af den samlede mængde anvendt sølv. Derpå tilsættes en 2,0 M sølvnitratopløsning i en konstant strømning i ca.
25 8 minutter, indtil der er opnået en pAg-værdi på 8,0 ved 55°C, hvilket forbruger 17,1% af den samlede mængde anvendt sølv. Der anvendes ca. 4,7 mol sølv til fremstilling af denne emulsion. Efter udfældning afkøles emulsionen til 40°C, der tilsættes 0,85 liter af en 15,3 vægtprocents
30 phthalateret gelatineopløsning, og emulsionen vaskes to gange ved den i US-PS nr. 2.614.929 beskrevne koaguleringsmetode. Derpå tilsættes 0,8 liter af en 13,3 vægtprocents knoglegelatineopløsning, og emulsionen indstilles på en pH-værdi på 5,5 og en pAg-værdi på 8,3 ved 40°C.

35

Den resulterende AgBr-emulsion har tavleformede korn med en gennemsnitlig diameter på 2,09 µm, en tykkelse på 0,08 µm og et gennemsnitligt sideforhold på 26,1:1, og de

0

tavleformede korn bidrager med mere end 95% af det projicerede areal.

Emulsion 5 (ifølge opfindelsen)

Til 6,0 liter af en 1,5 vægtprocents grundigt omrørt
5 vandig knoglegelatineopløsning indeholdende 0,14 M
kaliumbromid sættes ved dobbeltstråle i konstant strømning
en 1,15 M kaliumbromidopløsning og en 1,0 M sølvnitrat-
opløsning i 16 minutter ved en kontrolleret pBr-værdi på
0,85 ved 55°C, hvilket forbruger 3,4% af den samlede mængde
10 anvendt sølv. En 2,3 M kaliumbromidopløsning og en 2,0 M
sølvnitratopløsning tilsættes derpå ved dobbeltstråle
i øget strømning (5,0 gange fra begyndelse til ophør) i ca.
25 minutter ved kontrolleret pBr-værdi på 0,85 ved 55°C,
hvilket forbruger 64,4% af den samlede mængde anvendt sølv.
15 En 2,0 M sølvnitratopløsning tilsættes i konstant strøm-
ning i ca. 15 minutter, indtil der er opnået en pAg-værdi
på 8,0 ved 55°C, hvilket forbruger 32,2% af den samlede
mængde anvendt sølv. Ca. 4,66 mol sølv anvendes til
fremstilling af denne emulsion. Efter udfældning afkøles
20 emulsionen til 40°C, 0,85 liter af en 15,3 vægtprocents
phthalateret gelatineopløsning tilsættes, og emulsionen
vaskes ved den i US-PS nr. 2.614.919 beskrevne koagulerings-
metode. Derpå tilsættes 0,8 liter af en 13,3 vægtprocents
knoglegelatineopløsning, og emulsionen indstilles på en
25 pH-værdi på 5,5 og en pAg-værdi på 8,1 ved 40°C.

Den resulterende sølvbromidemulsion har tavleformede korn
med en gennemsnitlig diameter på 2,96 μm , en tykkelse
på 0,08 μm og et gennemsnitligt sideforhold på 37:1, og
de tavleformede korn bidrager med mere end 95% af det
30 projicerede areal.

Emulsion A (kontrol)

Til 2,2 liter af en 4,54 vægtprocents omrørt vandig
phthalateret gelatineopløsning ved en pH-værdi på 5,6 sættes
ved dobbeltstråle ved kontrolleret pAg-værdi på 8,3
35 ved 70°C en vandig 3,5 M kaliumbromidopløsning og en vandig
3,5 M sølvnitratopløsning. Halogenid- og sølvsaltopløsnin-
gerne tilsættes trinvis ifølge den i DE-PS nr.
2.107.118 beskrevne metode i syv fire-minutters forøgelse

- 0 i øgede strømminger på ca. 1 gang (dvs. ingen forøgelse i strømnings-
hastigheden), 2,3 gange, 4 gange, 6,3 gange, 9 gange,
12,3 gange og 16 gange ml/minut fra begyndelse til ophør.
Ca. 7,0 mol sølv anvendes til fremstilling af denne emulsion.
5 Efter udfældning tilsættes 0,4 liter af en 10,0 vægtprocents
vandig phthalateret gelatineopløsning ved 40°C, og emul-
sionen vaskes to gange ved den i US-PS nr. 2.614.929 be-
skrevne koaguleringsmetode. Derpå tilsættes 2,0 liter af
en 10,5 vægtprocents vandig knoglegelatineopløsning, og
10 emulsionen indstilles på en pH-værdi på 5,5 og en pAg-
værdi på 8,5 ved 40°C.

Emulsion B (kontrol)

- Til 2,0 liter af en opløsning af 1,25 vægtprocent
vandig knoglegelatine og 3,75 vægtprocent phthalateret
15 gelatine sættes 558 g (0,6 mol) af en emulsion A
og omrøres ved en pH-værdi på 5,8. Derpå tilsættes ved dob-
beltstråle ved kontrolleret pAg-værdi på 8,3 ved 70°C en
vandig 3,5 M kaliumbromidopløsning og en vandig 3,5 M
sølvnitratopløsning. Halogenid- og sølvsaltopløsningerne
20 tilsættes trinvis ifølge den i DE-PS nr. 2.107.118
beskrevne metode i syv fire-minutters forøgelser med
øgede strømminger på ca. 1 gange, 1,2 gange, 1,5 gange, 1,8 gange
2,0 gange, 2,4 gange og 2,7 gange ml/minut fra begyndelse
til ophør. Der anvendes ca. 6,4 mol sølv foruden podetkornene
25 til fremstilling af denne emulsion. Efter udfældning
tilsættes 0,65 liter af en 10 vægtprocents vandig phthala-
teret gelatineopløsning ved 40°C, og emulsionen vaskes
to gange ved den i US-PS nr. 2.614.929 beskrevne koagu-
leringsmetode. Derpå tilsættes 2,0 liter af en 10,5 vægt-
30 procents vandig knoglegelatineopløsning, og emulsionen
indstilles på en pH-værdi på 5,5 og en pAg-værdi på 8,5
ved 40°C.

Emulsion C (kontrol)

- Til 2,0 liter af en opløsning af 2,8 vægtprocent van-
35 dig knoglegelatine og 2,2 vægtprocent phthalateret gelatine
sættes 1169 g (1,3 mol) af emulsion B og omrøres ved en
pH-værdi på 5,7. Derpå tilsættes ved dobbeltstråle ved

0

kontrolleret pAg-værdi på 8,3 ved 70°C en vandig 3,5 M kaliumbromidopløsning og en vandig 3,5 M sølvnitratopløsning. Halogenid- og sølvsaltopløsningerne tilsættes trinvis ifølge den i DE-PS nr. 2.107.118 beskrevne metode

5 i tolv fire-minutters forøgelse med forøgede strømminger på ca. 1 gange

1,2 gange, 1,3 gange, 1,5 gange, 1,6 gange, 1,8

gange, 1,9 gange, 2,1 gange, 2,3 gange, 2,5 gange, 2,7 gange

og 2,9 gange ml/minut fra begyndelse til ophør. Ca. 5,7 mol sølv anvendes foruden pødekornene til fremstilling af denne

10 emulsion. Efter udfældning tilsættes 0,96 liter af en

10 vægtprocents vandig phthalateret gelatineopløsning ved 40°C, og emulsionen vaskes to gange ved den i US-PS nr.

2.614.929 beskrevne koaguleringsmetode. Derpå tilsættes 2,0 liter af en 10,5 vægtprocents vandig knoglegelatineopløsning,

15 og emulsionen indstilles på en pH-værdi på 5,5 og en

pAg-værdi på 8,5 ved 40°C.

Emulsion D (kontrol)

Til 1,3 liter af en 5,07 vægtprocents vandig knoglegelatineopløsning sættes 1395 g (1,4 mol) af emulsion C og

20 omrøres ved en pH-værdi på 5,3. Derpå tilsættes ved

dobbeltstråle ved en kontrolleret pAg-værdi på 8,3 ved 70°C en vandig 3,5 M kaliumbromidopløsning og en vandig

3,5 M sølvnitratopløsning. Halogenid- og sølvsaltopløsningerne tilsættes i øget strømning i 60 minutter

25 (1,86 gange fra begyndelse til ophør), hvilket forbruger

89% af den tilsatte sølvsaltopløsning. Derpå tilsættes

halogenid- og sølvsaltopløsningerne i en konstant strømning

i 5 minutter, hvilket forbruger 11% af den tilsatte sølv-

saltopløsning. Der anvendes ca. 2,1 mol sølv foruden pødekornene til

30 fremstilling af denne emulsion. Efter udfældning tilsættes

0,70 liter af en 10 vægtprocents vandig phthalateret

gelatineopløsning ved 40°C, og emulsionen vaskes to gange ved den i US-PS nr. 2.614.929 beskrevne koaguleringsmetode.

Derpå tilsættes 1,0 liter af en 10,5 vægtprocents vandig

35 knoglegelatineopløsning, og emulsionen indstilles på en

pH-værdi på 5,5 og en pAg-værdi på 8,5 ved 40°C.

0

De fysiske egenskaber af sølvbromidemulsionerne med tavleformede korn og til kontrol er angivet i tabel XVIII.

Tabel XVIII

5	<u>Emulsion</u>	<u>Korn- form</u>	<u>Gennemsnit- lig korn- diameter</u>	<u>Gennemsnit- lig korn- tykkelse</u>	<u>Si- defor- hold</u>	<u>Projiceret areal % Tavlefor- mede korn</u>
	1	tavle- formet	1,67 μm	0,10 μm	16,7:1	>95
10	2	"	2,08 μm	0,12 μm	17,2:1	>95
	3	"	1,43 μm	0,07 μm	20,4:1	>95
	4	"	2,09 μm	0,08 μm	26,1:1	>95
	5	"	2,96 μm	0,08 μm	37:1	>95
	A	octae- drisk	0,27 μm	*	$\sim$ 1:1	**
15	B	"	0,64 μm	*	$\sim$ 1:1	**
	C	"	1,20 μm	*	$\sim$ 1:1	**
	D	"	1,30 μm	*	$\sim$ 1:1	**

20 *Anslået til at være omtrent lig med korndiameteren.

**Tavleformede korn, der er større end 0,6 μm i diameter, er praktisk talt fraværende.

B. Emulsionssensibiliseringer

25

AgBr-emulsionerne med tavleformede korn og de octaedriske AgBr-kontrolemlusioner kemisk sensibiliseres optimalt og spektralsensibiliseres derpå optimalt til det grønne område af spektret ifølge de i tabel XIX angivne betingelser. Alle værdier repræsenterer mg sensibilisator pr. mol Ag.

