



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: G 03 C 1/485

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENT SCHRIFT A5

11

637 488

21 Gesuchsnummer: 9254/78

73 Inhaber:
CIBA-GEIGY AG, Basel

22 Anmeldungsdatum: 01.09.1978

24 Patent erteilt: 29.07.1983

45 Patentschrift
veröffentlicht: 29.07.1983

72 Erfinder:
Dr. Rolf Steiger, Praroman
Dr. Jean François Reber, Marly

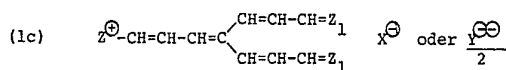
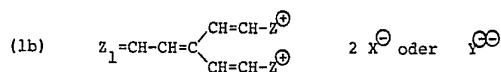
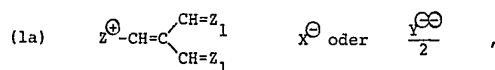
54 Direktpositive photographische Emulsionen.

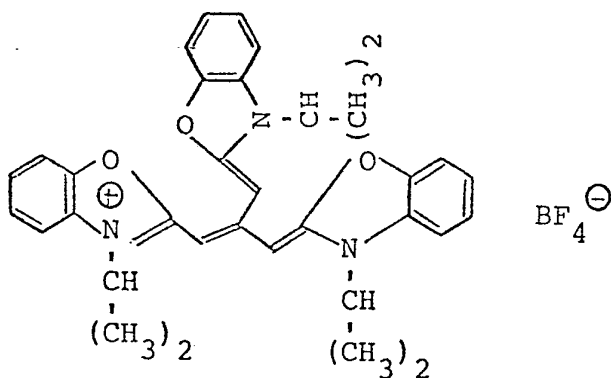
57 Das direktpositive photographische Material enthält mindestens eine Schicht, die eine auf chemischem Wege oder durch Belichtung oberflächenverschleierte Silberhalogenidemulsion und einen Cyaninfarbstoff enthält. Der Cyaninfarbstoff ist ein symmetrischer trinuklearer Cyaninfarbstoff der Formel 1a, 1b oder 1c

worin

Z_1 und $Z^{\oplus}$ die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung haben und

$X^{\ominus}$ ein einwertiges und $Y^{\ominus}$ ein zweiwertiges Anion ist.





entspricht.

5. Direktpositives photographisches Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es in mindestens einer lichtempfindlichen, Silberhalogenid enthaltenden Schicht neben einem symmetrischen trinuklearen Cyaninfarbstoff noch mindestens einen anderen spektralen Sensibilisierungsfarbstoff enthält.

6. Direktpositives photographisches Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als zusätzlichen spektralen Sensibilisierungsfarbstoff einen Cyaninfarbstoff verwendet, dessen polarographisch gemessenes anodisches Halbwellenpotential höchstens gleich demjenigen des trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoffes ist.

7. Direktpositives photographisches Material nach einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als zusätzlichen spektralen Sensibilisierungsfarbstoff einen Cyaninfarbstoff verwendet, der Aggregate mit Absorptionsbanden bildet, deren Wellenlänge grösser ist als diejenige des Hauptmaximums.

8. Direktpositives photographisches Material nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als zusätzliche spektrale Sensibilisierungsfarbstoffe Cyaninfarbstoffe verwendet, die J-Aggregate bilden.

9. Direktpositives photographisches Material nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der zusätzliche Sensibilisierungsfarbstoff ein saurer oder basischer Cyaninfarbstoff ist, der gegebenenfalls substituierte Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzselenazol-, Indol- und/oder Chinolinreste enthält.

10. Verwendung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung direkt positiver Bilder durch bildmässige Belichtung und Entwicklung des Materials.

Die vorliegende Erfindung betrifft direktpositive verschleierte Silberhalogenidemulsionen. Es werden für diese an sich bekannte Art von Emulsionen neue Sensibilisatoren und Kombinationen von sensibilisierenden Stoffen mit besonders vorteilhaften Eigenschaften vorgeschlagen.

Es ist bekannt, dass verschleierte Silberhalogenidemulsionen, an deren Oberfläche ein Elektronenakzeptor adsorbiert ist, sich zur Herstellung von direkt positiven photographischen Materialien eignen. Derartige direktpositive Emulsionen und die aus ihnen hergestellten photographischen Materialien sind aus zahlreichen Patentpublikationen bekannt, beispielsweise aus den US-PS 3 501 306, 3 501 307, 3 501 309, 3 501 310, 3 501 311, 3 501 312, 3 782 959, 3 804 632, 3 826 656, 3 923 524, 3 925 085, 3 933 505 und 3 933 506. Ein besonderer Vorteil dieser bekannten photographischen Emulsionen besteht darin, dass die aus ihnen hergestellten photographischen Materialien an den stark belichteten Bildstellen praktisch keinen Restschleier aufweisen, so dass sich Bilder mit reinen Bildweissen herstellen lassen. Auf der andern Seite besitzen derarti-

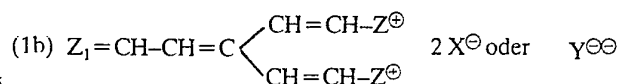
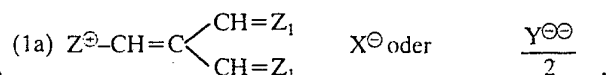
ge Emulsionen und die daraus hergestellten photographischen Materialien jedoch den Nachteil, dass sie gegenüber den langwelligeren Anteilen des sichtbaren Lichtes, insbesondere im grünen und roten Teil des Spektrums, nur eine geringe Empfindlichkeit aufweisen.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, die Empfindlichkeit von solchen direkt positiven Systemen zu verbessern und insbesondere geeignete Elektronenakzeptoren zu finden, welche die Silberhalogenidkristalle auch für längerwelliges Licht empfindlich machen können. So ist z.B. in der US-PS 3 583 870 die Verwendung eines sensibilisierenden Gemisches aus Bipyridiniumsalzen und Sensibilisatorfarbstoffen aus der Klasse der Methin- und Azacyaninfarbstoffe beschrieben. Ähnliche Wirkungen sollen auch mit den in der US-PS 3 970 461 beschriebenen Carboxyaninen mit einem oder zwei Indoleninkernen erzielt werden.

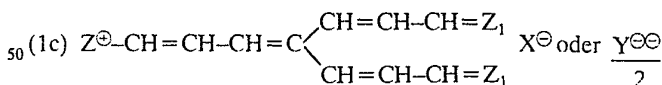
Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, neue direktpositive verschleierte Silberhalogenidemulsionen bereitzustellen, die durch die Verwendung neuer Sensibilisatoren bzw. Sensibilisatorgemische eine verbesserte Empfindlichkeit in den langwelligeren Bereichen des sichtbaren Lichtes aufweisen und damit geeignet sind, die genannten Nachteile direkt positiver photographischer Materialien weitgehend zu überwinden.

Es wurde nun gefunden, dass man direktpositive photographische Materialien mit guter Empfindlichkeit, insbesondere auch im grünen und roten Spektralbereich herstellen kann, wenn man in üblicher Weise verschleierte Silberhalogenidemulsion mit trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoffen vermischt und diese Emulsion als Schicht in dem genannten Material verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein direktpositives photographisches Material mit mindestens einer Schicht, die eine auf chemischem Wege oder durch Belichtung oberflächenverschleierte Silberhalogenidemulsion und einen Cyaninfarbstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, dass der Cyaninfarbstoff ein symmetrischer trinuklearer Cyaninfarbstoff der Formel