30

35

0

Tabel XIX

Kemisk sensibilisering*					Spektral-sensibilisering** Farvestof A
Emulsion	Guld	Svovl	Thio-cyanat	Henstand	
5 Tavle-formet					
1	3,5	7,0	175	30 min./70°C	500
2	5,0	10,0	175	10 min./70°C	700
3	5,0	10,0	225	30 min./70°C	750
10 4	5,0	10,0	225	10 min./70°C	750
5	4,0	8,0	225	30 min./70°C	700
Kontrol					
A	10,0	15,0	800	30 min./70°C	700
B	3,2	4,8	800	30 min./70°C	370
15 C	0,9	1,35	150	30 min./70°C	170
D	1,0	1,5	150	30 min./70°C	80

*Guld = kaliumtetrachloraurat

Svovl = natriumthiosulfatpentahydrat

20 Thiocyanat = natriumthiocyanat

**Farvestof A = anhydro-5-chlor-9-ethyl-5'-phenyl-3'-
-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxacarbocyaninhydroxid,
natriumsalt

25

C. Emulsionsovertræk

AgBr-emulsionerne med tavleformede korn og AgBr-kontrol-
emulsionerne overtrækkes separat i et enkeltlags-
magentaformat på et celluloseetriacetatfilmunderlag med
30 1,07 g sølv/m² og 2,15 g gelatine/m². Overtræksmaterialet
indeholder også en opløsningsmiddeldispersion af 0,75 g
pr. m² af det magenta-billed-dannende koblingsmiddel
1-(2,4-dimethyl-6-chlorphenyl)-3-[α-3-n-pentadecylphenoxy)-
-butyramido]-5-pyrazolon, 3,6 g af antisløringsmidlet
35 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden, natriumsalt pr.
mol Ag og 3,5 g af antiplætmidlet kalium-5-sec.octade-
cylhydroquinon-2-sulfonat pr. mol Ag. Overtrækkene

0

overtrækkes med et $0,51 \text{ g/m}^2$ gelatinelag og hærdes med $1,0\%$ bis-(vinylsulfonylmethyl)-ether baseret på det samlede gelatineindhold.

5 D. Sammenligninger mellem hastighed/kornfinhed

Overtrækkene eksponeres i $1/100$ sekund med en $600\text{W } 3000^\circ\text{K}$ wolframlyskilde gennem en trinplade med en tæthed på $0-3,0$ plus "Wratten 9" filter og et neutralfilter med en tæthed på $1,2$. Behandling sker i forskellige tidsrum mellem $1,5$ og 6 minutter til opnåelse af afstemte sløringsniveauer ved $37,7^\circ\text{C}$ i en farvefremkalder af den i British Journal of Photography Annual, 1979, side 204-206, beskrevne type.

Målingerne af både de relative hastighedsværdier og kornfinheden foretages uafhængigt ved $0,25$ tæthedsenheder over sløring. En logaritmisk grønhastighed imod rms-kornfinhed $\times 10^3$ er vist i fig. 7. Den logaritmiske hastighed er $100 (1 - \log E)$, hvor E er eksponeringen i meter-candela-sekunder ved en tæthed på $0,25$ over sløring. Som det vil ses, udviser AgBr-emulsionerne med tavleformede korn konsekvent et bedre forhold mellem hastighed og kornfinhed i sammenligning med de ikke-tavleformede kontrolemulsioner.

E. Minus-blå- til blå-hastighedsforskel

Emulsionerne nr. 1, 3, 4 og 5 med tavleformede korn sammenlignes med kontrolemulsionerne A, B og D med ikke-tavleformede korn med hensyn til minus-blå- til blå-hastighedsforskel. Emulsionerne sensibiliseres kemisk og spektralsensibiliseres optimalt som ovenfor beskrevet. Emulsionerne overtrækkes og behandles på samme måde som beskrevet for sammenligningerne mellem forholdet mellem hastighed og kornfinhed. Eksponering med spektrets blå område sker i $1/100$ sekund med en $600\text{W } 5500^\circ\text{K}$ wolframlyskilde gennem en trinplade med en tæthed på $0-3,0$ plus "Wratten nr. 36 + 38A" filter. Minus-blåeksponeringen er den samme, med den undtagelse at der anvendes et "Wratten nr. 9" filter i stedet for et "Wratten nr. 36 + 38A" filter. De relative hastighedsværdier

0

registreres ved 0,25 tæthedsenheder over sløring.
De sensitometriske resultater er angivet i tabel XX.

Tabel XX

5

	<u>Emulsion nr.</u>	<u>Relativ blåhastighed (BS)</u>	<u>Relativ minus-blå- hastighed (MBS)</u>	<u>Forskel i hastighed* (MBS-BS)</u>
	Tavleformet nr.			
10	1	28	173	145
	3	33	192	159
	4	43	203	160
	5	57	220	163
	Kontrol			
15	A	---	81	> 81
	B	37	160	123
	D	109	187	78

*100 = 1,00 log E

20

Som vist i tabel XX udviser AgBr-emulsionerne med tavleformede korn signifikant højere forskelle i blåhastighed og minus-blåhastighed. Disse resultater viser, at optimalt minus-blåsensibiliserede AgBr-emulsioner med tavleformede korn med højt sideforhold udviser forøget forskel i sensibilitet i minus-blå- og blåspektralområderne i sammenligning med de optimalt sensibiliserede ikke-tavleformede AgBr-emulsioner.

30 Eksempler til illustrering af egenskaberne af sølvbromidiodider med ensartet iodidfordeling

A. Emulsionfremstillinger

Emulsion 1 (ifølge opfindelsen)

35

Til 30,0 liter af en 0,8 vægtprocents grundigt omrørt vandig knoglegelatineopløsning indeholdende 0,10 M kaliumbromid sættes ved dobbeltstråle i konstant strømning en 1,20 M

0

kaliumbromid- og en 1,2 M sølvnitratopløsning i 5 minutter ved en pBr-værdi på 1,0 ved 75°C, hvilket forbruger 2,40% af den samlede mængde anvendt sølv. 2,4 liter af en 20 vægtprocents phthalateret gelatineopløsning sættes til reaktions-
5 beholderen og omrøres i ét minut ved 75°C. Den ovenfor beskrevne sølvnitratopløsning tilsættes derpå i konstant strømningshastighed i ca. 5 minutter, indtil der er opnået en pBr-værdi på 1,36 ved 75°C, hvilket forbruger 4,80% af den samlede mængde anvendt sølv. En vandig opløsning indeholdende 1,06 M ka-
10 liumbromid plus 0,14 M kaliumiodid og en vandig opløsning af 1,2 M sølvnitrat tilsættes ved dobbeltstråle i øget strømning (2,4 gange fra begyndelse til ophør) ved en pBr-værdi på 1,36 ved 75°C i ca. 50 minutter, indtil sølvnitratopløsningen er opbrugt, hvilket forbruger 92,8% af den samlede
15 mængde anvendt sølv. Ca. 20 mol sølv anvendes til fremstilling af emulsionen. Efter udfældning afkøles emulsionen til 35°C, yderligere 350 g phthalateret gelatine tilsættes, omrøres grundigt, og emulsionen vaskes tre gange ved den i US-PS nr. 2.614.929 beskrevne koaguleringsmetode. Derpå
20 tilsættes 2,0 liter af en 12,3 vægtprocents knoglegelatineopløsning, og emulsionen indstilles på en pH-værdi på 5,5 og en pAg-værdi på 8,3 ved 40°C.

Den resulterende sølvbromidiodidemulsion (88:12) har tavleformede korn med en gennemsnitlig diameter på 2,8 µm
25 en tykkelse på 0,095 µm og et gennemsnitligt sideforhold på 29,5:1. De tavleformede korn bidrager med mere end 85% af det samlede projicerede areal af de sølvbromidiodidkorn, der er til stede i emulsionen.

Emulsion 2 (ifølge opfindelsen)

30 Til 7,5 liter af en 0,8 vægtprocents grundigt omrørt knoglegelatineopløsning indeholdende 0,10 M kaliumbromid sættes ved dobbeltstråle en 1,20 M kaliumbromidopløsning og en 1,20 M sølvnitratopløsning i konstant strømning i 5 minutter ved en pBr-værdi på 1,0 ved 65°C, hvilket for-
35 bruger 2,4% af den samlede mængde anvendt sølv. Efter tilsætning af 0,7 liter af en 17,1 vægtprocents vandig phthalateret gelatineopløsning omrøres emulsionen i ét minut

0 ved 65°C. En 1,20 M sølvnitratopløsning tilsættes ved 65°C, indtil der er opnået en pBr-værdi på 1,36, hvilket forbruger 4,1% af den samlede mængde anvendt sølv. En halogenidopløsning indeholdende 1,06 M kaliumbromid plus
5 0,14 M kaliumiodod og en 1,20 M sølvnitratopløsning tilsættes ved dobbeltstråle i øget strømning (2 gange fra begyndelse til ophør) i 52 minutter ved en pBr-værdi på 1,36 ved 65°C, hvilket forbruger 93,5% af den samlede mængde anvendt sølv. Ca. 5,0 mol sølv anvendes til fremstilling af
10 denne emulsion. Efter udfældning afkøles emulsionen til 35°C, indstilles på en pH-værdi på 3,7 og vaskes ved den i US-PS nr. 2.614.929 angivne metode. Yderligere 0,5 liter af en 17,6 vægtprocents phthalateret gelatineopløsning tilsættes. Efter omrøring i 5 minutter afkøles emulsionen
15 igen til 35°C ved en pH-værdi på 4,1 og vaskes ved den i US-PS nr. 2.614.929 angivne metode. Derpå tilsættes 0,7 liter af en 11,4 vægtprocents vandig knoglegelatineopløsning, og emulsionen indstilles på en pH-værdi på 5,5 og en pAg-værdi på 8,3 ved 40°C.

20 Den resulterende sølvbromidiodidemulsion (88:12) har tavleformede korn med en gennemsnitlig diameter på 2,2 µm en tykkelse på 0,11 µm og et gennemsnitligt sideforhold på 20:1. De tavleformede korn bidrager med mere end 85% af det samlede projicerede areal af de sølvbromidiodidkorn,
25 korn, der er til stede i emulsionen.

Emulsion 3 (ifølge opfindelsen)

Til 7,5 liter af en 0,8 vægtprocents grundigt omrørt knoglegelatineopløsning indeholdende 0,10 M kaliumbromid sættes ved dobbeltstråle en 1,20 M kaliumbromidopløsning og
30 en 1,20 M sølvnitratopløsning i konstant strømning i 5 minutter ved en pBr-værdi på 1,0 ved 55°C, hvilket forbruger 2,40% af den samlede mængde anvendt sølv. Efter tilsætning af 0,7 liter af en 17,1 vægtprocents phthalateret vandig gelatineopløsning og omrøring i ét minut tilsættes
35 en 1,20 M opløsning af sølvnitrat i konstant strømningshastighed, indtil der er opnået en pBr-værdi på 1,36, hvilket forbruger 4,1% af den samlede mængde anvendt sølv.