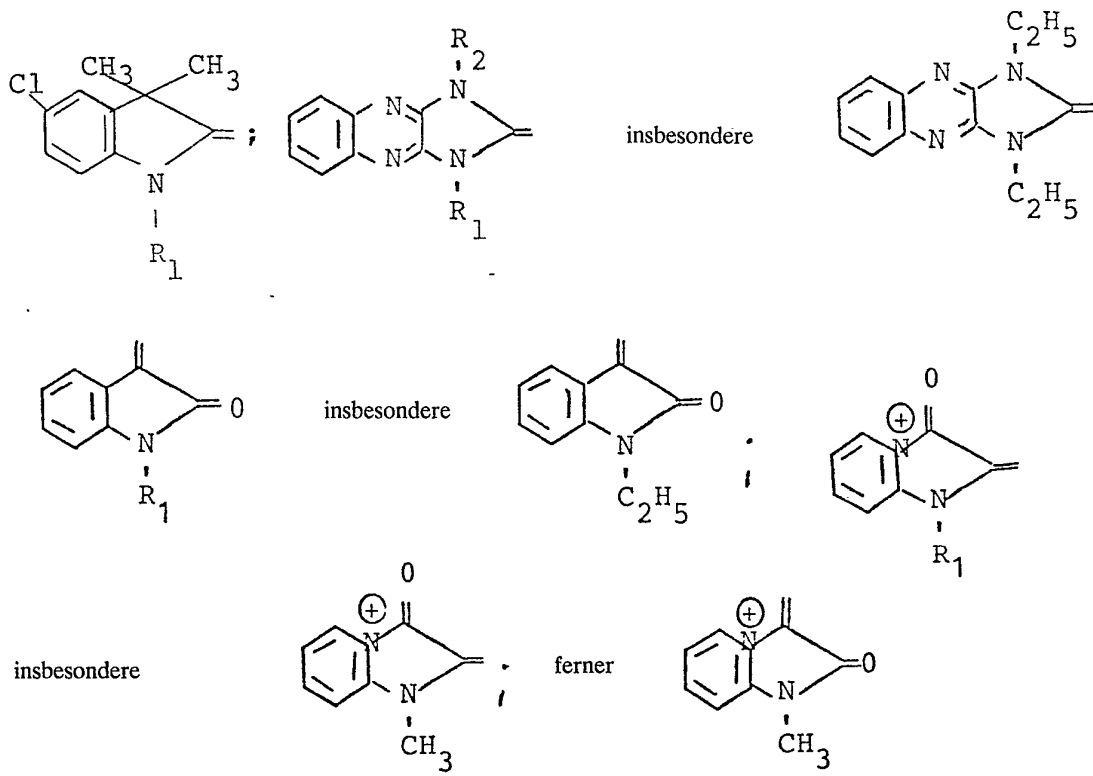
oder



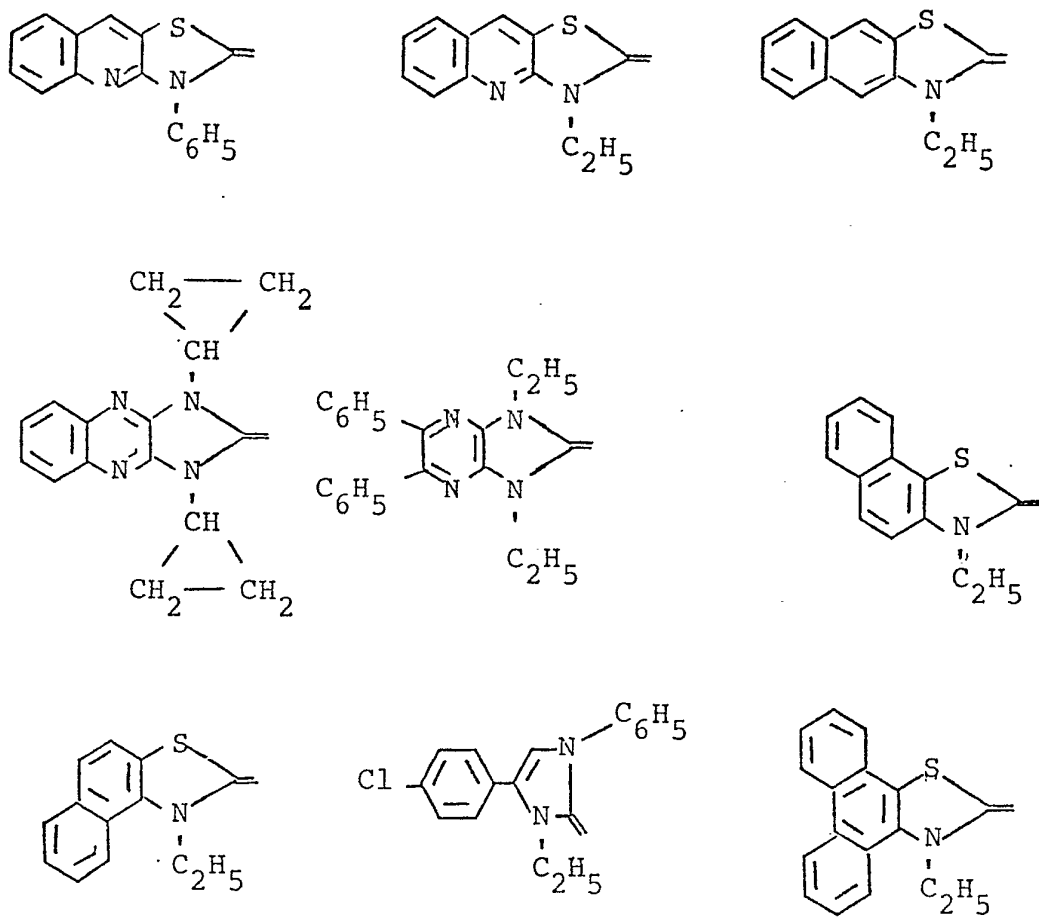
ist, worin Z_1 ein mono- oder polycyclischer, heterocyclischer Rest, der durch eine Doppelbindung an die benachbarte Methingruppe gebunden ist, $Z^{\oplus}$ ein zu Z_1 mesomerer, positiv geladener Rest, der durch eine Einfachbindung an die benachbarte Methingruppe gebunden ist, $X^{\ominus}$ ein einwertiges und $Y^{\ominus\ominus}$ ein zweiwertiges Anion ist.

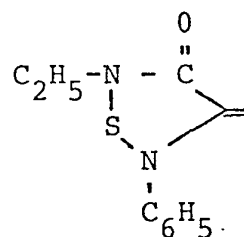
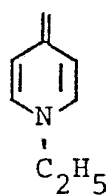
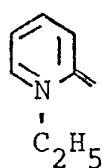
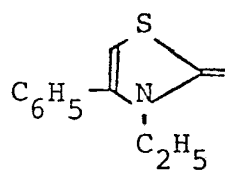
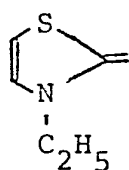
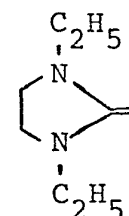
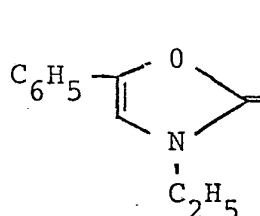
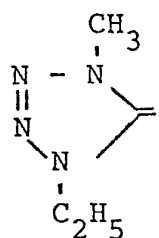
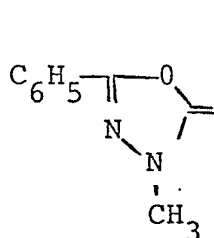
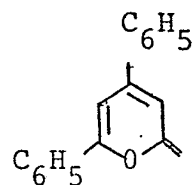
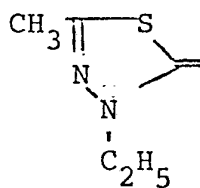
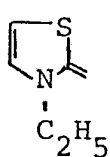
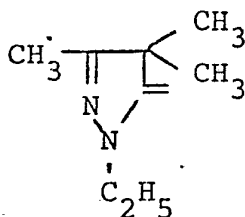
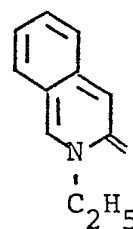
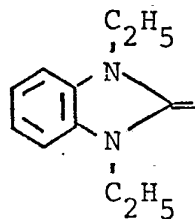
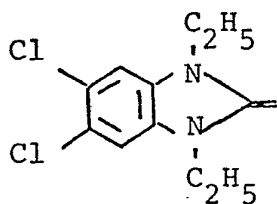
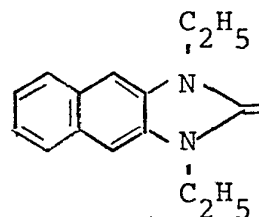
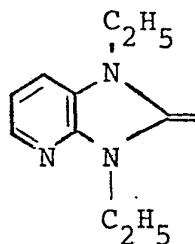
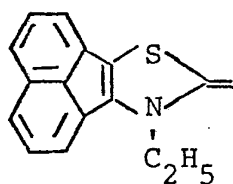
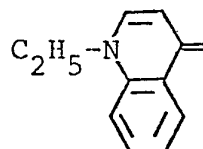
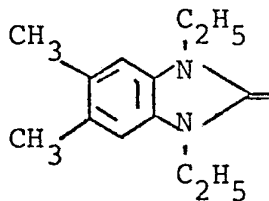
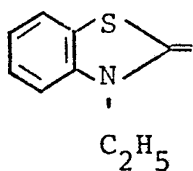
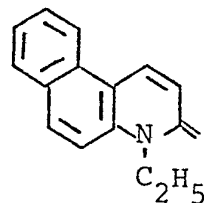
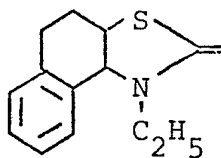
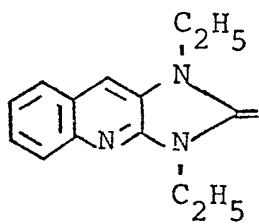
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung des photographischen Materials zur Herstellung direkt positiver Bilder durch bildmässige Belichtung und Entwicklung des Materials.

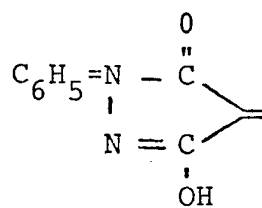
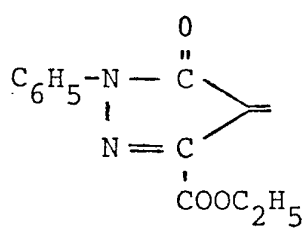
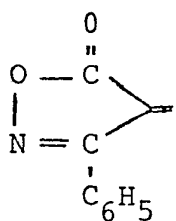
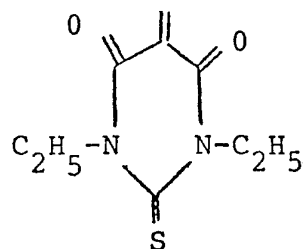
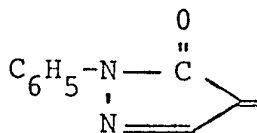
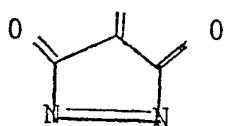
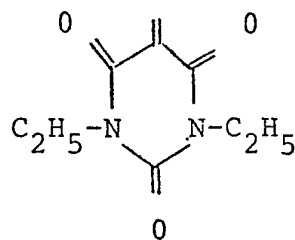
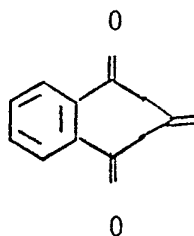
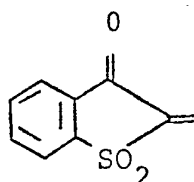
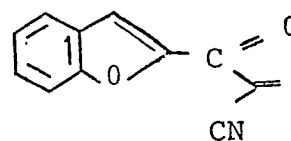
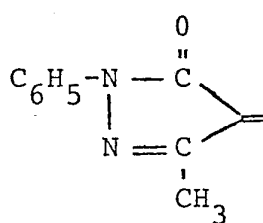
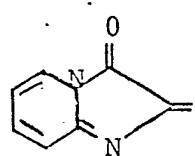
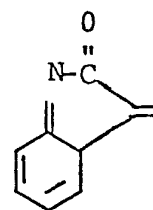
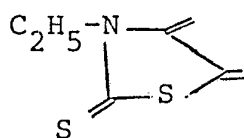
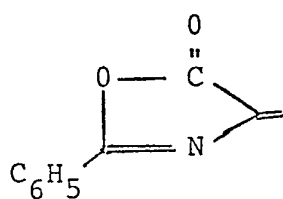
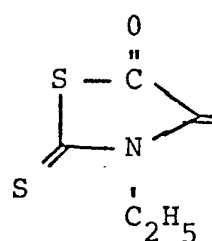
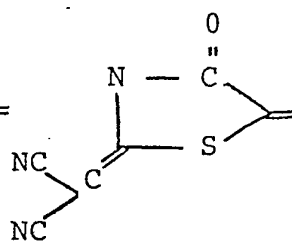
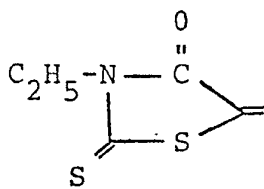
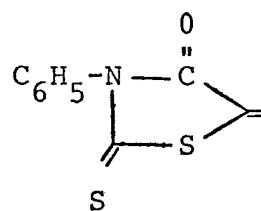
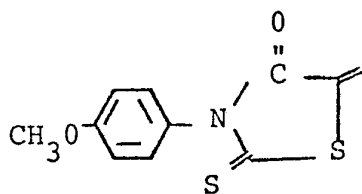
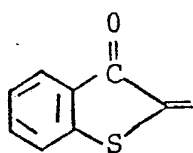
Als mono- oder polycyclische heterocyclische Reste $Z^{\oplus}$ bzw. Z_1 sind z.B. bevorzugt die Reste der folgenden Formeln geeignet, worin R_1 und R_2 gegebenenfalls substituiertes Alkyl vorzugsweise mit 1 bis 20, insbesondere mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder gegebenenfalls substituiertes Aryl, insbesondere Phenyl ist.

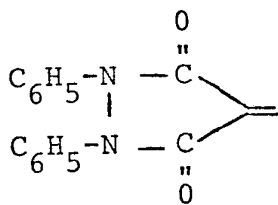


weitere geeignete Heterocyklen entsprechen den folgenden Formeln:



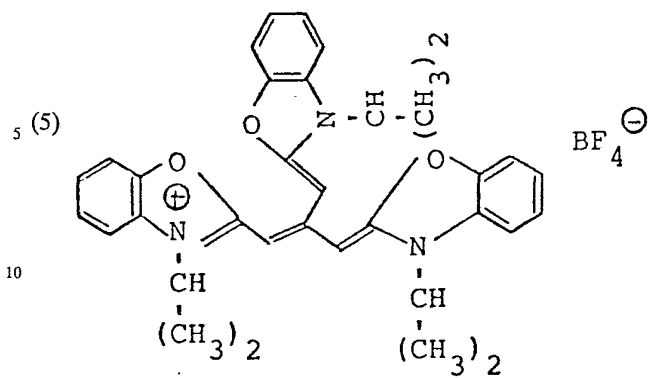
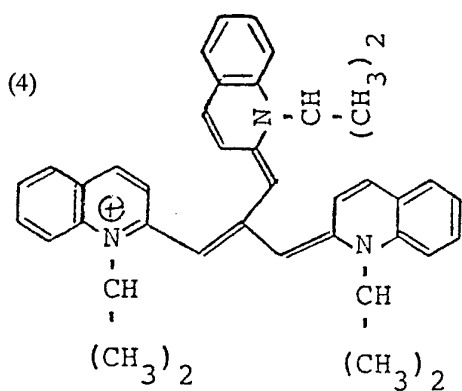
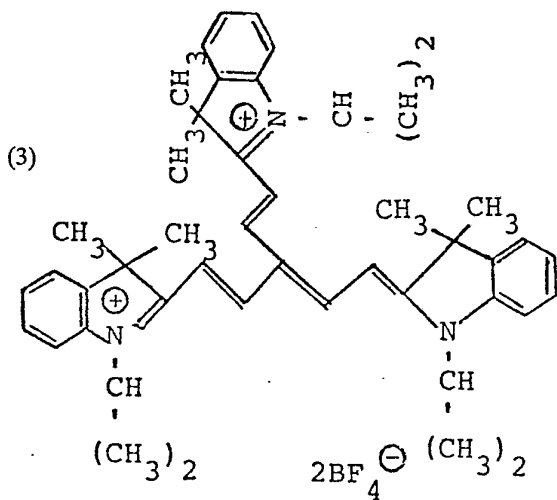
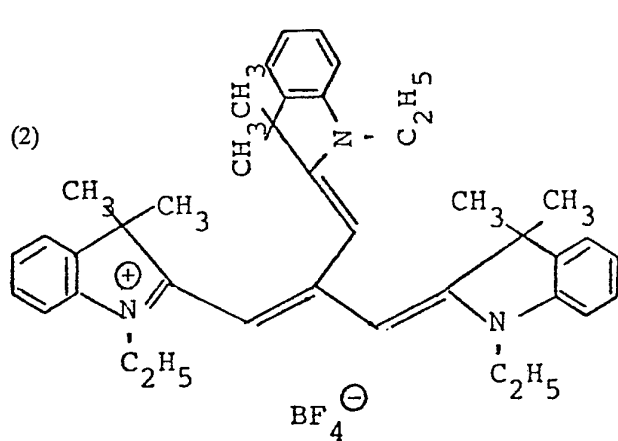