0

En halogenidopløsning indeholdende 1,06 M kaliumbromid plus 0,14 M kaliumiodid og en 1,20 M sølvnitratopløsning tilsættes ved dobbeltstråle i øget strømning (2 gange fra begyndelse til ophør) i 52 minutter ved en pBr-værdi på 1,36 ved 55°C, hvilket forbruger 93,5% af den samlede mængde anvendt sølv. Ca. 5,0 mol sølv anvendes til fremstilling af denne emulsion. Efter udfældning afkøles emulsionen til 35°C, indstilles på en pH-værdi på 3,7 og vaskes ved den i US-PS nr. 2.614.929 angivne metode. Yderligere 0,5 liter af en 17,6 vægtprocents phthalateret gelatineopløsning tilsættes. Efter omrøring i 5 minutter afkøles emulsionen igen til 35°C ved en pH-værdi på 4,1 og vaskes ved den i US-PS nr. 2.614.929 angivne metode. Derpå tilsættes 0,7 liter af en 11,4 vægtprocents vandig knoglegelatineopløsning, og emulsionen indstilles på en pH-værdi på 5,5 og en pAg-værdi på 8,3 ved 40°C.

Den resulterende sølvbromidiodidemulsion (88:12) har tavleformede korn med en gennemsnitlig diameter på 1,7 µm, en tykkelse på 0,11 µm og et gennemsnitligt sideforhold på 15,5:1. De tavleformede korn bidrager med mere end 85% af det samlede projicerede areal af de sølvbromidiodidkorn, der er til stede i emulsionen.

Emulsion 4 (ifølge opfindelsen)

Til 7,5 liter af en 0,8 vægtprocents grundigt omrørt knoglegelatineopløsning indeholdende 0,10 M kaliumbromid sættes ved dobbeltstråle en 1,20 M kaliumbromidopløsning og en 1,20 M sølvnitratopløsning i konstant strømning i 2,5 minutter ved en pBr-værdi på 1,0 ved 55°C, hvilket forbruger 2,40% af den samlede mængde anvendt sølv. Efter tilsætning af 0,7 liter af en 17,1 vægtprocents vandig phthalateret gelatineopløsning og omrøring i ét minut ved 55°C tilsættes en 1,20 M opløsning af sølvnitrat i konstant strømningshastighed, indtil der er opnået en pBr-værdi på 1,36, hvilket forbruger 4,1% af den samlede mængde anvendt sølv. En halogenidsaltopløsning indeholdende 1,06 M kaliumbromid plus 0,14 M kaliumiodid og en 1,20 M sølvnitratopløsning tilsættes ved dobbeltstråle i øget

0

strømning (2 gange fra begyndelse til ophør) i 52 minutter ved en pBr-værdi på 1,36, ved 55°C, hvilket forbruger 93,5% af den samlede mængde anvendt sølv. Ca. 5,0 mol sølv anvendes til fremstilling af denne emulsion. Efter udfældning afkøles emulsionen til 35°C, indstilles på en pH-værdi på 3,7 og vaskes ved den i US-PS nr. 2.614.929 angivne metode. Yderligere 0,5 liter af en 17,6 vægtprocents phthalateret gelatineopløsning tilsættes, og emulsionen redispergeres ved en pH-værdi på 6,0 ved 40°C. Efter omrøring i 5 minutter afkøles emulsionen igen til 35°C ved en pH-værdi på 4,1 og vaskes ved den i US-PS nr. 2.614.929 angivne metode. Derpå tilsættes 0,7 liter af en 11,4 vægtprocents vandig knoglegelatineopløsning, og emulsionen indstilles på en pH-værdi på 5,5 og en pAg-værdi på 8,3 ved 40°C.

15

Den resulterende sølvbromidiodidemulsion (88:12) har tavleformede korn med en gennemsnitlig diameter på 0,8 µm en tykkelse på 0,08 µm og et gennemsnitligt sideforhold på 10:1. De tavleformede korn bidrager med mere end 55% af det samlede projicerede areal af de sølvbromidiodidkorn, der er til stede i emulsionen.

20

Emulsion A (kontrol)

9,0 liter af en 1,07 vægtprocents vandig phthalateret gelatineopløsning, som indeholder 0,045 M kaliumbromid, 0,01 M kaliumiodid og 0,11 M natriumthiocyanat anbringes i en udfældningsbeholder og omrøres. Temperaturen indstilles på 60°C. Til beholderen sættes ved dobbeltstråle en 1,46 M kaliumbromidopløsning, som er 0,147 M med hensyn til kaliumiodid og en 1,57 M sølvnitratopløsning i 40 minutter i konstant strømningshastighed ved 60°C, hvilket forbruger 4,0 mol sølv. Ca. ét minut inden tilførslen er fuldstændig, afbrydes halogenidsaltopløsningen. Efter udfældning afkøles emulsionen til 33°C og vaskes to gange ved den i US-PS nr. 2.614.929 beskrevne koaguleringsmetode. Derpå tilsættes 680 ml af en 16,5 vægtprocents knoglegelatineopløsning, og emulsionen indstilles på en pH-værdi på 6,4 ved 40°C.

35

0

Emulsion B (kontrol)

Denne emulsion fremstilles på samme måde som emulsion A med den undtagelse, at temperaturen nedsættes til 50°C, og den samlede tilsætningstid nedsættes til 20 minutter.

5

Emulsion C (kontrol)

Denne emulsion fremstilles på samme måde som emulsion A med den undtagelse, at temperaturen nedsættes til 50°C, og den samlede tilsætningstid nedsættes til 30 minutter.

Emulsion D (kontrol)

10

Denne emulsion fremstilles på samme måde som emulsion A med den undtagelse, at temperaturen forøges til 75°C. Den samlede tilsætningstid er 40 minutter.

De fysiske egenskaber af AgBr-emulsionerne med tavleformede korn og AgBr-kontrolemlusionerne er angivet

15 i tabel XXI.

Tabel XXI

Emulsion	Korn- form	Gennem- snitlig korn- diameter	Gennem- snitlig korn- tykkelse	Gennem- snitligt side- forhold	Projiceret areal fra tavlefor- mede korn, %
1	tavle- formet	2,8 μm	0,095 μm	29,5:1	>85
2	"	2,2 μm	0,11 μm	20:1	>85
3	"	1,7 μm	0,11 μm	15,5:1	>85
4	"	0,8 μm	0,08 μm	10:1	>55
A	sfærisk	0,99 μm	*	1:1	**
B	sfærisk	0,89 μm	*	1:1	**
C	sfærisk	0,91 μm	*	1:1	**
D	sfærisk	1,10 μm	*	1:1	**

*Anslået til at være omtrent lig med korndiameteren.

**Tavleformede korn større end 0,6 μm i diameter er praktisk talt fraværende.

35

Hver af emulsionerne 1 til 4 og A til D indeholder 88 molprocent bromid og 12 molprocent iodid. I hver af emulsionerne er iodidet praktisk talt ensartet fordelt inde i kornene.

B. Resultater af farvestofbilleddannelse

AgBrI-emulsionerne med tavleformede korn og AgBrI-kontrolemlusionerne kemisk sensibiliseres optimalt ved en pAg-værdi indstillet på 8,25 ved 40°C ifølge de i tabel XXII angivne betingelser. For emulsionerne med tavleformede korn går spektralsensibilisering ved en pAg-værdi på 9,95 ved 40°C forud for den kemiske sensibilisering, medens kontrolemlusionerne spektralsensibiliseres optimalt efter kemisk sensibilisering uden yderligere pAg-indstilling. Alle værdier repræsenterer mg sensibilisator pr. mol Ag.

Tabel XXII

	Kemisk sensibilisering (mg/mol Ag)*					Spektral- sensibilisering*** Farvestof A
	<u>Emulsion</u>	<u>Guld</u>	<u>Svovl</u>	<u>Thio- cyanat</u>	<u>Henstand</u>	
	<u>Tavle- formet</u>					
	1	3,0	9,0	100	5 min./60°C	700
	2	4,0	12,0	100	0 min./60°C	793
	3	4,0	12,0	100	0 min./65°C	800
	4	5,0	15,0	100	5 min./60°C	900
	<u>Kontrol</u>					
	A	1,0	2,9	0	5 min./65°C	210
	B	1,1	3,2	0	5 min./65°C	290
	C	0,8	2,4	0	5 min./65°C	233
	D	0,5	1,5	0	5 min./65°C	200

*Guld = kaliumtetrachloraurat

Svovl = natriumthiosulfatpentahydrat

Thiocyanat = natriumthiocyanat

0

**Farvestof A = anhydro-5-chlor-9-ethyl-5'-phenyl-3'-
 -(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxacarbocyaninhydroxid,
 natriumsalt

5

Forskellene i sensibilisering, som fremgår af tabel
 XXII, er nødvendige til opnåelse af optimal sensibilisering
 for hver af de forskellige emulsioner. Hvis kontrolemul-
 sionerne er kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede
 på samme måde som emulsionerne med tavleformede korn, ville
 deres relative ydeevne være mindre end optimal. Til illu-
 strering af resultaterne af identiske sensibiliseringer af
 emulsionerne med tavleformede korn og kontrolemlusionerne
 kemisk sensibiliseres og spektralsensibiliseres dele
 af emulsion 2 og emulsion C, i det følgende betegnet
 emulsion 2x og emulsion Cx, på samme måde som følger:
 Hver emulsion spektralsensibiliseres med 900 mg farve-
 stof A pr. mol Ag ved en pAg-værdi på 9,95 ved 40°C,
 indstilles på en pAg-værdi på 8,2 ved 40°C og sensibili-
 seres derpå kemisk i 20 minutter ved 65°C med 40 mg
 kaliumtetrachloraurat pr. mol Ag, 12,0 mg natriumthio-
 sulfatpentahydrat pr. mol Ag og 100 mg natriumthiocyanat
 pr. mol Ag.

AgBrI-emulsionerne med tavleformede korn og AgBrI-
 -kontrolemlusionerne overtrækkes separat i et enkeltlags-
 -magentaformat på et celluloseetriacetatfilmunderlag med
 1,07 g sølv/m² og 2,15 g gelatine/m². Overtræksmaterialerne
 indeholder også en opløsningsmiddeldispersion af 0,75 g
 af det magenta-billede-dannende koblingsmiddel 1-(2,4-
 -dimethyl-6-chlorphenyl)-3-[α-(3-n-pentadecylphenoxy)-
 -butyramido]-5-pyrazolon pr. m², 3,6 g af antisløringsmid-
 let 4-hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden, natriumsalt
 pr. mol Ag og 3,5 g af antipletmidlet kalium-5-sec.octa-
 decylhydroquinon-2-sulfonat pr. mol Ag. Overtrækkene over-
 trækkes med et 0,51 g/m² gelatinelag og hærdes med 1,5%
 bis-(vinylsulfonylethyl)-ether baseret på det samlede ge-
 latineindhold.

0

Overtrækkene eksponeres i 1/100 sekund med en 600W 3000⁰K wolframlyskilde gennem en trinplade med en tæthed på 0-3,0 plus "Wratten nr. 9" filter og et neutralfilter med en tæthed på 1,8. Behandling sker i forskellige tidsrum mellem 1,5 og 6 minutter til opnåelse af afstemte sløringsniveauer ved 37,7⁰C i en farvefremkalder af den i British Journal of Photography Annual, 1979, side 204-206, beskrevne type.

Målingerne af både de relative værdier og kornfinhed fortages uafhængigt ved 0,25 tæthedsenheder over sløring. En logaritmisk grønhastighed imod rms-kornfinhed $\times 10^3$ er vist i fig. 8. Som det vil ses, udviser AgBrI-emulsionerne med tavleformede korn alle forhold mellem hastighed og kornethed, der er bedre end de forhold, der udvises af kontrolemulsionerne.

Forholdet mellem hastighed og kornfinhed for emulsionerne 2x og Cx i fig. 8 skal især sammenlignes. Ved at udsætte emulsionen med tavleformede korn 2x og kontrolemulsionen Cx for den samme kemiske sensibilisering og spektralsensibilisering i sammenligning med individuelt optimale kemiske sensibiliseringer og spektralsensibiliseringer; som det er tilfældet med emulsionerne 2 og C, konstateres en endog større overlegenhed i forholdet mellem hastighed og kornfinhed af emulsion 2x i sammenligning med emulsion Cx. Dette er især overraskende, fordi emulsionerne 2x og Cx udviser praktisk talt ens gennemsnitsvolumener pr. korn på henholdsvis 0,41 μm^3 og 0,394 μm^3 .

Til sammenligning af de relative forskelle i minus-blå- og blåhastighederne af emulsionerne ifølge opfindelsen og kontrolemulsionerne, eksponeres disse emulsioner, sensibiliseret og overtrukket som ovenfor beskrevet, med spektrets blå område i 1/100 sekund med en 600W 3000⁰K wolframlyskilde gennem en trinplade med en tæthed på 0-3,0 (tæthedstrin på 0,15) plus "Wratten nr. 36 +38A" filter og et neutralfilter med en tæthed på 1,0. Minus-blå-eksponeringen er den samme med den undtagelse, at der anvendes et "Wratten nr. 9" filter i stedet for

0

"Wratten nr. 36 + 38A" filter og et neutralfilter med en tæthed på 1,8 enheder. Behandlingen sker i forskellige tidsrum mellem 1,5 og 6 minutter ved $37,7^{\circ}\text{C}$ i en farvefremkalder af den i British Journal of Photography Annual, 1979, side 204-206, beskrevne type.

5

Forholdet mellem hastighed og sløring afbildes, og de relative blå- og minus-blåhastigheder registreres ved enheder ved 0,20 tæthedsenheder over sløring. Sensitometriske resultater er angivet i tabel XXIII.

10

Tabel XXIII

<u>Emulsion nr.</u>		Δ Hastighed (Minus-blåhastighed - blåhastighed)
15	Tavleformet	
	1	+45*
	2	+42
	3	+43
	4	+37
20	Kontrol	
	A	-5
	B	+5
	C	+0
	D	-5

25

*₃₀ relative hastighedsenheder = $0,30 \log E$.

Som vist i tabel XXIII udviser AgBrI-emulsionerne med tavleformede korn signifikant større minus-blå- til blå-
hastighedsforskel end kontrolemlusionerne med den
samme halogenidsammensætning. Disse resultater viser,
at optimalt sensibiliserede AgBrI-emulsioner med tavle-
formede korn med højt udseendeforhold almindeligvis udviser
forøget sensibilitet i spektralområdet i forhold til
optimalt sensibiliserede gangse AgBrI-emulsioner. Hvis
iodidindholdet forøges, kan en meget større forskel i
minus-blå- og blåhastighederne konstateres, som allerede
vist i tidligere eksempler.

30

35

0

Emulsionerne 1, 2 og 3 og kontrolemulsionerne A, B, C og D sammenlignes med hensyn til skarphed. Sensibilisering, overtrækning og behandling er som ovenfor beskrevet. Modulationsoverføringsfunktionerne for grønt lys opnås ved at eksponere overtrækkene i forskellige tidsrum mellem 1/30 og 1/2 sekund ved 60% modulation i forbindelse med et "Wratten nr. 99" filter. Efter behandling opnås kaskademodulationsoverføringsakutansbedømmelser ved 16 mm forstørrelse ud fra MTF-kurverne.

10 Emulsionerne ifølge den foreliggende opfindelse udviser en grøn-CMT-akutans i området fra 98,6 til 93,5. Kontrolemulsionerne udviser en grøn-CMT-akutans i området fra 93,1 til 97,6. Grøn-CMT-akutansen af emulsioner 2 og C, som har praktisk taget ens gennemsnitlige volumener pr. 15 kor er angivet i nedenstående tabel XXIV.

Tabel XXIV

	<u>Grøn-CMT-akutans</u>
20 Emulsion 2 ifølge opfindelsen	97,2
Kontrolemulsion C	96,1

C. Resultater angående sølvbilleddannelse

Kontrolemulsionerne indstilles på en pH-værdi på 6,2 og en pAg-værdi på 8,2 ved 40°C og sensibiliseres derpå optimalt kemisk ved tilsætning af natriumthiosulfat-pentahydrat plus kaliumtetrachloraurat og ved at holde emulsionerne ved en nærmere angivet temperatur i et vist tidsrum. Emulsionerne spektralsensibiliseres ved tilsætning af anhydro-5-chlor-9-ethyl-5'-phenyl-3'-(3-sulfobutyl)-3-(3-sulfopropyl)-oxacarbocyaninhydroxid, natriumsalt (farvestof A) og anhydro-3-ethyl-9-methyl-3'-(3-sulfobutyl)-thiocarbocyaninhydroxid (farvestof B) i de nærmere angivne mængder. (Se de i tabel XXV angivne 35 detaljer).

Emulsionerne med tavleformede korn spektralsensibiliseres ved at sætte farvestoffer A og B til emulsionerne

ved en pAg-værdi på 9,95 ved 40°C inden kemisk sensibilisering med natriumthiocyanat, natriumthiosulfatpentahydrat og kaliumtetrachloraurat ved en nærmere angivet temperatur i et vist tidsrum. (Se tabel XXV).

Tabel XXV

Emulsion	*SCN/S/Au mg/mol Ag	Tid/temp. min./°C	Farvestof A/ farvestof B mg/mol Ag	35 mm CMT
10 1	100/4,5/1,5	0/60	387/236	101,3
2	100/4,5/1,5	5/60	387/236	101,5
3	100/4,5/1,5	5/60	581/354	100,8
4	100/12/4	0/55	581/354	97,3
A	0/1,94/0,97	5/65	123/77	97,6
15 B	0/1,94/0,97	15/65	139/88	96,5
C	0/1,94/0,97	10/65	116/73	97,5
D	0/1,50/0,525	5/60	68,1/43	98,0

*SCN: Natriumthiocyanat

20 S: Natriumthiosulfatpentahydrat

Au: Kaliumtetrachloraurat

Emulsionerne overtrækkes med 4,3 g Ag/m² og 7,53 g gel/m² på et filmunderlag. Alle overtræk hærdes med chlorslimsyre (1,0 vægtprocent gel). Hvert overtræk overtrækkes med 0,89 g gel/m².

Fremgangsmåden til opnåelse af fotografiske modulationsoverføringsfunktioner er beskrevet i Journal of Applied Photographic Engineering, 6(1):1-8, 1980.

30 Modulationsoverføringsfunktioner opnås ved eksponering i 1/15 sekund ved 60%'s modulation under anvendelse af et neutralfilter af en tæthed på 1,2. Behandling gennemføres i 6 minutter ved 20°C i en N-methyl-p-aminophenolsulfat-hydroquinonfremkalder 35 ("Kodak® Developer D-76"). Efter behandling bestemmes kaskademodulationsoverføringsakutansbedømmelser (CMT) ved 35 mm forstørrelse ud fra MTF-kurverne. (Se tabel XXV).

0

De i tabel XXV angivne data viser klart den forbedring i skarphed, der er opnåelig med emulsioner med tavleformede korn i et sort/hvidt-format.

For at sammenligne forholdet mellem hastighed og kornfinhed i et sølvbillede eksponeres separate dele af de ovenfor beskrevne overtræk også i 1/100 sekund med en 600W 5500°K wolframlyskilde gennem en plade med en kontinuerlig tæthed på 0-4,0 og behandles i 4, 6 og 8 minutter ved 20°C i en N-methyl-p-aminophenolsulfat-hydroquinonfremkaldende ("Kodak® Developer D-76"). Relative hastighedsværdier måles ved 0,30 tæthedsenheder over sløring og rms-halvreflekterende (grønne) bestemmelser af kornfinhed gennemføres ved 0,6 tæthedsenheder over sløring. En afbildning af den logaritmiske hastighed imod den halvreflekterende kornfinhed for en fremkaldelsestid på 6 minutter er vist i fig. 9. Forholdet mellem hastighed og kornfinhed for AgBrI-emulsionerne med tavleformede korn er klart bedre end for AgBrI-kontrolemlusionerne. Fremkaldelsestider på 4 og 8 minutter giver lignende resultater. I de tilfælde, hvor afstemte kontraster ikke opnås, har emulsionerne med tavleformede korn højere kontraster. Dette medfører, at emulsionerne med tavleformede korn med høj kontrast udviser en større kornfinhed, end det ville have været tilfældet, hvis emulsionernes kontraster havde været afstemte. Selv om fig. 9 således viser, at emulsionerne med tavleformede korn er klart bedre end kontrolemlusionerne, i den udstrækning, hvor emulsionerne med tavleformede korn udviser højere kontraster end kontrolemlusionerne, er den fulde udstrækning af deres bedre forhold mellem hastighed og kornfinhed ikke påvist.

Eksempel til illustrering af ydeevnen af en emulsion med et sideforhold på 175:1

Den i dette eksempel anvendte sølvbromidiodidemulsion med tavleformede korn har tavleformede korn med en gennemsnitlig diameter på ca. 27 µm, en gennemsnitlig

0

tykkelse på 0,156 μm og et gennemsnitligt sideforhold på ca. 175:1. De tavleformede korn bidrager med mere end 95% af det samlede projicerede areal af de tilstedeværende sølvbromidiodidkorn.

5

Emulsionen kemisk sensibiliseres og spektralsensibiliseres ved at holde den i 10 minutter ved 65°C i nærværelse af 150 mg natriumthiocyanat pr. mol Ag, 850 mg anhydro-5,5-dichlor-3,3'-bis-(3-sulfopropyl)-thiacyaninhydroxid, triethylaminsalt pr. mol Ag, 1,50 mg natriumthiosulfatpentahydrat pr. mol Ag og 0,75 mg kaliumtetrachloraurat pr. mol Ag.

10

Den sensibiliserede emulsion kombineres med 0,91 g af det gulbilled-dannende koblingsmiddel α -pivalyl- α -[4-(4-hydroxybenzen-sulfonyl)-phenyl]-2-chlor-5-(n-hexadecansulfonamido)-acetanilid pr. m^2 , 3,7 g 4-hydroxy-
15 -6-methyl-1,3,3a,7-tetraazaindin pr. mol Ag, 3,4 g 2-(2-octadecyl)-5-sulfohydroquinon, natriumsalt pr. mol Ag og overtrækkes med 1,35 g Ag/m^2 og 2,58 g gel/m^2 på et polyesterfilmunderlag. Emulsionslaget overtrækkes med 0,54 g
20 af et gelatinelag pr. m^2 indeholdende 1,0 vægtprocent bis-(vinylsulfonylmethyl)-ether, baseret på den samlede mængde gelatine.