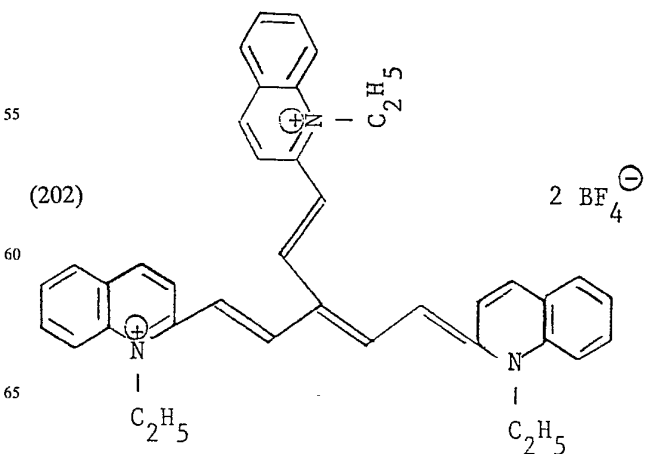
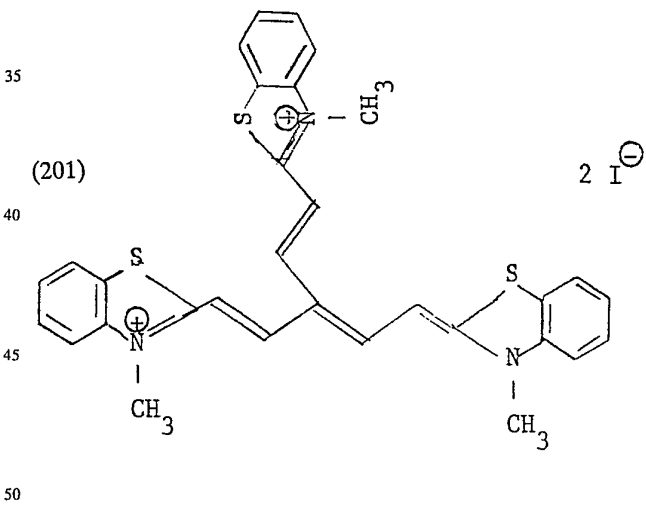
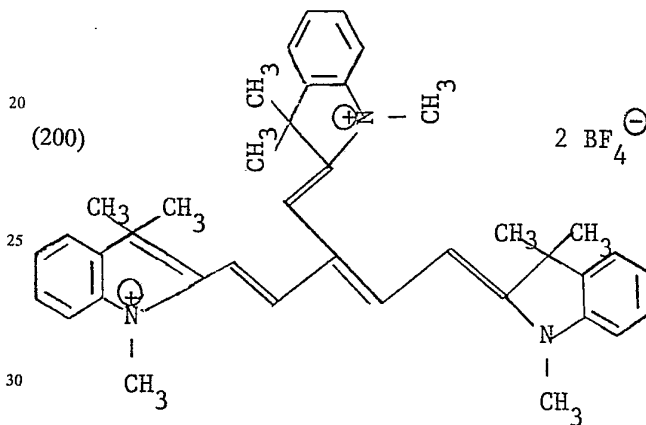


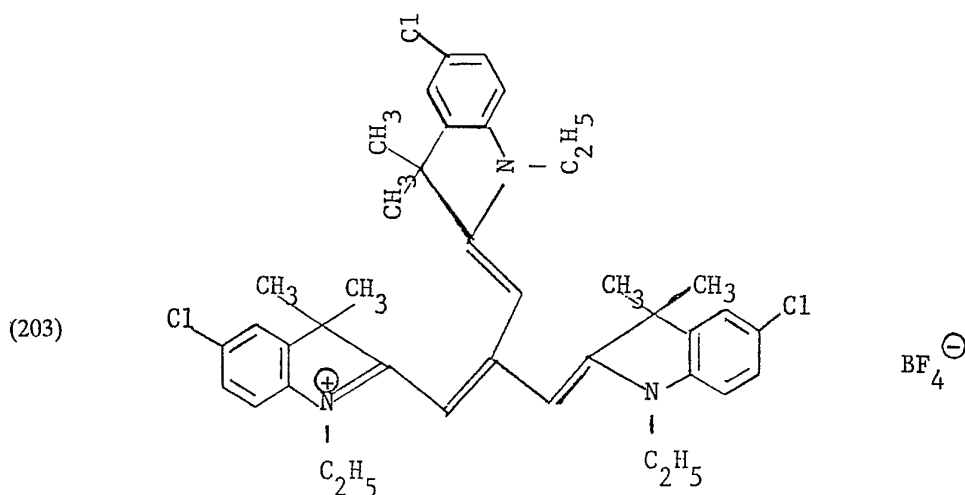
Die für die Herstellung von Cyaninfarbstoffen geeigneten Heterocyklen sind z.B. aus D.M. Sturmer, Syntheses and Properties of Cyanic and related Dyes in Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 30, (1977), herausgegeben von A. Weissberger und E.C. Taylor bekannt.

Besonders bevorzugte trinucleare symmetrische Cyaninfarbstoffe entsprechen den Formeln

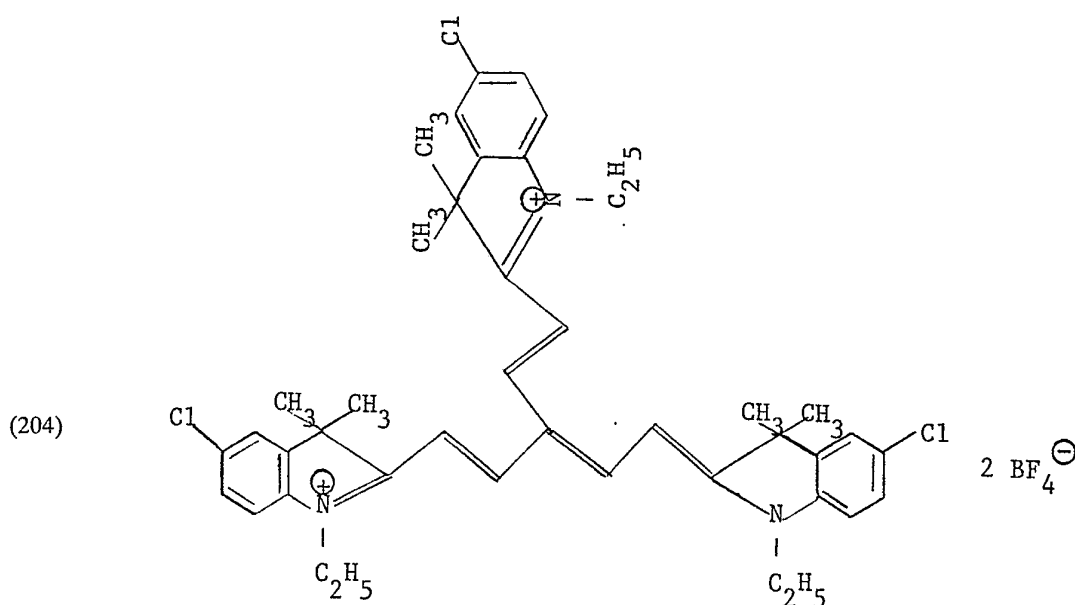


15 sowie den Formeln





und



Als einwertige $\text{X}^\ominus$ - bzw. zweiwertige $\text{Y}^{\ominus\ominus}$ -Anionen in den Verbindungen der Formeln (1a) bis (1c) kommen insbesondere die Halogenide, wie Chlorid, Bromid oder Jodid, ferner Nitrat, Tetrafluorborat, Perchlorat, Rhodamid und p-Toluolsulfonat, sowie Sulfat in Betracht.

Synthese und Eigenschaften von trinuklearen Cyaninfarbstoffen sind beschrieben in C. Reichardt und W. Mormann, Chem. Ber. 105, 1815 (1972); C. Reichardt und K. Halbritter, Chem. Ber. 104, 822 (1971); F. Baer und H. Oehling, Org. Magnet. Resonance 6, 421 (1974); C. Reichardt, Tetrahedron Letters 1967, 4327.

Trinukleare Cyaninfarbstoffe gemäss der vorliegenden Erfindung sind ferner in der amerikanischen Patentschrift 2 282 115 beschrieben sowie in den englischen Patentschriften 549 203 und 549 204. Aus den beiden letzteren Patentschriften geht hervor, dass symmetrische trinukleare Cyanine der erfindungsgemäss verwendeten Art in normalen negativen photographischen Systemen schlechte bis höchstens mässige Sensibilisierungseigenschaften aufweisen. Es ist deshalb überraschend, dass sie bei der erfindungsgemässen Anwendung in direktpositiven verschleierte Emulsionen zu relativ hochempfindlichen Systemen führen.

Die Empfindlichkeit der erfindungsgemässen direktpositiven photographischen Materialien kann weiter dadurch gesteigert werden, dass man ausser den erwähnten trinuklearen sym-

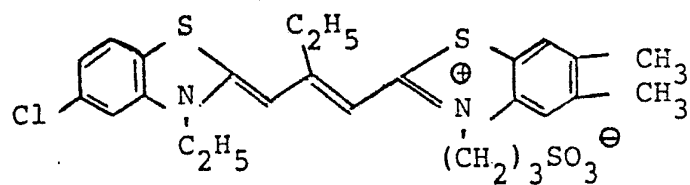
metrischen Cyaninfarbstoffen zusätzlich noch weitere übliche, von den trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoffen verschiedene Sensibilisierungsfarbstoffe zusetzt.

Als weitere Sensibilisierungsfarbstoffe sind z.B. die üblichen Mono- oder Polymethinfarbstoffe, wie saure oder basische Cyanine, Hemicyanine, Streptocyanine, Merocyanine, Oxonole, Hemioxonole oder Styrylfarbstoffe geeignet. Derartige Sensibilisatoren sind beispielsweise von F.M. Hamer «The Cyanin Dyes and Related Compounds» (1964), Interscience Publishers John Wiley and Sons beschrieben.

Bevorzugt sind saure oder basische in der Regel zweikernige symmetrische Cyaninfarbstoffe, die gegebenenfalls substituierte Benzimidazol-, Benzoxazol, Benzthiazol, Benzselenazol-, Indol- und/oder Chinolinreste enthalten.