20

Det tørrede overtræk eksponeres i 1/100 sekund med 500W, 5500°K gennem en trinkile med gradueret tæthed med et
neutralfilter med en tæthed på 1,0 plus et "Wratten 2B"
25 filter og behandles i 4,5 minutter ved 37,8°C i en farvefremkalder af den i The British Journal of Photography Annual, 1979, side 204-206, beskrevne type. Materialet har en $D_{\min}$ på 0,13, en $D_{\max}$ på 1,45 og en kontrast på 0,56.

30

35

P A T E N T K R A V.

1. Fotografisk materiale med mindst ét sølvhalogenid-emulsionslag bestående af tavleformede sølvhalogenidkorn og et dispergeringsmedium anbragt på et underlag, k e n d e -
5 t e g n e t ved, at kemisk og spektralt sensibiliserede tavleformede sølvhalogenidkorn med en tykkelse på mindre end $0,5 \mu\text{m}$ og en diameter på mindst $0,6 \mu\text{m}$ og med et gennemsnitligt sideforhold, som er større end 8:1, hvilket sideforhold er defineret som forholdet mellem diameteren af
10 et korn og tykkelsen deraf, bidrager med mindst 50% af det samlede projicerede areal af sølvhalogenidkornene, idet diameteren af et korn er defineret som diameteren af en cirkel med et areal, som er lig med det projicerede areal af kornet.
- 15 2. Fotografisk materiale ifølge krav 1, k e n d e - t e g n e t ved, at tavleformede sølvhalogenidkorn, der bidrager med mindst 50% af det samlede projicerede areal, har en tykkelse på mindre end $0,3 \mu\text{m}$.
- 20 3. Fotografisk materiale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at sølvhalogenidkornene i emulsionslaget er sølvbromidkorn.
4. Fotografisk materiale ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at sølvhalogenidkornene i emulsionslaget er sølvbromidiodidkorn.
- 25 5. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at de tavleformede sølvhalogenidkorn i emulsionslaget har et gennemsnitligt sideforhold på mindst 12:1.
- 30 6. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 4, k e n d e t e g n e t ved, at de tavleformede sølvhalogenidkorn i emulsionslaget har et gennemsnitligt sideforhold på mindst 20:1.
- 35 7. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 6, k e n d e t e g n e t ved, at de tavleformede sølvhalogenidkorn i emulsionslaget bidrager med mindst 70% af det samlede projicerede areal af sølvhalogenidkornene.

0

8. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 6, k e n d e t e g n e t ved, at de tavleformede sølvhalogenidkorn i emulsionslaget bidrager med mindst 90% af det samlede projicerede areal af sølvhalogenidkornene.

5

9. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1, 2 og 4-8, k e n d e t e g n e t ved, at sølvhalogenidkornene i emulsionslaget består af op til 40 molprocent iodid.

10

10. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1-9, k e n d e t e g n e t ved, at sølvhalogenidkornene i emulsionslaget er stimuleret indvendigt med et sensitivitetsmodificeringsmiddel.

15

11. Fotografisk materiale ifølge krav 10, k e n d e t e g n e t ved, at kornene i emulsionslaget er stimuleret indvendigt med et ædelmetal fra gruppe VIII i det periodiske system over grundstofferne.

20

12. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 11, k e n d e t e g n e t ved, at kornene i emulsionslaget er kemisk overfladesensibiliserede med en ædelmetalsensibilisator, en mellemchalcogensensibilisator, en reduktionssensibilisator eller en kombination af disse sensibilisatorer.

25

13. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 12, k e n d e t e g n e t ved, at kornene i emulsionslaget er kemisk sensibiliserede i nærværelse af et modningsmiddel.

30

14. Fotografisk materiale ifølge krav 13, k e n d e t e g n e t ved, at kornene i emulsionslaget er kemisk sensibiliserede i nærværelse af et svovlholdigt modningsmiddel.

35

15. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 14, k e n d e t e g n e t ved, at kornene i emulsionslaget er optimalt kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede til mindst 60% af den maksimale logaritmiske hastighed, der er opnåelig fra kornene i spektralområdet for sensibilisering.

0

16. Fotografisk materiale ifølge krav 4, k e n -
d e t e g n e t ved, at sølvbromidiodidkornene i emul-
sionslaget består af fra 0,1 til 20 molprocent iodid, og at mindst
70% af det samlede projicerede areal af sølvbromidiodid-
5 kornene, der er tilvejebragt af optimalt kemisk sensi-
biliserede og spektralsensibiliserede tavleformede sølvbro-
midiodidkorn med en tykkelse på mindre end $0,3 \mu\text{m}$, en
diameter på mindst $0,6 \mu\text{m}$ og et gennemsnitligt side-
forhold på mindst 12:1.

10

17. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som
helst af kravene 1 til 16 med mindst ét sølvhalogenid-
emulsionslag, der består af tavleformede sølvbromid- eller
sølvbromidiodidkorn, k e n d e t e g n e t ved, at en
blåsensibilisator er adsorberet til overfladen af sølv-
15 bromid- eller sølvbromidiodidkornene.

15

18. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst
af kravene 1 til 17, k e n d e t e g n e t ved, at de
tavleformede sølvbromid- eller sølvbromidiodidkorn har
mindst ét cyanin-, merocyanin-, hemicyanin-, hemioxonol- eller
20 merostyrylsensibiliserende farvestof adsorberet på deres over-
flade.

20

19. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst
af kravene 1 til 16 eller 18, k e n d e t e g n e t ved,
at de tavleformede sølvhalogenidkorn i emulsionslaget er
25 sølvbromidiodidkorn, der består af indtil 40 molprocent
iodid, hvorhos de tavleformede sølvbromidiodidkorn med
en tykkelse på mindre end $0,3 \mu\text{m}$ og en diameter på mindst
 $0,6 \mu\text{m}$ har et gennemsnitligt sideforhold på mindst 12:1,
bidrager med mindst 50 molprocent af det samlede projicerede
30 areal af bromidiodidkornene og er optimalt kemisk sensi-
biliserede med guld i kombination med mindst ét af
grundstofferne svovl og selen i nærværelse af et thiocyanat-
modningsmiddel og spektralsensibiliserede med et spektral-
sensibiliserende farvestof med et adsorptionsmaksimum i
35 minus-blåt-området af spektret.

35

0

20. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 19, k e n d e t e g n e t ved, at de tavleformede sølvhalogenidkorn i emulsionen har et gennemsnitligt sideforhold på fra 20:1 til 100:1.

5

21. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 17 til 20, k e n d e t e g n e t ved, at sølvhalogenidkornene i emulsionslaget er kemisk sensibiliserede i nærværelse af mindst en del af det spektralsensibiliserende farvestof.

10

22. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 21, k e n d e t e g n e t ved, at de tavleformede sølvhalogenidkorn er sølvbromidiodidkorn, på hvis overflade yderligere sølvhalogenid er til stede i en mængde, der forøger sensibiliteten af kornene.

15

23. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 11 til 21, k e n d e t e g n e t ved, at de tavleformede korn i emulsionslaget indeholder rhodium inkorporeret som et stimuleringsmiddel i en kontrastforøgende mængde.

20

24. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 23 bestående af et første sølvhalogenidemulsionslag, der er anbragt således, at det modtager spejlende transmitteret lys, og et andet sølvhalogenidemulsionslag, der er anbragt således, at det modtager lys transmitteret gennem det første sølvhalogenidemulsionslag, k e n d e t e g n e t ved, at mindst det første sølvhalogenidemulsionslag indeholder kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede sølvhalogenidkorn med en tykkelse på mindre end 0,5 μm og en diameter på mindst 0,6 μm og med et gennemsnitligt sideforhold, som er større end 8:1, og som bidrager med mindst 50% af det samlede projicerede areal af sølvhalogenidkornene.

30

25. Fotografisk materiale ifølge krav 24, k e n d e t e g n e t ved, at de tavleformede sølvhalogenidkorn har en gennemsnitlig diameter på mindst 2 μm .

35

0

26. Sort/hvidt fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 25, k e n d e t e g - n e t ved, at sølvhalogenidkornene er optimalt kemisk sensibiliserede og orthochromatisk eller panchromatisk spektralsensibiliserede.

27. Fotografisk materiale ifølge krav 26, k e n - d e t e g n e t ved, at emulsionslaget, der består af de tavleformede sølvhalogenidkorn, er anbragt således, at det, under billedvis eksponering, modtager lys, som er frit for eller praktisk talt frit for spredning i et overliggende lystransmitterende lag.

28. Fotografisk materiale ifølge krav 26, k e n - d e t e g n e t ved, at emulsionslaget, der indeholder de tavleformede sølvhalogenidkorn, er det yderste emulsionslag i det fotografiske materiale.

29. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 26 til 28, k e n d e t e g n e t ved, at emulsionslaget, der indeholder de tavleformede korn, er anbragt således, at det under billedvis eksponering modtager lys, der falder inden for en samlingsvinkel på mindre end 10° .

30. Fotografisk flerfarvemateriale ifølge et hvilket som helst af kravene 1 til 25, der består af emulsionslag til separat optagelse af blå, grøn og rødt lys, idet emulsionslagene til optagelse af grøn og rødt indeholder grøn- henholdsvis rødspektralsensibiliserende farvestoffer, k e n d e t e g n e t ved, at mindst ét af emulsionslagene til optagelse af grøn og rødt indeholder kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede tavleformede sølvhalogenidkorn med en tykkelse på mindre end $0,5 \mu\text{m}$ og en diameter på mindst $0,6 \mu\text{m}$ og med et gennemsnitligt sideforhold på mindst 8:1 og bidrager med mindst 50% af det samlede projicerede areal af sølvhalogenidkornene.

31. Fotografisk materiale ifølge krav 30, k e n d e - t e g n e t ved, at emulsionslaget eller et af emulsionslagene, der indeholder de tavleformede sølvhalogenidkorn, er

0

anbragt således, at det modtager eksponerende stråling før de resterende emulsionslag i det fotografiske flerfarvemateriale.

5 32. Fotografisk materiale ifølge krav 30, k e n -
d e t e g n e t ved, at emulsionslaget eller et af emul-
sionslagene er anbragt således, at det modtager spejlende
transmitteret lys og ligger ovenpå mindst
et andet emulsionslag i det fotografiske flerfarvemateriale.

10 33. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som
helst af kravene 30 til 32, k e n d e t e g n e t ved,
at emulsionslaget til optagelse af blått består af
kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede tavle-
formede sølvhalogenidkorn med en tykkelse på mindre end
0,5 μm og en diameter på mindst 0,6 μm , med et gennem-
15 snitligt sideforhold, som er større end 8:1, og
bidrager med mindst 50% af det samlede projicerede areal
af sølvhalogenidkornene.

20 34. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som
helst af kravene 30 til 33, k e n d e t e g n e t ved,
at mindst et af emulsionslagene til optagelse af grønt
og rødt indeholdende tavleformede halogenidkorn består af
sølvbromid eller sølvbromidiodid.