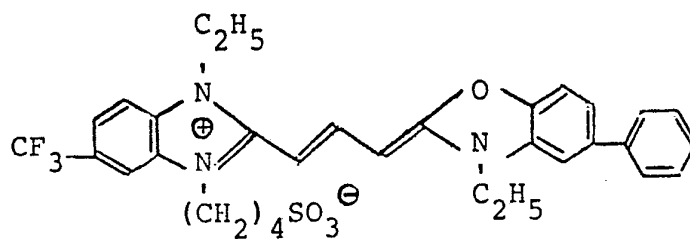
Als Substituenten an diesen heterocyclischen Resten können Alkyl mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Halogen, insbesondere Chlor und Brom, Amino, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxyalkyl mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkyl- und Alkoxyteil, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Trifluormethyl, Nitro, Aryl, insbesondere Phenyl, Carboxyalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und Sulfoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil infrage kommen. Im einzelnen seien die folgenden Cyaninfarbstoffe genannt, die als zusätzliche Sensibilisierungsfarbstoffe geeignet sind:

(6)



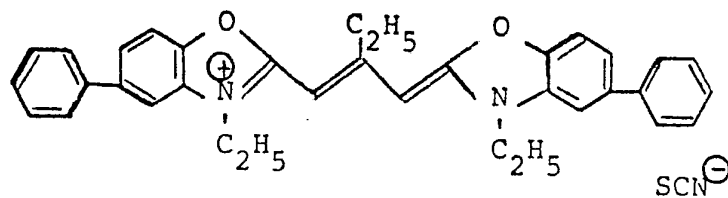
Absorptionsmaximum in der Emulsion: 650 nm (aggregiert, J-Bande)

(7)



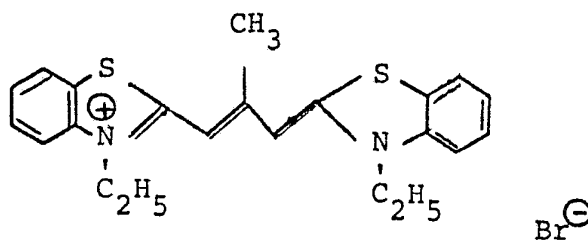
Absorptionsmaximum in der Emulsion: 525 nm (monomer)

(8)



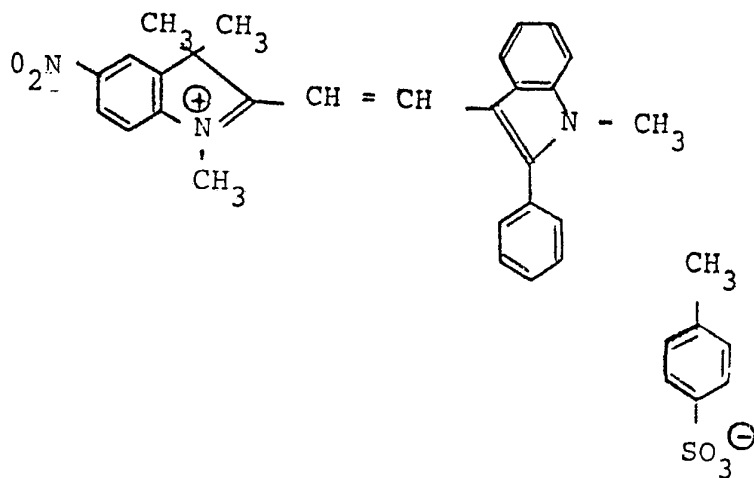
Absorptionsmaximum in der Emulsion: 555 nm
aggregiert, J-Bande)

(9)



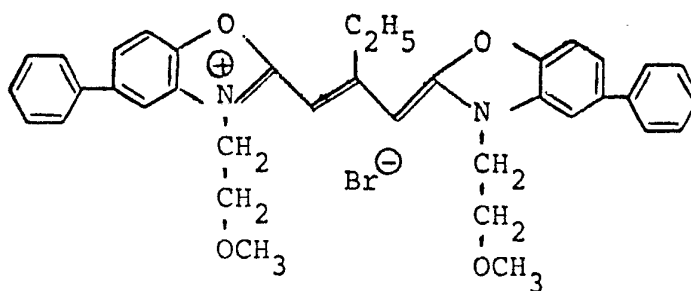
Absorptionsmaximum in der Emulsion: 570 nm monomer
520 nm (aggregiert-Dimer)

(10)



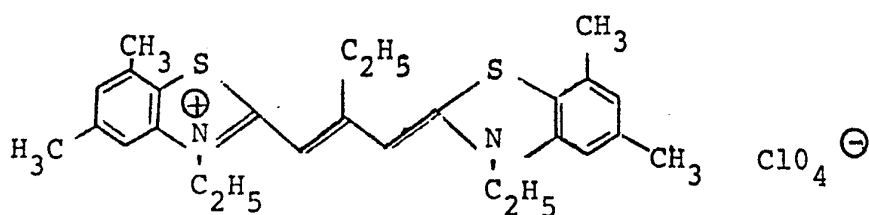
Absorptionsmaximum in der Emulsion: 560 nm (monomer)

(11)



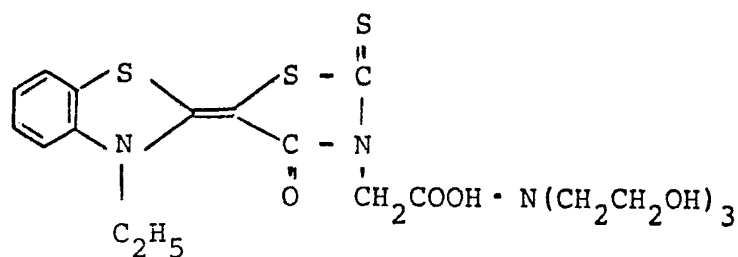
Absorptionsmaximum in der Emulsion: 555 nm (aggregiert, J-Bande)

(12)



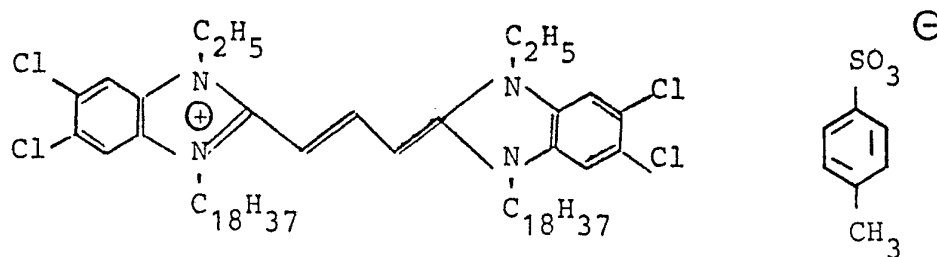
Absorptionsmaximum in der Emulsion: 580 nm (monomer)
650 nm (aggregiert, J-Bande)

(13)



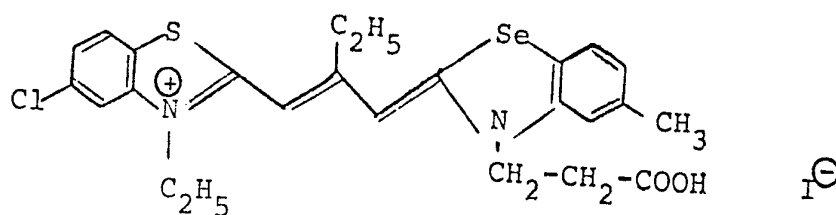
Absorptionsmaximum in der Emulsion: 465 nm (monomer)

(14)



Absorptionsmaximum in der Emulsion: 520 nm (monomer)
595 nm (J-Bande)

(15)



Absorptionsmaximum in der Emulsion: 650 nm (J-Bande)

Die zusätzlich verwendeten Sensibilisierungsfarbstoffe können nun zusammen mit den trinuklearen Cyaninfarbstoffen zwei grundsätzlich verschiedene Effekte bewirken:

(a) Normale zusätzliche Sensibilisierung: Durch Zusatz des zweiten Sensibilisators wird die Empfindlichkeit der Emulsion im Wellenlängenbereich dieses zusätzlichen Sensibilisators gesteigert. Die Empfindlichkeit in den Wellenlängenbereichen des trinuklearen Cyanins bleibt dabei praktisch unverändert.

(b) Supersensibilisierung: Durch Zusatz eines zweiten Sensibilisators wird die ursprüngliche Sensibilisierungskurve des trinuklearen Cyaninfarbstoffs in ihren eigenen charakteristischen Bereichen angehoben.

Die Verhältnisse werden durch die Spektr-Sensitogramme der Figuren 1 und 2 illustriert. Fig. 1 zeigt Spektr-Sensitogramme einer direktpositiven Emulsion gemäss vorliegender Erfindung, die zusätzlich mit dem Cyaninfarbstoff der Formel (13) sensibilisiert ist. Die Gesamtmenge der beiden Sensibilisatoren ist dabei konstant auf 600 mg pro Mol Silber gehalten. Bei sinkender Menge des trinuklearen Cyanins und steigender Menge des zusätzlichen Sensibilisators bemerkt man lediglich eine Zunahme der Empfindlichkeit im Spektralgebiet um 467 nm, die Empfindlichkeit in den übrigen, vor allem den längerwelligen Bereichen, bleibt praktisch konstant.

Fig. 2 illustriert die Wirkung eines Supersensibilisators. Wie in Fig. 1 ist die Gesamtmenge der beiden Sensibilisierungsfarbstoffe konstant auf 600 mg pro Mol Silber in der Emulsion gehalten. Bei steigendem Anteil des zweiten, als Supersensibilisator wirkenden Cyaninfarbstoffs der Formel (11) beobachtet man eine zunehmende Empfindlichkeit in den längeren Wellenbereichen, d.h. denjenigen Bereichen, in denen der trinukleare Cyaninfarbstoff bereits selber schwach sensibilisierend wirkt.

Eine Theorie, nach welcher die supersensibilisierende Wirkung eines zusätzlichen Sensibilisierungsfarbstoffs in einem erfindungsgemässen, einen trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoff enthaltenden System zuverlässig vorausgesagt werden kann, existiert bisher nicht. Es wurde jedoch als praktisch allgemein gültige Regel gefunden, dass das polarographisch bestimmte anodische Halbwellenpotential des zweiten Sensibilisierungsfarbstoffs niedriger sein soll als dasjenige des trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoffs, damit überhaupt eine zusätzliche Sensibilisierung auftritt. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um eine Supersensibilisierung; in einigen Fällen wurde aber auch nur eine normale zusätzliche Sensibilisierung im Wellenlängenbereich des zweiten Sensibilisators gefunden. Ist das anionische Halbwellenpotential des zusätzlichen Sensibilisierungsfarbstoffs grösser als das des trinuklearen Cyaninfarbstoffs, so tritt keine zusätzliche Sensibilisierung ein. Das anodische Halbwellenpotential wird z.B. nach der von R.F. Lange in «Photographic Sensitivity» (Proc. Photographic Sensitivity Symposium, Cambridge 1972, R.J. Cox ed., Academic Press, London 1973, Seite 241) beschriebenen Methode bestimmt.

Ein Supersensibilisierungseffekt tritt vor allem auch dann auf, wenn die zusätzlich verwendeten Cyaninfarbstoffe dazu neigen, Aggregate zu bilden. Solche Aggregate sind z.B. beschrieben in T.H. James «The Theory of the Photographic Process», S. 218 bis 222, 4. Auflage 1977, McMillan Publishing Co. Die Aggregate besitzen im allgemeinen Absorptionsbanden in einem längerwelligen Bereich als die Molekularbanden des Farbstoffs im monomeren Zustand. Von besonderer praktischer Bedeutung sind die sogenannten J-Aggregate, die zusätzlich zur längerwelligen Absorptionsbande noch Resonanzfluoreszenz aufweisen.

Die besonderen Vorteile der erfindungsgemässen direktpositiven Emulsionen und der zu ihrer Herstellung verwendeten symmetrischen trinuklearen Cyanine sind:

1. Geringe Eigenfärbung der sensibilisierten Emulsionen.
2. Direkte Verwendbarkeit der trinuklearen Cyaninfarbstoffe

als positiv wirkende Sensibilisierungsfarbstoffe in Emulsionen mit verschleierte Silberhalogenidkristallen.