25 35. Fotografisk materiale ifølge krav 34,
k e n d e t e g n e t ved, at sølvbromid- eller sølvbromid-
iodidkornene er optimalt kemisk sensibiliserede.

30 36. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som
helst af kravene 30 til 35, k e n d e t e g n e t ved,
at de tavleformede sølvhalogenidkorn er kemisk overflade-
sensibiliserede med guld og mindst et af grundstofferne
svovl og selen.

35 37. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som
helst af kravene 30 til 36, k e n d e t e g n e t ved,
at de tavleformede sølvhalogenidkorn består af sølvbromid-
iodidkorn, som er optimalt kemisk sensibiliserede i nær-
værelse af et svovlholdigt modningsmiddel.

38. Fotografisk materiale ifølge krav 37, k e n -
d e t e g n e t ved, at det svovlholdige modningsmiddel
er et thiocyanat.

0

39. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 30 til 38, k e n d e t e g n e t ved, at mindst et af emulsionslagene til optagelse af grønt og rødt indeholder kemisk sensibiliserede og spektralsensibiliserede tavleformede sølvbromid- eller sølvbromidiodidkorn med en tykkelse på mindre end $0,3 \mu\text{m}$ og en diameter på mindst $0,6 \mu\text{m}$ og med et gennemsnitligt sideforhold på mindst 12:1 og bidrager med mindst 70% af det samlede projicerede areal af sølvbromid- eller sølvbromidiodidkornene i det samme emulsionslag, og at mindst et af de tavleformede sølvbromid- eller sølvbromidiodidkornholdige emulsionslag er anbragt således, at det under eksponering af det fotografiske materiale ved en farvetemperatur på 5500°K modtager blåt lys udover det lys, som det er hensigten, at laget skal optage, og $\Delta \log E$ i emulsionslaget er mindre end 0,6, hvor

$$\Delta \log E = \log E_T - \log E_B$$

20 $\log E_T$ er logaritmen til den eksponering med rødt eller grønt lys, som det er hensigten, at det tavleformede sølvbromid- eller sølvbromidiodidkornholdige emulsionslag skal optage, og $\log E_B$ er logaritmen til den samtidige eksponering med blåt lys af emulsionslaget indeholdende
25 tavleformede sølvhalogenidkorn.

40. Fotografisk materiale ifølge krav 39, k e n d e t e g n e t ved, at materialet ikke indeholder noget gulfiltermateriale eller en mængde gulfiltermateriale, der er mindre end den sædvanligvis anvendte mængde, indskudt
30 mellem eksponerende stråling, der rammer materialet, og mindst et af emulsionslagene indeholdende tavleformede sølvhalogenidkorn.

41. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 39 og 40, k e n d e t e g n e t ved, at mindst et af emulsionslagene indeholdende tavleformede sølvbromid- eller sølvbromidiodidkorn er anbragt således, at det modtager eksponerende stråling før emulsionslaget

0

til optagelse af blåt.

42. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 39 og 40, k e n d e t e g n e t ved, at et af emulsionslagene indeholdende tavleformede sølvbromid- eller sølvbromidiodidkorn er anbragt således, at det modtager eksponerende stråling inden alle de andre sølvhalogenidemulsionslag i det fotografiske materiale.

43. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 39 til 42, k e n d e t e g n e t ved, at de tavleformede sølvbromid- eller sølvbromidiodidkorn er til stede i emulsionslagene til optagelse af grønt og/- eller rødt.

44. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 30 til 43 bestående af et filmunderlag og anbragt derpå farvedannende enhedslag til separat optagelse af blåt, grønt og rødt lys, idet de farvedannende enhedslag er udvalgt således, at det fotografiske materiale, når det eksponeres ved en farvetemperatur på 5500°K gennem en spektralt ikke-selektiv trinkile og behandles, i relation til blåkontrast og -hastighed, udviser grøn- og rødkontrastvariationer på mindre end 20% og grøn- og rødhastighedsvariationer på mindre end 0,3 log E, under anvendelse af blå-, grøn- og rødtætheder bestemt ifølge amerikansk standard PH2.1-1952, hvert af de farvedannede enhedslag indeholder mindst ét emulsionslag bestående af et dispergeringsmedium og sølvhalogenidkorn, sølvhalogenidkornene i mindst en triade af disse emulsionslag til separat optagelse af blåt, grønt og rødt lys er anbragt således, at de modtager eksponerende stråling før et hvilket som helst af de resterende emulsionslag, og har en gennemsnitlig diameter på mindst $0,7\text{ }\mu\text{m}$, k e n d e t e g n e t ved, at tavleformede sølvbromidiodidkorn i emulsionslagene til optagelse af grønt og rødt i triaden har en tykkelse på mindre end $0,3\text{ }\mu\text{m}$ og en diameter på mindst $0,6\text{ }\mu\text{m}$ og et gennemsnitligt sideforhold på mindst 12:1 og bidrager med mindst 70% af det samlede projicerede areal af sølvbromidiodidkornene og er kemisk overflade-

0

sensibiliserede med guld og mindst et af grundstofferne svovl og selen, og at materialet er praktisk taget frit for gulfiltermateriale indskudt mellem den eksponerende stråling, der rammer materialet, og emulsionslagene i triaden til optagelse af rødt og grønt.

5

45. Fotografisk materiale ifølge krav 44, k e n - d e t e g n e t ved, at hvert af de farvedannende enhedslag i triaden til optagelse af grønt og rødt har en minus-blåhastighed, som er mindst 10 gange større end deres blåhastighed.

10

46. Fotografisk materiale ifølge krav 45, k e n - d e t e g n e t ved, at hvert af de farvedannende enhedslag til optagelse af grønt og rødt har en minus-blåhastighed, der er mindst 20 gange større end deres blåhastighed.

15

47. Fotografisk materiale ifølge krav 44, k e n - d e t e g n e t ved, at blåhastigheden af blåoptagelsen frembragt af materialet er mindst 6 gange større end blåhastigheden af minus-blåoptagelsen frembragt af materialet.

20

48. Fotografisk materiale ifølge krav 47, k e n - d e t e g n e t ved, at blåhastigheden af blåoptagelsen frembragt af materialet er mindst 8 gange større end blåhastigheden af minus-blåoptagelsen frembragt af materialet.

25

49. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 44 til 48, k e n d e t e g n e t ved, at de farvedannende enhedslag til separat optagelse af blå, grønt og rødt lys indeholder henholdsvis gul-, magenta- og cyanfarvestofdannende koblingsmidler.

30

50. Fotografisk materiale ifølge et hvilket som helst af kravene 44 til 49, k e n d e t e g n e t ved, at emulsionslaget i triaden til optagelse af blå indeholder en højere molprocent iodid end grøn- og rødemulsionslagene i triaden.

35

0

51. Fotografisk materiale ifølge krav 44 til 50,
k e n d e t e g n e t ved, at et af emulsionslagene i
triaden til optagelse af grønt og rødt er anbragt således,
at det modtager praktisk taget hele den eksponerende strå-
5 ling rettet imod det fotografiske materiale.

10

15

20

25

30

35

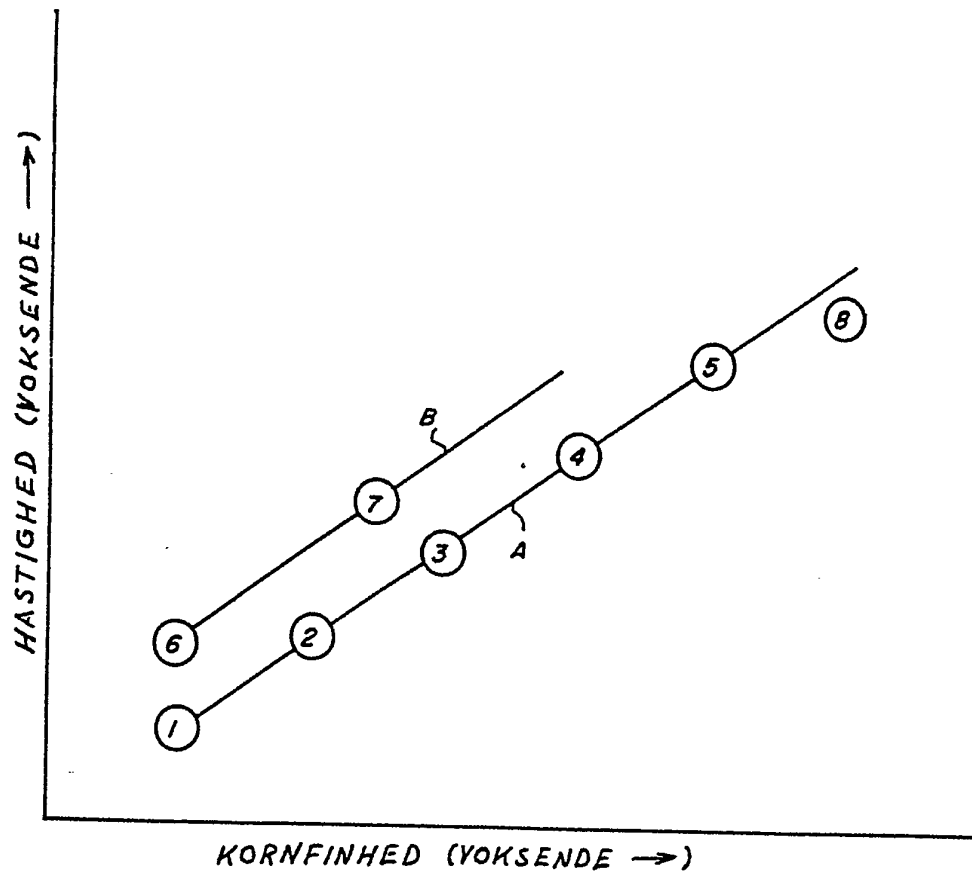


FIG. 1

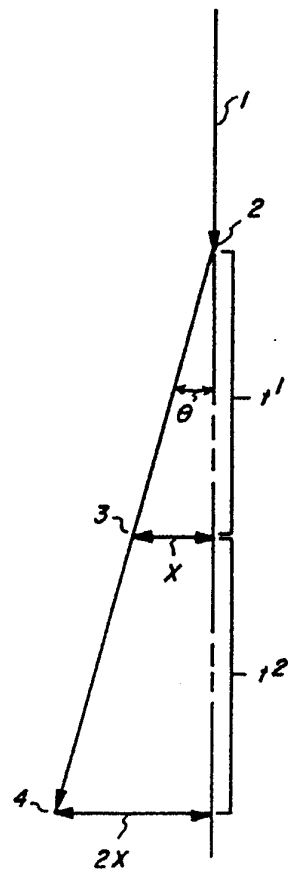


FIG. 2



FIG. 3

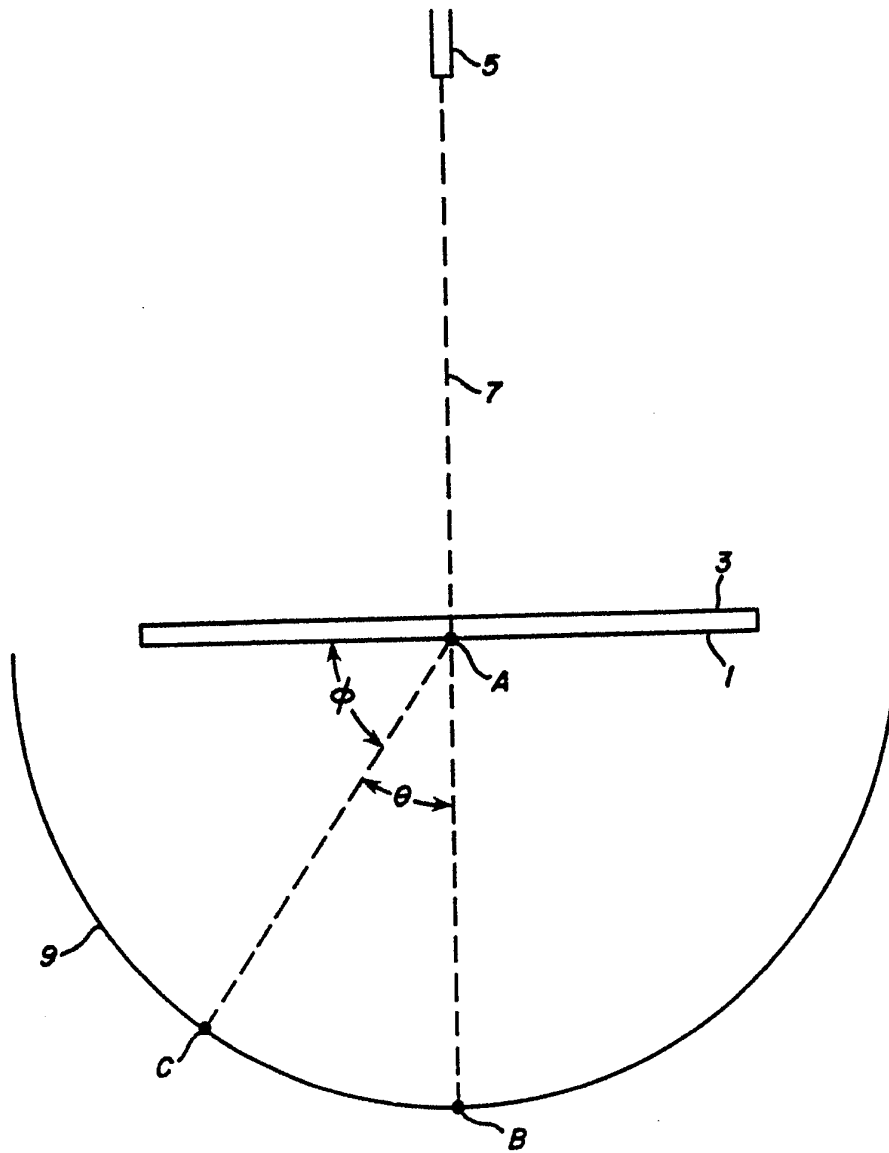
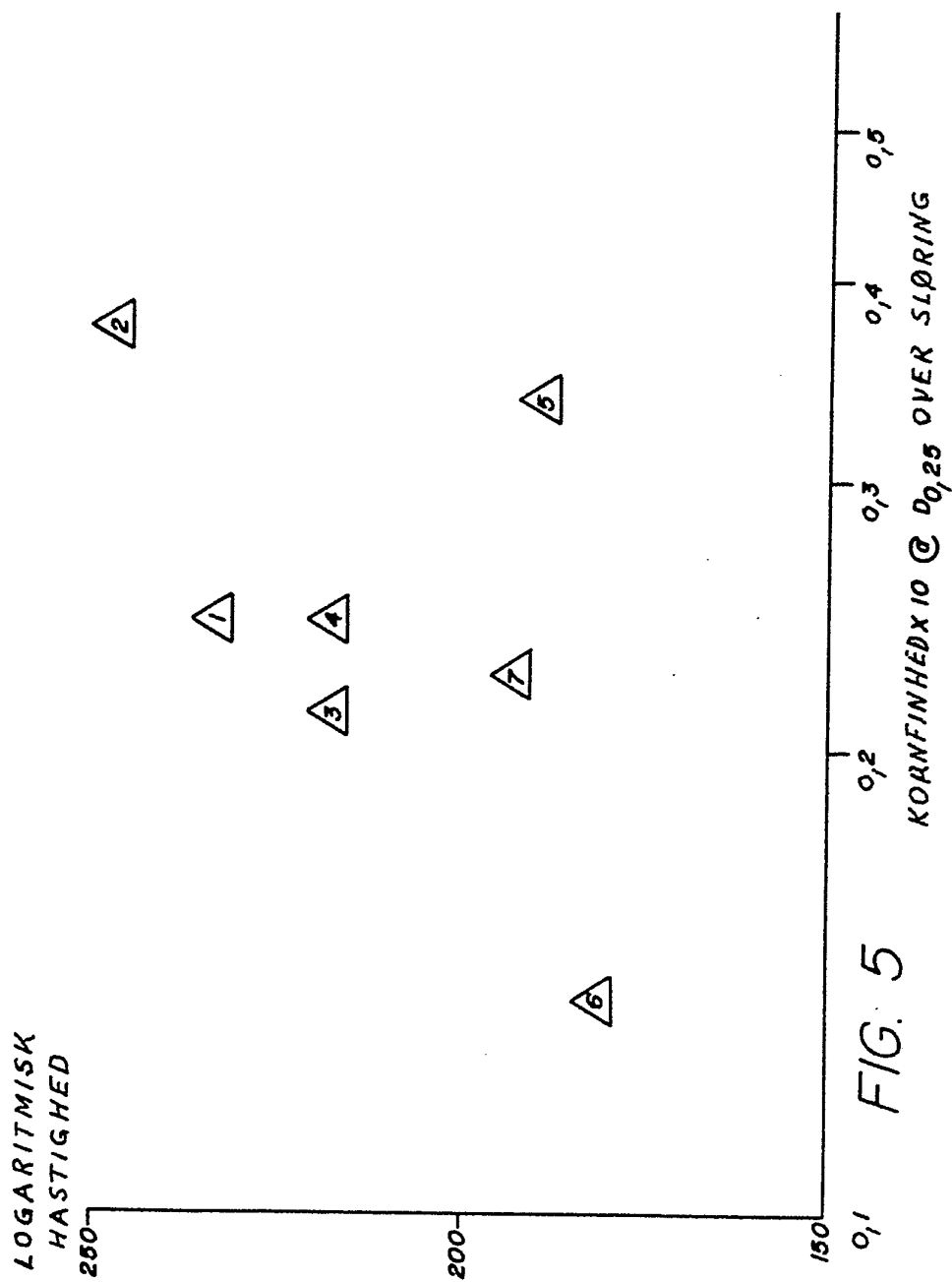
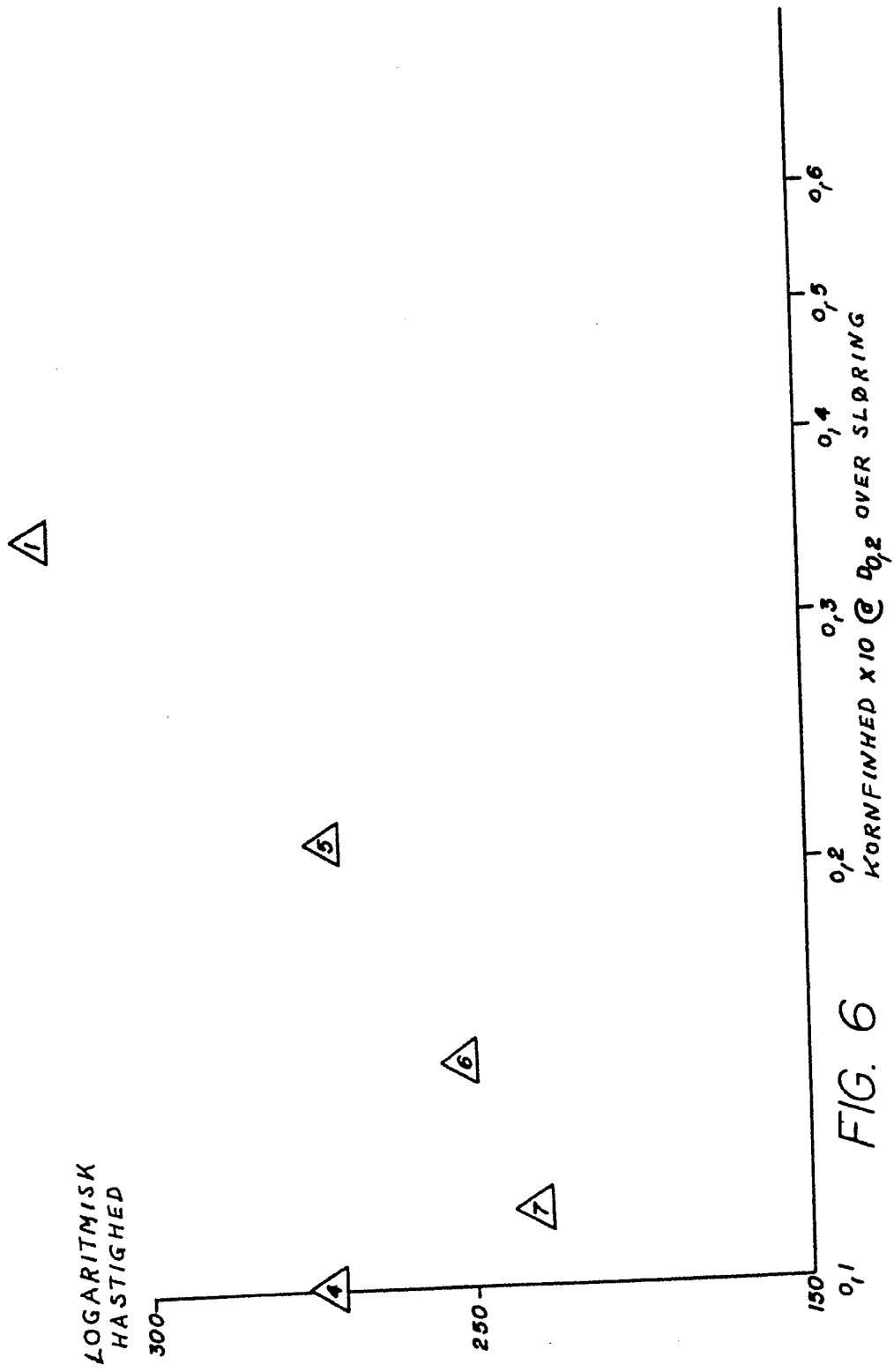
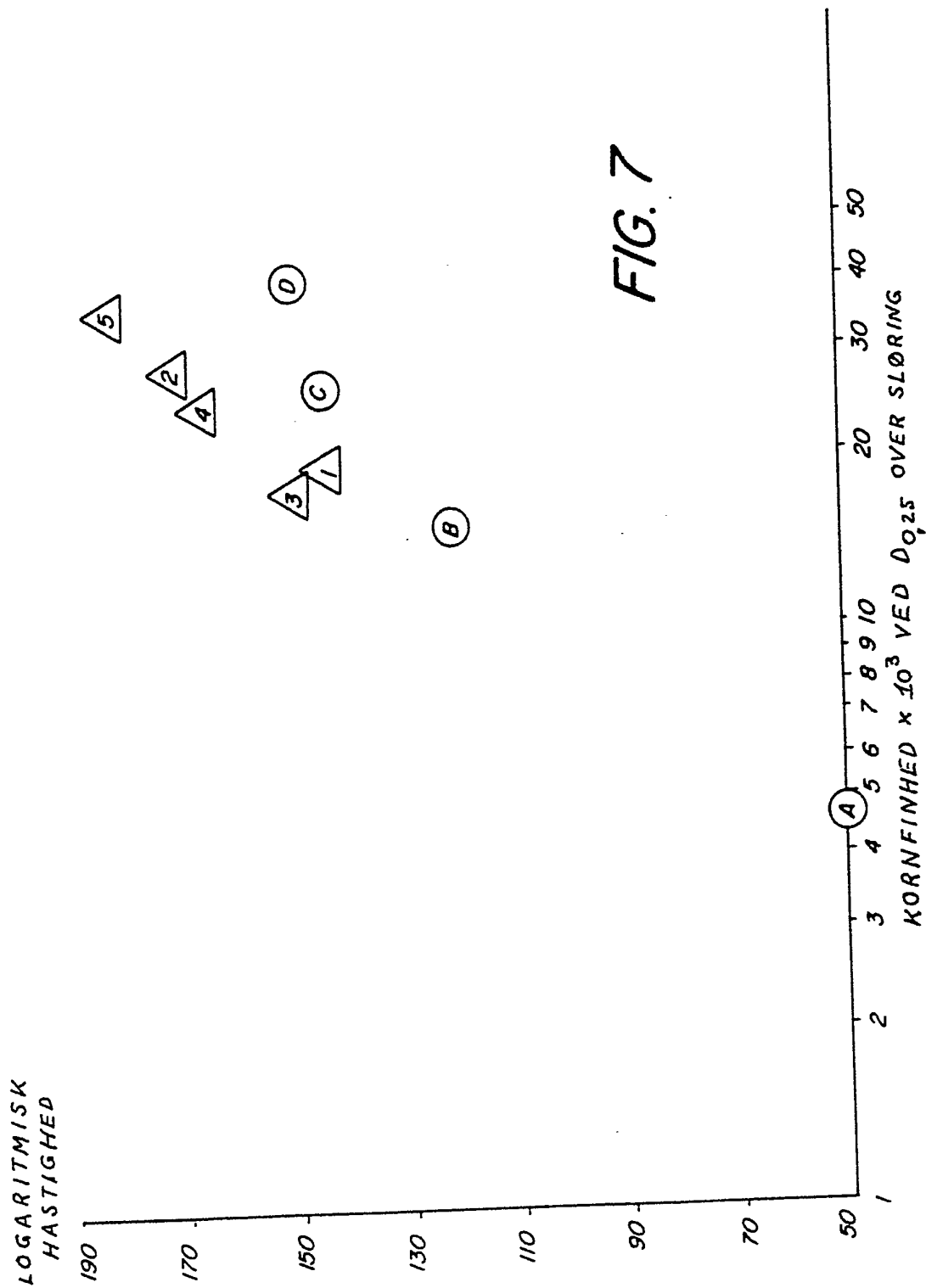