3. Gute Verträglichkeit der trinuklearen Cyaninfarbstoffe mit anderen spektralen Sensibilisierungsfarbstoffen wobei, je nach den Eigenschaften des zusätzlichen Sensibilisierungsfarbstoffs eine normale Sensibilisierung im Eigenbereich des zusätzlichen Sensibilisierungsfarbstoffs oder eine Supersensibilisierung im Eigenbereich des trinuklearen Cyaninfarbstoffs erhalten wird.

4. Ausgezeichnete photographische Eigenschaften, insbesondere eine hohe Maximaldichte und verschwindend kleine Minimaldichte.

Die für die Erfindung verwendbaren Emulsionen sind die üblichen photographischen Emulsionen aus Silberchlorid, -bromid oder jodid sowie Gemischen dieser Halogenide, wobei die Anteile der verschiedenen Halogenide in weiten Grenzen schwanken können. Geeignete Emulsionen sind z.B. in den amerikanischen Patentschriften 3 501 305, 3 501 306, 3 531 288 und 3 501 290 beschrieben. Ausserdem können auch aufgedampfte Schichten von Silberhalogenid auf geeigneten Trägern erfindungsgemäss zu direktpositiven Materialien verarbeitet werden.

Die Oberflächenverschleierung des Silberhalogenids kann z.B. durch Belichtung oder auf chemischem Wege mit den üblichen Verschleierungsmitteln erfolgen, z.B. mit Reduktionsmitteln, wie Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylat, Hydrazin, Zinn(II)-Salzen oder Thioharnstoffdioxid. Besonders günstig ist die gleichzeitige Verwendung eines Reduktionsmittels zusammen mit einem Metall, das edler ist als Silber, z.B. Rhodium, Gold usw., wie dies beispielsweise bei T.H. James «The Theory of the Photographic Process», S. 189, 4. Aufl. 1977, oder in der amerikanischen Patentschrift 3 501 307 beschrieben ist.

Zur Herstellung photographischer Materialien werden die verschleierte und erfindungsgemäss mit einem trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoff, sowie gegebenenfalls weiteren spektralen Sensibilisierungsfarbstoffen versehenen Emulsionen auf eine geeignete Unterlage aus Glas, Papier oder Kunststoff in dünner Schicht vergossen, wobei übliche weitere Hilfsmittel, wie z.B. Stabilisatoren, Netzmittel, Härter, Weichmacher, hydrophile Kolloide und Dispersionen von Polymeren zugefügt werden können, um die Beschichtung zu erleichtern und/oder den photographischen Schichten die gewünschten physikalischen Eigenschaften zu verleihen. Die photographischen Materialien können ausser der oder den lichtempfindlichen Schichten noch weitere Schichten, wie Schutzschichten, Filterschichten, Lichthofschutzschichten, sowie ferner Schichten mit weiteren bildwirksamen Bestandteilen, wie Farbkupplern oder bleichbaren Farbstoffen, enthalten.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht sofern nichts anderes angegeben.

Beispiel 1

Eine direktpositive Emulsion, deren Wirkungsweise auf dem Prinzip der Bleichung eines Oberflächenschleiers beruht, wird hergestellt indem man eine kubisch-monodisperse Silberjodidbromid-Emulsion in Gelatine, deren Jodidgehalt 1,6 Mol % und wobei die mittlere Kantenlänge der würfelförmigen Kristalle 0,21 µm beträgt bei einer Temperatur von 60 °C während 2 Stunden einer chemischen Verschleierung aussetzt. Als Verschleierungsmittel verwendet man pro Mol in der Emulsion vorhandenen Silberhalogenids 7 ml einer 0,01 %igen Lösung von Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylat und 14 ml einer 0,01 %igen Lösung von Tetrachlorgold-Säure (HAuCl₄). Während der Verschleierung wird ein pH-Wert von 8,8 und ein pAg-Wert von 5,9 eingehalten.

Anschliessend wird die Emulsion mit einer Lösung des trinuklearen Cyaninfarbstoffs der Formel (2) behandelt, wobei auf 1 Mol Silberhalogenid der Emulsion 730 mg des Farbstoffs ver-

wendet werden. Anschliessend wird die Emulsion auf einer Polyesterunterlage zu einem dünnen gleichmässigen Film vergossen. Die Schichtdicke wird so bemessen, dass ein Quadratmeter der Schicht 2,4 g Silber und 3,4 g Gelatine enthalten.

Eine Probe der Schicht wird in einem Sensitometer mit gewöhnlichem Wolfram-Glühllicht hinter einem Stufenkeil belichtet und mit einem Entwickler der folgenden Zusammensetzung entwickelt:

N-Methyl-p-aminophenolsulfat	2,0 g
Natriumsulfat, wasserfrei	75,0 g
Hydrochinon	8,0 g
Natriumcarbonat, wasserfrei	37,5 g
Kaliumbromid	2,0 g
Wasser ad	3 Liter

Die Auswertung des belichteten und entwickelten Stufenkeils ergibt folgende sensitometrische Werte:

Empfindlichkeit S_{501}	1,92
Kontrast γ	2,6
$D_{\max}$	1,64
$D_{\min}$	0,04

Spektraler Empfindlichkeitsbereich bis 660 nm

1) In Lux. Sekunden bei 50% der Maximaldichte,

$S_{50} = 3 - \log E$ (E gemessen in Lux. sec).

In den folgenden Beispielen 2, 4 und 5 wird gezeigt, wie durch Zusatz eines weiteren Sensibilisatorfarbstoffs, der nicht zur Klasse der erfindungsgemässen trinuklearen symmetrischen Cyanine gehört, ein Supersensibilisierungseffekt erzeugt werden kann.

Beispiel 2

Eine kubisch-monodisperse Emulsion von Silberjodidbromid in Gelatine, mit einem Jodid-Gehalt von 1,6 Mol% und einer Kantenlänge der würfelförmigen Kristalle von 0,28 μm wird unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben mit einem Gemisch von Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylat und Tetrachlorgold-Säure verschleiert.

Die so erhaltene Emulsion wird in drei Portionen geteilt und wie in der folgenden Tabelle I angegeben mit dem Sensibilisierungsfarbstoff der Formel (2) und den Sensibilisierungsfarbstoffen der Formeln (6), (7) und (8) versetzt:

Tabelle I

Farbstoff der Formel (2) (mg/Mol Silberhalogenid)	zusätzliche Sensibilisierungsfarbstoffe (Formel (mg/Mol Silberhalogenid))
470	130 Farbstoff (6)
470	130 Farbstoff (7)
470	130 Farbstoff (8)

Die einzelnen Emulsionen werden wie im Beispiel 1 angegeben auf eine Polyester-Unterlage vergossen, so dass eine Schicht entsteht, die pro Quadratmeter 2,3 g Silber und 3,2 g Gelatine enthält.

Von jeder Schicht wird eine Probe wie in Beispiel 1 angegeben belichtet und anschliessend entwickelt. Die Proben zeigen die in der folgenden Tabelle II angegebenen sensitometrischen Daten:

Tabelle II

Farbstoffe (Formel)	Empfindlichkeit (S_{50})	Kontrast (γ)	$D_{\max}$	$D_{\min}$
(2) + (6)	1,98	5,4	3,2	0,13
(2) + (7)	1,67	7,3	3,2	0,04
(2) + (8)	1,85	6,3	3,1	0,04

Beispiel 3

Eine direkt-positive Emulsion wird gleich wie im Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch statt des Farbstoffs der Formel (2) der Farbstoff der Formel (3) in einer Menge von 870 mg/Mol Silberhalogenid verwendet wird. Die mit dem Farbstoff versetzte Emulsion wird darauf auf eine Polyesterunterlage vergossen, so dass eine Schicht entsteht, die pro Quadratmeter 2,4 g Silber und 3,4 g Gelatine enthält. Nach Belichtung und Entwicklung der Schicht wie in Beispiel 1 angegeben werden folgende sensitometrische Daten gemessen:

Empfindlichkeit S_{50}	2,08
Kontrast γ	1,2
$D_{\max}$	0,72
$D_{\min}$	0,02
Empfindlichkeitsbereich bis	705 nm

Beispiel 4

Eine direktpositive Emulsion wird wie im Beispiel 1 hergestellt, indem man eine kubisch-monodisperse Emulsion von Silberjodidbromid in Gelatine (1,6 Mol% Silberjodid, Kantenlänge der Würfel 0,21 μm) bei einer Temperatur von 60 °C während 2 Stunden in Gegenwart von 7 ml einer 0,01 %igen Lösung von Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylat und 7 ml einer 0,01 %igen Lösung von Gold-Tetrachlorwasserstoffsäure pro Mol Silberhalogenid verschleiert. Das pH-Wert beträgt 8,8 und der pAg-Wert 5,6. Die verschleierte Emulsion wird in 6 Portionen aufgeteilt, und es werden die folgenden Farbstoffe zugefügt:

Tabelle III

Sensibilisierungsfarbstoff (Formel) (mg/Mol Silberhalogenid)	zusätzlicher Sensibilisierungsfarbstoff (Formel) (mg/Mol Silberhalogenid)
730	(2)
600	(2) 130 (9)
600	(2) 130 (10)
800	(3)
670	(3) 130 (9)
670	(3) 130 (10)

Die Emulsionen werden auf eine Polyesterunterlage vergossen, so dass eine Schicht entsteht, die pro Quadratmeter 2,4 g Silber und 3,4 g Gelatine enthält.

Man erhält nach dem Belichten und Entwickeln wie in Beispiel 1 angegeben die folgenden sensitometrischen Daten:

Tabelle IV

Farbstoffe (Formel)	Empfindlichkeit S_{50}	Kontrast (γ)	$D_{\max}$	$D_{\min}$
(2)	1,44	2,2	1,38	0,04
(2) + (9)	1,86	1,3	1,14	0,04

Tabelle IV (Fortsetzung)

Farbstoffe (Formel)	Empfindlichkeit S_{50}	Kontrast (γ)	$D_{\max}$	$D_{\min}$
(2)+(10)	1,63	2,5	1,52	0,04
(3)	1,63	5,4	3,50	0,04
(3)+(9)	2,20	0,8	1,50	0,05
(3)+(10)	1,76	5,7	4,20	0,05

Beispiel 5

Eine Silberjodidbromidemulsion wird in ähnlicher Weise hergestellt wie in Beispiel 2 angegeben. Die Emulsion wird in 13 verschiedene Teile aufgeteilt, die gemäss der folgenden Tabelle V mit dem trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoff der Formel (2) und zusätzlichen Anteilen der beiden zusätzlichen Cyaninfarbstoffe der Formeln (11) und (6) sensibilisiert werden. Die Gesamtmenge an Sensibilisatorfarbstoff wird bei dieser Versuchsreihe konstant auf 600 mg pro Mol Silberhalogenid in der Emulsion gehalten.

Tabelle V

Farbstoff der Formel (2) (mg/Mol Silberhalogenid)	Zusätzlicher Farbstoff (Supersensibilisator) (mg/Mol Silberhalogenid)
600	0 (11)
533	67 (11)
467	133 (11)
400	200 (11)
333	267 (11)
267	333 (11)
200	400 (11)
567	33 (6)
533	67 (6)
500	100 (6)
467	133 (6)
400	200 (6)
333	267 (6)

Die derart sensibilisierten Emulsionen werden auf eine Polyester-Unterlage zu einer Schicht vergossen, wobei die Silbermenge 2,2 g/m² und die Gelatinmenge 3,1 g/m² beträgt. Nach erfolgter Trocknung erhält man direktpositive photographische Schichten, die wie in Beispiel 1 angegeben belichtet und entwickelt werden. Die sensitometrischen Eigenschaften sind in der folgenden Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

Zusätzlicher Farbstoff (Formel) (mg/Mol Silberhalogenid)	Empfindlichkeit S_{50}	Kontrast γ	$D_{\max}$	$D_{\min}$
0 (11)	0,99	7,0	3,04	0,01
67 (11)	1,07	6,1	2,50	0,01
133 (11)	1,11	5,6	2,86	0,01
200 (11)	1,20	4,6	2,66	0,01
267 (11)	1,28	4,0	2,56	0,01
333 (11)	1,44	2,7	2,00	0,01

Tabelle VI (Fortsetzung)

Zusätzlicher Farbstoff (Formel) (mg/Mol Silberhalogenid)	Empfindlichkeit S_{50}	Kontrast γ	$D_{\max}$	$D_{\min}$
400 (11)	1,42	3,0	2,24	0,05
33 (6)	1,16	7,1	3,14	0,01
67 (6)	1,55	5,2	2,82	0,02
100 (6)	1,78	4,4	2,86	0,02
133 (6)	2,18	2,8	2,80	0,03
200 (6)	2,07	1,4	2,20	0,10
267 (6)	1,28	1,2	2,96	0,38

Die Resultate der Tabelle VI sind in der Fig. 3 graphisch dargestellt. Es zeigt sich deutlich, dass mit zunehmender Konzentration des zusätzlichen Farbstoffs eine beträchtliche Empfindlichkeitszunahme erzielt werden kann.

Der zusätzliche Sensibilisator der Formel (11) verhält sich wie ein Supersensibilisator, d.h. die Erhöhung der Empfindlichkeit entsteht in erster Linie durch Erhöhung der ursprünglich vorhandenen Eigenempfindlichkeiten des trinuklearen Cyaninfarbstoffs der Formel (2) bis 540 und 600 nm (Fig. 2).

Eine ähnliche supersensibilisierende Wirkung findet man, wenn man statt der Farbstoffe der Formeln (6) oder (11) einen Farbstoff der Formeln 7, 8, 9, 10, 12, 14 oder 15 verwendet.

Beispiel 6

Dieses Beispiel zeigt die Wirkung eines zusätzlichen konventionellen Sensibilisators, welcher zwar noch eine Empfindlichkeitssteigerung gegenüber der ursprünglichen, mit dem trinuklearen Cyaninfarbstoff sensibilisierten direktpositiven Emulsion bewirkt, jedoch nur im Eigenbereich des zusätzlichen Farbstoffs. Es kann deshalb in diesem Fall nicht mehr von einer Supersensibilisierung sondern nur noch von einer normalen zusätzlichen Sensibilisierung gesprochen werden. Eine Silber-Jodidbromidemulsion wird wie in Beispiel 2 angegeben verschleiert und dann in 7 Portionen aufgeteilt, welche neben dem trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoff der Formel (2) zusätzlich in steigenden Anteilen den Mercocyaninfarbstoff der Formel (13) enthalten, wobei die Gesamtmenge der beiden Sensibilisatoren bei 600 mg pro Mol in der Emulsion enthaltenen Silberhalogenids gehalten wird. In Tabelle VII sind die Mengen angegeben.

Tabelle VII

Farbstoff der Formel (2) (mg/Mol Silberhalogenid)	Zusätzlicher Farbstoff der Formel (13) (mg/Mol Silberhalogenid)
600	0
533	67
467	133
400	200
333	267
267	333
200	400

Die so erhaltenen und sensibilisierten Emulsionen werden schichtförmig auf eine Polyesterunterlage vergossen, wobei die Schichtdicke so bemessen wird, dass pro m² der Schicht 3,0 g Gelatine und 2,2 g Silber vorhanden sind. Nach der Trocknung erhält man direktpositive photographische Schichten, die wie in Beispiel 1 angegeben belichtet und entwickelt werden. Die sensitometrischen Eigenschaften sind in Tabelle VIII angegeben.

Tabelle VIII

Farbstoff der Formel (2) (mg/Mol Silberhalogenid)	Farbstoff der Formel (13) (mg/Mol Silberhalogenid)	Empfindlichkeit S_{50}	Kontrast γ	$D_{\max}$	$D_{\min}$
600	0	0,91	7,7	3,04	0
533	67	0,96	7,7	3,14	0
467	133	1,01	7,7	3,14	0,01
400	200	1,10	7,1	3,30	0,02
333	267	1,20	7,0	2,96	0,02
267	333	1,18	7,0	3,04	0,03
200	400	1,19	7,0	3,44	0,05

Die in diesem Fall beobachtete leichte Empfindlichkeitserhöhung (0,28 log E) resultiert in diesem Fall nicht aus einem Supersensibilisierungseffekt sondern aus der Eigenempfindlichkeit des zusätzlichen Sensibilisierfarbstoffs der Formel (13) (Fig. 1).

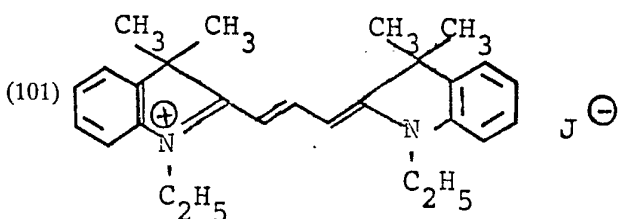
enthalten, wobei die Gesamtmenge der beiden Sensibilisatoren bei 600 mg pro Mol in der Emulsion enthaltenden Silberhalogenid gehalten wird. In Tabelle IX sind die Mengen angegeben.

Tabelle IX

Beispiel 7
In diesem Beispiel werden zwei Sensibilisatoren beschrieben, die mit dem trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoff der Formel (2) zusammen keine weitere Empfindlichkeitserhöhung mehr ergeben, d.h. die weder eine normale zusätzliche Sensibilisierung noch eine Supersensibilisierung bewirken.

Eine Silberjodidemulsion wird wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt. Die verschleierte Emulsion wird in 7 Portionen aufgeteilt, welche neben dem Sensibilisatorfarbstoff der Formel (2) in steigenden Mengen Anteile des Sensibilisatorfarbstoffs der Formel

Farbstoff der Formel (2) (mg/Mol Silberhalogenid)	Farbstoff der Formel (101) (mg/Mol Silberhalogenid)
600	0
533	67
467	133
400	200
333	267
267	333
200	400



Die Emulsionen werden schichtförmig auf eine Polyesterunterlage vergossen, wobei die Schichtdicke so bemessen wird, dass pro m^2 der Schicht 2,3 g Silber und 3,2 g Gelatine vorhanden sind. Nach der Trocknung erhält man direktpositive photographische Schichten, die wie in Beispiel 1 angegeben belichtet und entwickelt werden. Die sensitometrischen Eigenschaften sind in Tabelle X angegeben.

Tabelle X

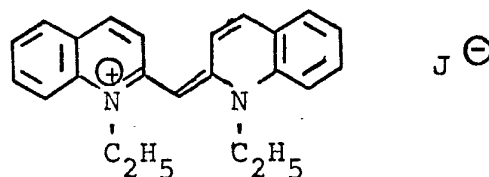
Farbstoff der Formel (2) (mg/Mol Silberhalogenid)	Farbstoff der Formel (101) (mg/Mol Silberhalogenid)	Empfindlichkeit S_{50}	Kontrast γ	$D_{\max}$	$D_{\min}$
600	0	0,96	5,8	2,98	0,25
533	67	1,01	6,5	3,36	0,31
467	133	0,92	5,8	3,42	0,30
400	200	1,08	5,2	3,06	0,26
333	267	1,01	5,6	3,10	0,26
267	333	0,96	4,7	2,86	0,17
200	400	0,90	4,5	2,92	0,25

Die Tabelle X zeigt, dass die Empfindlichkeit der mit dem trinuklearen Cyaninfarbstoff der Formel (2) sensibilisierten Emulsion durch den Zusatz des Farbstoffs der Formel (101) bei keinem Zusatzverhältnis eine wesentliche Veränderung erfährt.

Ähnliche Ergebnisse erhält man, wenn man statt des Farbstoffs der Formel (101) den Farbstoff der Formel

(102)

verwendet.



So erhält man z.B. mit einer kubisch-monodispersen Silberjodidbromidemulsion, die mit Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylat Natriumtetrachloraurat verschleiert wurde, nach einer Sensibilisierung mit 370 mg des trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoffs der Formel (2) pro Mol Silberhalogenid die folgenden sensitometrischen Werte:

Relative Empfindlichkeit S_{50}	1,85
Kontrast	5,1
$D_{\max}$	2,44
$D_{\min}$	0,15

Die Werte bleiben praktisch unverändert, wenn man z.B. für die Sensibilisierung 270 mg des Farbstoffs der Formel (2) und zusätzlich 100 mg des Farbstoffs der Formel (102) pro Mol Silberhalogenid verwendet.

In der nachfolgenden Tabelle XI wird gezeigt, dass ein Zusammenhang zwischen der Wirkung der verschiedenen, in den vorhergehenden Beispielen verwendeten Sensibilisatoren und ihrem polarographisch gemessenen anodischen Halbwellenpotential besteht:

Tabelle XI

Farbstoff der Formel	Anod. Halbwellenpot. gegen gesätt. AgCl (Volt)		Sensibilisatorwirkung
(2)	+0,99	Trinukleare symmetrische Cyanine der vorliegenden Erfindung	Direktpositive-Sensibilisatoren
(3)	+1,03		
(6)	+0,80	Dinukleare Cyanine	Supersensibilisatoren
(7)	+0,80		
(8)	-0,90		
(9)	+0,82		
(10)	nicht messbar ²⁾		
(11)	+0,90		
(12)	+1,0		
(13)	+0,87	Merocyanin	Sensibilisator
(14)	+0,60	Dinukleare Cyanine	Supersensibilisatoren
(15)	+0,70		
(101)	+1,10	Dinukleare Cyanine	Keine Wirkung
(102)	+1,03		Keine Wirkung

²⁾ Cyanine mit Nitrogruppen ergeben nach dieser Messmethode kein vergleichbares Resultat. Siehe R.F. Lange loc.cit.

Tabelle XI zeigt, dass eine sensibilisierende Wirkung der zusätzlichen Sensibilisatorfarbstoffe der Formeln (6) bis (15) nur dann eintritt, wenn die anodischen Halbwellenpotentiale kleiner sind als diejenigen der trinuklearen Cyaninfarbstoffe, welche als Direktpositiv-Sensibilisatoren verwendet werden. Die Wirkung kann in diesem Fall diejenige eines Supersensibilisators sein, in vereinzelt Fällen auch nur die eines normalen zusätzlichen Sensibilisators, der in seinem Eigenabsorptionsgebiet, unabhängig vom Sensibilisierungsbereich des trinuklearen Cyaninfarbstoffs wirkt.

Ist dagegen das anodische Halbwellenpotential grösser (Dinukleare Cyanine der Formeln 101 und (102)) als dasjenige des trinuklearen Cyaninfarbstoffs, so tritt keine zusätzliche Sensibilisierung ein.

Beispiel 8

Eine direktpositive Emulsion wird wie in Beispiel 4 beschrieben hergestellt und verschleiert. Die verschleierte Emulsion wird in 2 Portionen aufgeteilt, die mit je 730 mg Sensibilisatorfarbstoff der Formeln (4) und (5) versetzt werden.

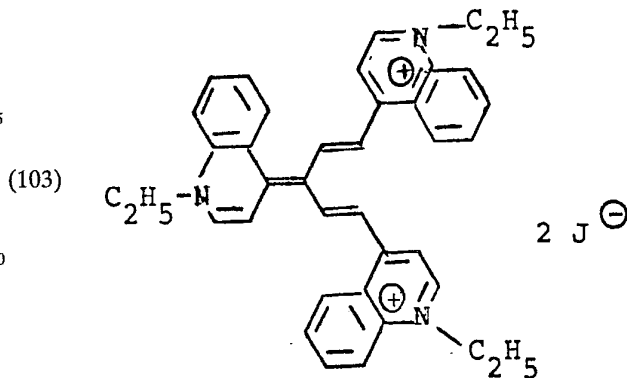
Die Emulsionen werden schichtförmig auf eine Polyesterunterlage gegossen.

Nach Belichtung und Entwicklung dieser Schichten erhält man direktpositive Bilder, deren sensitometrische Daten denjenigen der vorhergehenden Beispiele gleichwertig sind.