FIG. 4







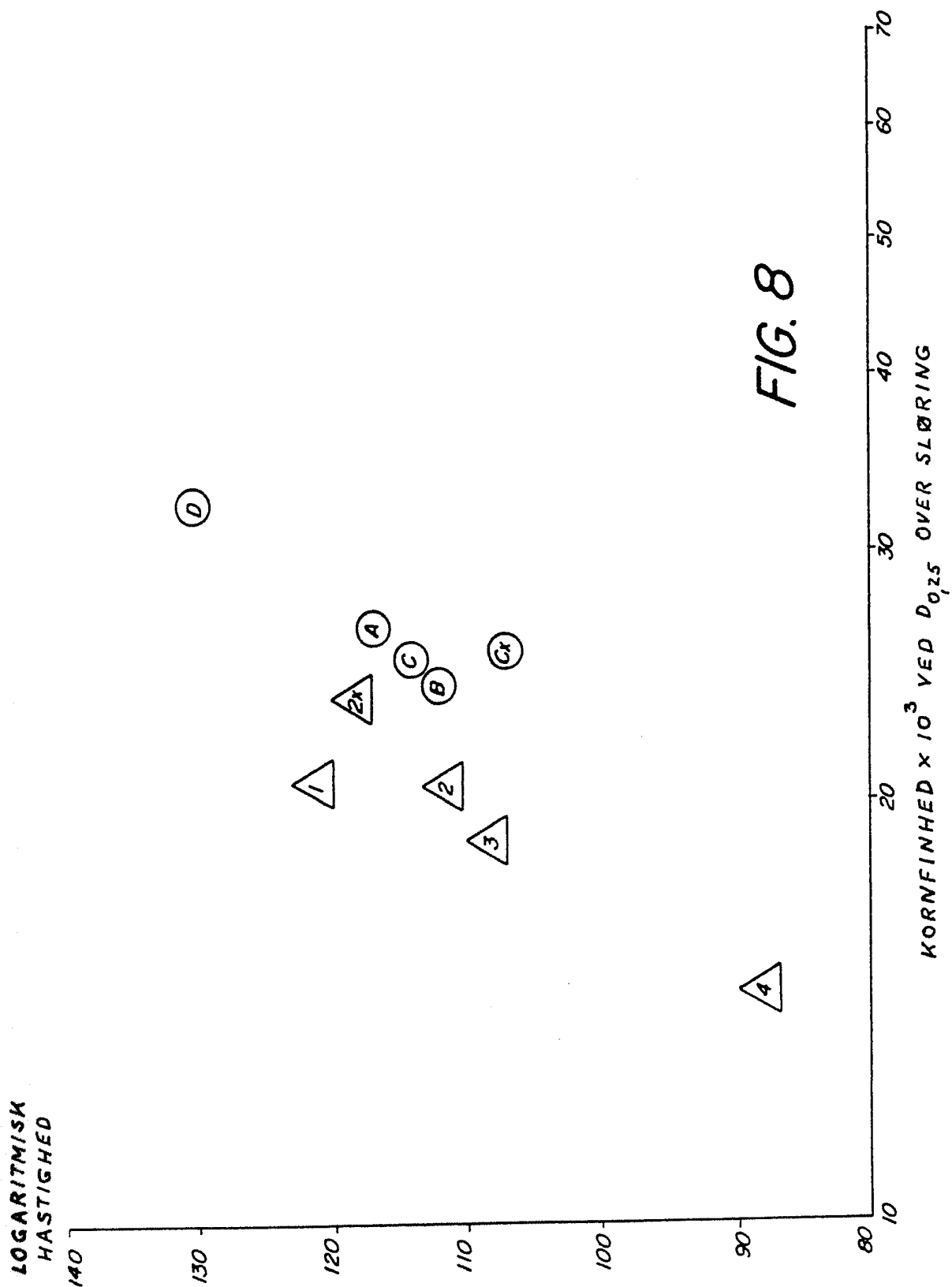


FIG. 8

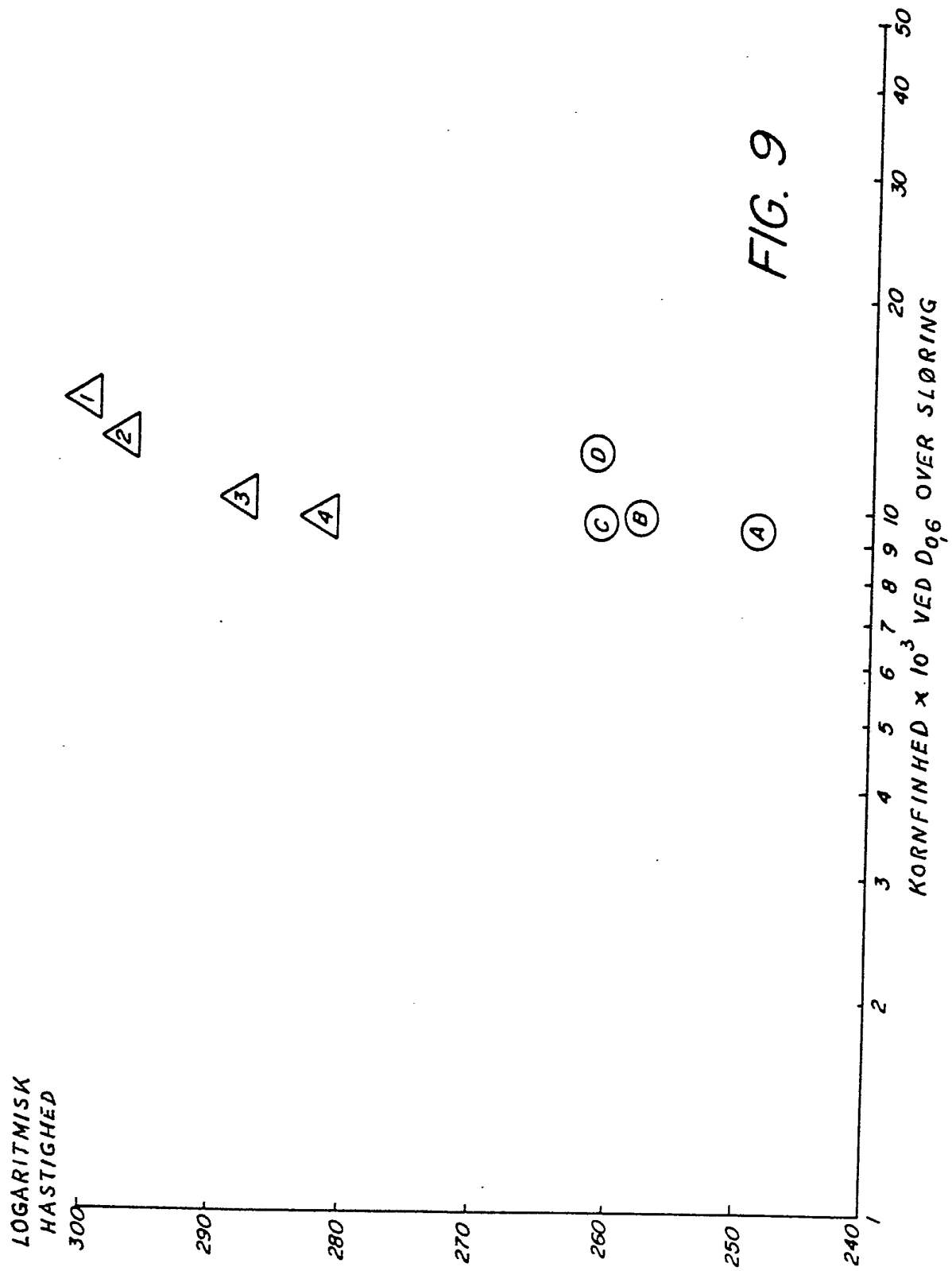


FIG. 9