Beispiel 9

In diesem Beispiel wird gezeigt, dass ähnliche, aber nicht symmetrische trinukleare Cyaninfarbstoffe im Gegensatz zu den erfindungsgemässen symmetrischen Cyaninfarbstoffen keine direktpositiven Bilder liefern.

Eine gemäss Beispiel 4 verschleierte direktpositive Emulsion wird mit 1000 mg des Farbstoffs der Formel



pro Mol Silberhalogenid behandelt und auf eine Polyesterunterlage schichtförmig vergossen. Die Schicht enthält pro m² 2,4 g Silber und 3,4 g Gelatiné.

Nach Belichtung dieser Schicht hinter einem Stufenkeil und nachfolgender Entwicklung erhält man kein direktpositives Bild.

Beispiel 10

In diesem Beispiel wird die Verwendung der erfindungsge-
mässen symmetrischen trinuklearen Cyanine für lichtempfindliche aufgedampfte Schichten von Silberhalogeniden be-
schrieben.

Auf einen Objektträger aus Glas wird eine Schicht von 1,2 µm Dicke aus einem Gemisch von 95 % Silberbromid und 5 % Silberjodid aufgedampft. Die aufgedampfte Schicht wird durch Eintauchen in eine wässrige Lösung, enthaltend pro Liter $4,1 \cdot 10^{-5}$ Mol Natriumgoldthiosulfat ($\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$) und $4,4 \cdot 10^{-5}$ Mol des Natriumsalzes der Iridiumchlorwasserstoffsäure (Na_2IrCl_6) chemisch sensibilisiert und danach durch diffuse Belichtung mit blauem Licht gleichmässig oberflächenverschleiert. Sodann wird eine 30%ige wässrige Methanollösung die pro Liter $5 \cdot 10^{-5}$ Mol des Farbstoffs der Formel (2) enthält, während zwei Minuten mit der Silberhalogenidschicht in Kontakt gebracht. Die Schicht wird anschliessend während 30 Sekunden in eine wässrige Lösung, die 10^{-2} Mol Kaliumbromid und 2 g Gelatine pro Liter enthält eingetaucht und dann getrocknet.

Auf diese Schicht wird hinter zwei Kodak-Wratten-Filtern mittels einer 1000 W Jod-Wolframlampe im Abstand von 10 cm ein Stufenkeil aufbelichtet. Danach entwickelt man die belichtete Aufdampfschicht in einem üblichen N-Methyl-p-ami-

nophenolsulfat-Hydrochinon-Entwickler, welcher 26 g Natriumsulfid pro Liter enthält.

Man erhält auf der Glasplatte ein direktpositives Abbild des Stufenkeils mit einer minimalen Dichte 0,60 und einer maximalen Dichte von 1,50.

Verwendet man anstelle des Farbstoffs der Formel (2) den Farbstoff der Formel (3) so erhält man ein direktpositives Abbild des Stufenkeils mit einer minimalen Dichte von 0,30 und einer maximalen Dichte von 1,55.

10

Beispiel 11

Eine kubisch-monodisperse Emulsion von Silberiodidbromid in Gelatine, mit einem Iodidgehalt von 1,6 Mol% und einer Kantenlänge der würfelförmigen Kristalle von 0,31 µ wird unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben mit einem Gemisch von Natrium-Formaldehyd-Sulfoxylat und Tetrachlorgold-Säure verschleiert. Die so erhaltene Emulsion wird in 7 Portionen geteilt, die gemäss der folgenden Tabelle XII mit dem trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoff der Formel (200) und des zusätzlichen Cyaninfarbstoffs der Formel (6) sensibilisiert werden. Die Gesamtmenge an Sensibilisatorfarbstoff wird bei dieser Versuchsreihe konstant auf 533 mg pro Mol Silberhalogenid in der Emulsion gehalten.

Die erhaltenen Emulsionen werden wie im Beispiel 2 vergossen, belichtet und verarbeitet. Die Auswertung des belichteten und entwickelten Stufenkeils ergibt folgende sensitometrische Werte:

Tabelle XII

Farbstoff der Formel (200) (mg/Mol Silberhalogenid)	Zusätzlicher Farbstoff der Formel (6) (mg/Mol Silberhalogenid)	Empfindlichkeit S_{50}	Kontrast	$D_{\max}$	$D_{\min}$
533	0	1,42	4,9	2,98	0,02
467	67	1,38	6,8	3,20	0,02
400	133	1,70	4,8	3,08	0,03
333	200	1,86	3,9	3,10	0,04
267	267	1,90	2,2	2,38	0,05
200	333	2,08	2,2	2,40	0,05
133	400	2,10	2,2	2,46	0,05

Spektraler Empfindlichkeitsbereich bis 745 nm.

Beispiel 12

Eine Silberiodidbromidemulsion wird in ähnlicher Weise hergestellt wie in Beispiel 11 angegeben. Die Emulsion wird in 4 verschiedene Teile aufgeteilt, die gemäss der folgenden Tabelle XIII mit dem trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoff der

Formel (200) und den Sensibilisierungsfarbstoffen der Formeln (9), (11) und (12) sensibilisiert werden. Die Gesamtmenge an Sensibilisatorfarbstoff wird bei dieser Versuchsreihe konstant auf 533 mg pro Mol Silberhalogenid in der Emulsion gehalten. Die erhaltenen Emulsionen werden wie im Beispiel 2 vergossen, belichtet und verarbeitet. Die Proben zeigen die in der folgenden Tabelle XIII angegebenen sensitometrischen Daten:

Tabelle XIII

Farbstoff der Formel (200) (mg/Mol Silberhalogenid)	Zusätzliche Farbstoffe (Formel) (mg/Mol Silberhalogenid)	Empfindlichkeit S_{50}	Kontrast	$D_{\max}$	$D_{\min}$
533	0	1,38	3,7	3,00	0,02
333	200 (9)	1,68	5,4	2,82	2,02
333	200 (11)	1,76	4,2	2,74	0,06
400	133 (12)	1,75	2,7	2,50	0,02

Beispiel 13

Direkt positive Emulsionen werden gleich wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch statt des Farbstoffes der Formel (2) Farbstoffe der Formel (201) (733 mg/Mol Silberhalogenid) und (202) (667 mg/Mol Silberhalogenid) verwendet werden. Die mit den Farbstoffen versetzten Emulsionen (Kantenlänge der Würfel 0,25 µm) werden darauf auf eine Polyesterunterlage vergossen, so dass eine Schicht entsteht, die pro Quadratmeter 2,0 g Silber und 2,8 g Gelatine enthält. Nach Belichtung und Entwicklung der Schicht wie in Beispiel 1 angegeben werden folgende sensitometrischen Daten gemessen.

Tabelle XIV

Farbstoffe (Formel) (mg/Mol Silberhalo- genid)	Empfind- lichkeit S ₅₀	Kontrast	D _{max}	D _{min}
733 (201)	1,85	1,4	2,10	0,06
667 (202)	1,68	1,2	1,50	0,02

Beispiel 14

Direkt-positive Emulsionen werden ähnlich wie in Beispiel 1 hergestellt mit dem Unterschied, dass bei der Verbindung ein pH von 8,8 und ein pAg von 6,8 eingehalten werden, wobei jedoch statt des Farbstoffs der Formel (2) Farbstoffe der Formel (203) (567, 667, 767 mg/Mol Silberhalogenid) und (204) (567, 667 mg/Mol Silberhalogenid) verwendet werden. Die mit den Farbstoffen versetzten Emulsionen (Kantenlänge der Würfel 0,27 µ) werden darauf auf eine Polyesterunterlage vergossen, so dass eine Schicht entsteht, die pro Quadratmeter 2,0 g Silber und 2,8 g Gelatine enthält. Nach Belichtung und Entwicklung

Tabelle XVI

Farbstoff der Formel (204) (mg/Mol Silberhalogenid)	Zusätzlicher Farbstoff (6) (mg/Mol Silberhalogenid)	Empfind- lichkeit S ₅₀	Kon- trast γ	D _{max}	D _{min}
533	0	1,69	5,3	3,20	0,02
467	67	1,84	4,8	3,10	0,02
400	133	1,77	3,3	3,24	0,04
333	200	1,64	2,6	3,20	0,10

18

der Schicht wie in Beispiel 1 angegeben werden folgende sensitometrischen Daten gemessen:

Tabelle XV

Farbstoffe (Formel) (mg/Mol Silberhalo- genid)	Empfind- lichkeit S ₅₀	Kontrast	D _{max}	D _{min}
567 (203)	1,44	4,5	2,96	0,01
667 (203)	1,50	4,8	2,86	0,01
767 (203)	1,50	4,8	3,14	0,01
567 (204)	1,61	5,9	3,04	0,02
667 (204)	1,69	4,9	2,70	0,02

Der Farbstoff (204) hat eine ausgezeichnete spektrale Empfindlichkeit bis 750 nm.

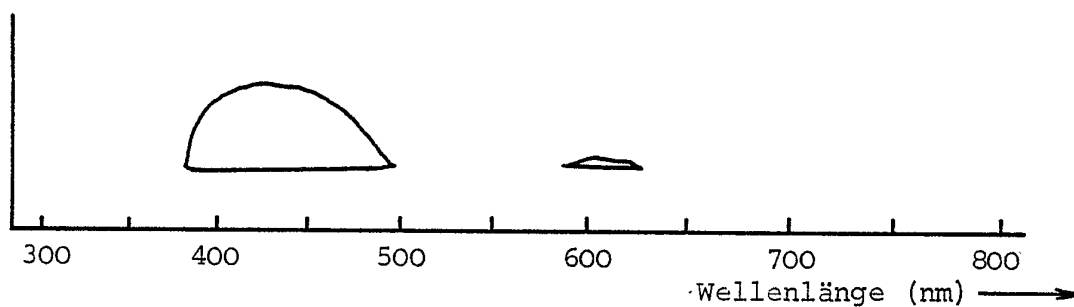
Beispiel 15

Eine Silberiodidbromidemulsion wird in ähnlicher Weise hergestellt wie in Beispiel 14 angegeben. Die Emulsion wird in 4 verschiedene Teile aufgeteilt, die gemäss der folgenden Tabelle XVI mit dem trinuklearen symmetrischen Cyaninfarbstoff der Formel (204) und zusätzlichen Anteilen des Sensibilisierungsfarbstoffs der Formel (6) sensibilisiert werden.

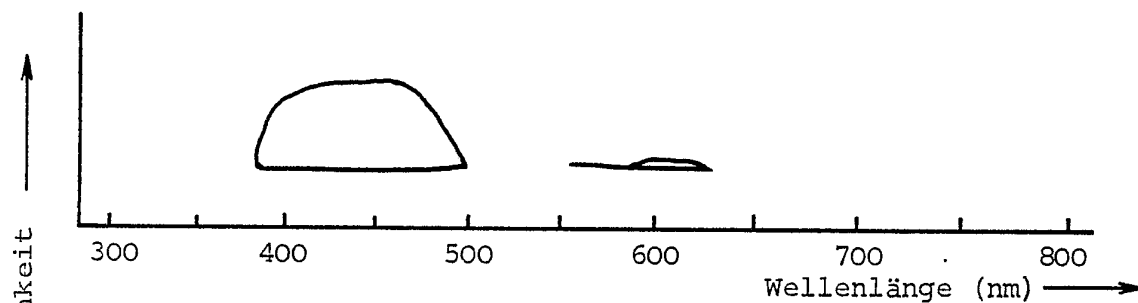
Die Gesamtmenge an Sensibilisatorfarbstoff wird bei dieser Versuchsreihe konstant auf 533 mg pro Mol Silberhalogenid in der Emulsion gehalten. Die erhaltenen Emulsionen werden wie in Beispiel 14 vergossen, belichtet und verarbeitet. Die Proben zeigen die in der folgenden Tabelle XVI angegebenen sensitometrischen Daten.

Figur 1: Zusätzliche Normalsensibilisierung durch den Cyaninfarbstoff der Formel (13)

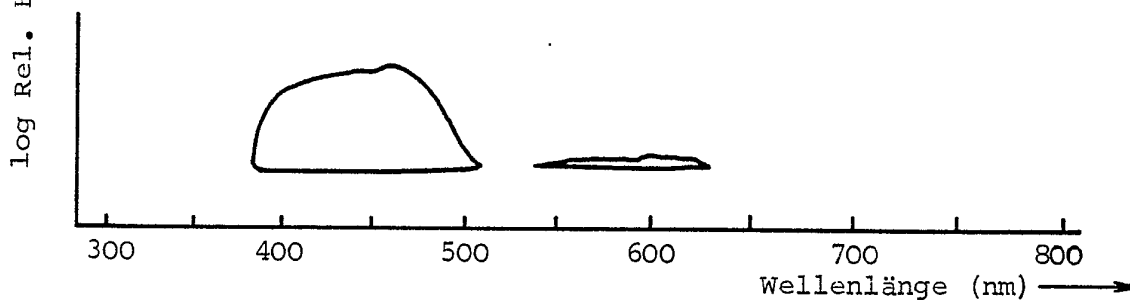
Emulsion Nr 1. 600 mg Cyaninfarbstoff (2)/Mol Silber



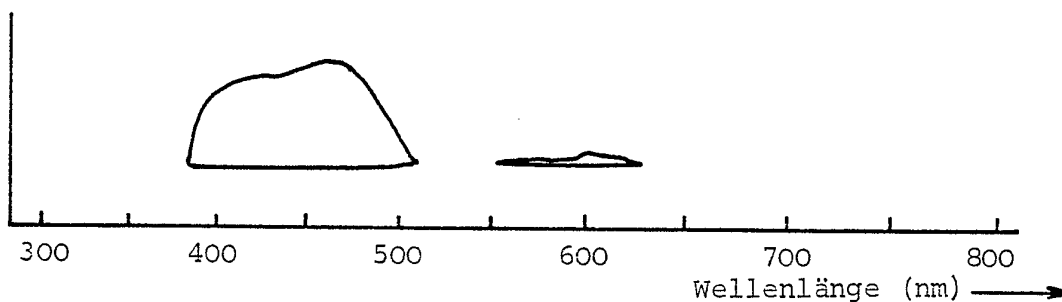
Emulsion Nr 2. 467 mg Cyaninfarbstoff (2)/Mol Silber
133 mg Cyaninfarbstoff (13)/Mol Silber



Emulsion Nr 3. 333 mg Cyaninfarbstoff (2)/Mol Silber
267 mg Cyaninfarbstoff (13)/Mol Silber

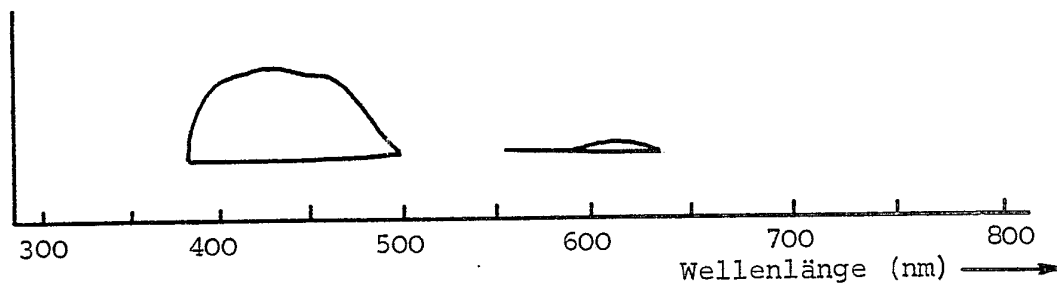


Emulsion Nr 4. 267 mg Cyaninfarbstoff (2)/Mol Silber
333 mg Cyaninfarbstoff (13)/Mol Silber

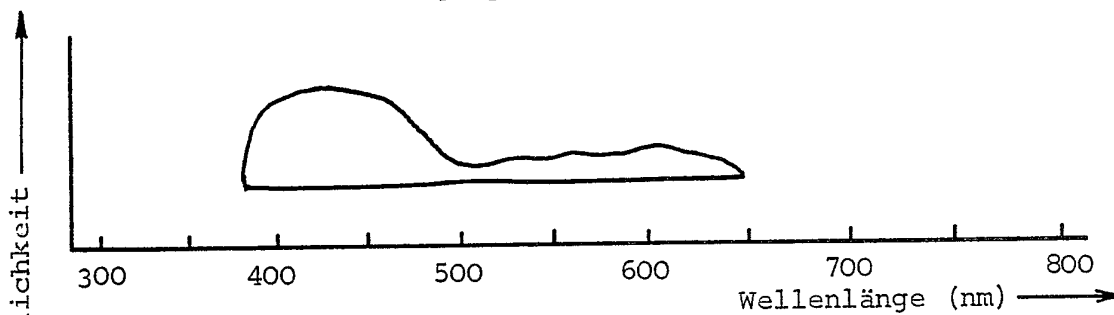


Figur 2: Supersensibilisierung durch den Cyaninfarbstoff der Formel (11)

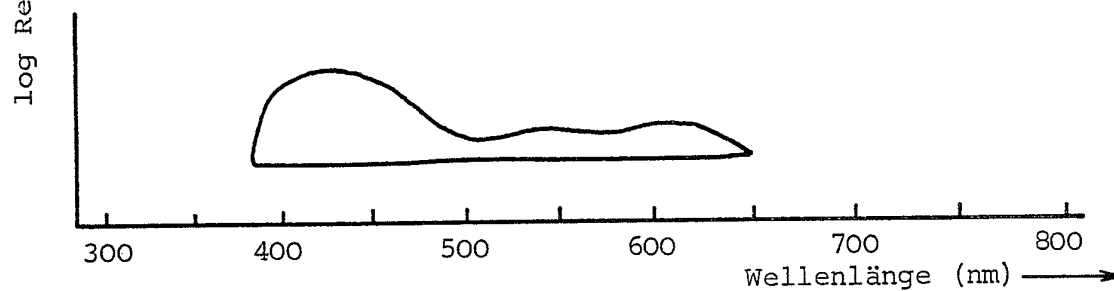
Emulsion Nr 1. 600 mg Cyaninfarbstoff (2)/Mol Silber



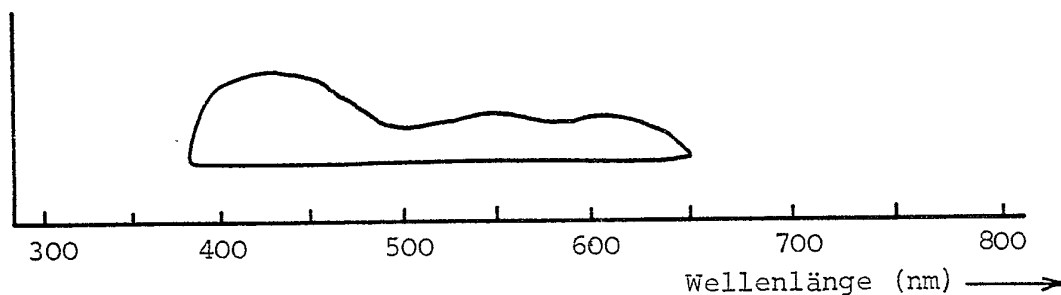
Emulsion Nr 2. 533 mg Cyaninfarbstoff (2)/Mol Silber
67 mg Cyaninfarbstoff (11)/Mol Silber



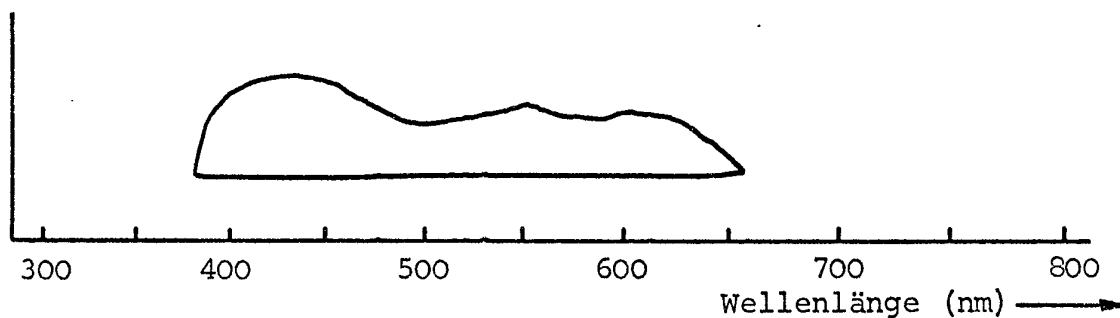
Emulsion Nr 3. 467 mg Cyaninfarbstoff (2)/Mol Silber
133 mg Cyaninfarbstoff (11)/Mol Silber



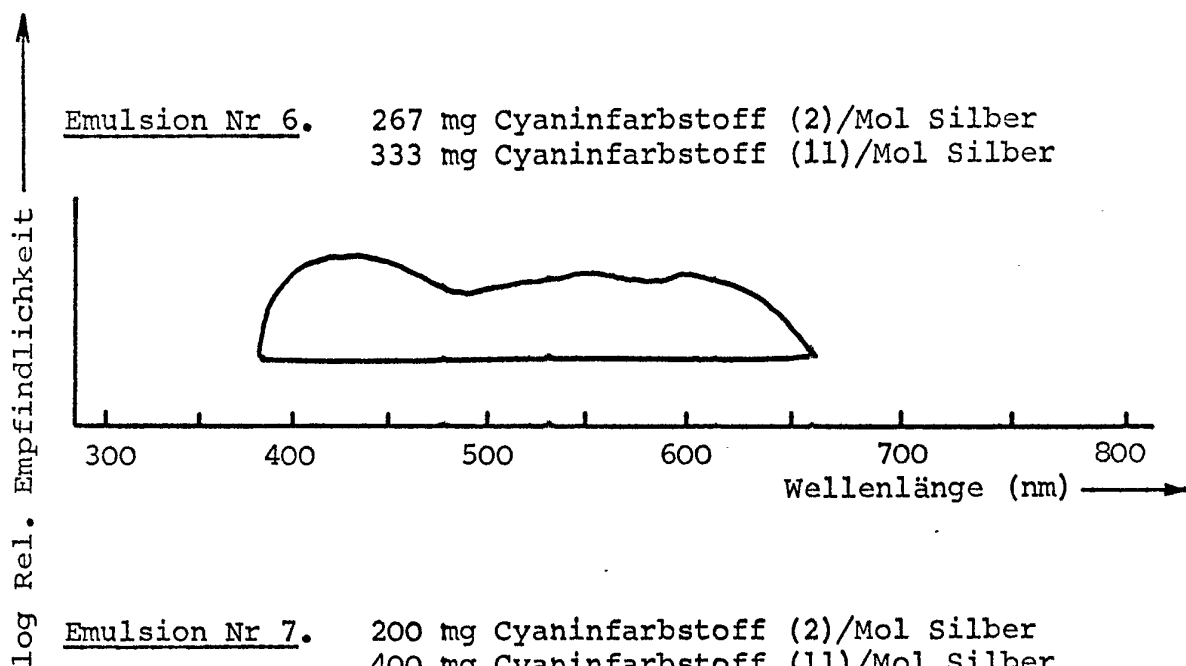
Emulsion Nr 4. 400 mg Cyaninfarbstoff (2)/Mol Silber
200 mg Cyaninfarbstoff (11)/Mol Silber



Emulsion Nr 5. 333 mg Cyaninfarbstoff (2)/Mol Silber
 267 mg Cyaninfarbstoff (11)/Mol Silber



Emulsion Nr 6. 267 mg Cyaninfarbstoff (2)/Mol Silber
 333 mg Cyaninfarbstoff (11)/Mol Silber



Emulsion Nr 7. 200 mg Cyaninfarbstoff (2)/Mol Silber
 400 mg Cyaninfarbstoff (11)/Mol Silber

