DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 271 187 A1

4(51) G 03 C 1/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 314 001 2 (22) 25.03.88 (44) 23.08.89

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, Puschkinplatz, Wolfen, 4440, DD
(72) Fischer, Gunther, Dr. Dipl.-Chem.; Wilschek, Sigrid, DD

(54) Verfahren zur Stabilisierung und Schleierverminderung bei fotografischen Silberhalogenidemulsionen

(55) Hochwertige Fotomaterialien, Silberhalogenid-Gelatine-Emulsionen, Stabilisierung, Schleierverminderung, unsymmetrische o- oder p-Nitrophenyldisulfide

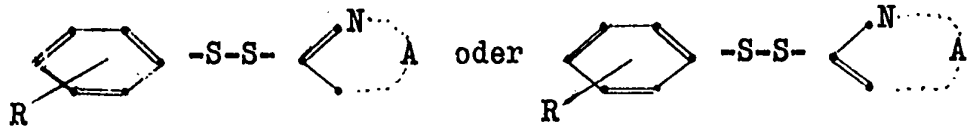
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung und Schleierverminderung bei fotografischen Silberhalogenidemulsionen und bezieht sich auf die Herstellung hochwertiger Fotomaterialien auf Basis von Silberhalogenid-Gelatine-Emulsionen. Ziel und Aufgabe der Erfindung bestehen darin, oben genannte Materialien zu stabilisieren und den Schleier zu vermindern, ohne daß gleichzeitig die Empfindlichkeit verringert wird. Das Wesen der Erfindung wird dadurch beschrieben, daß den Materialien unsymmetrische o- oder p-Nitrophenyldisulfide von (gegebenenfalls kondensierten und/oder substituierten) Azolen oder Azinen zugesetzt werden.

ISSN 0433-6461

6 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Stabilisierung und Schleierverminderung bei fotografischen Silberhalogenidemulsionen, **gekennzeichnet dadurch,** daß Verbindungen der allgemeinen Formeln I oder II



I II

in denen R: o-Nitro oder p-Nitro,
A: Atomgruppen zur Vervollständigung eines Azol- oder Azinrings, der auch aromatisch oder heterocyclisch kondensiert sein kann, wobei der Azol- oder Azinring und der gegebenenfalls ankondensierte Ring durch Alkyl (C_1–C_5), Aryl, Hydroxyl oder Halogen substituiert sein können,
bedeuten, verwendet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Verbindungen der Formeln I und II in Mengen zwischen 0,01 und 2, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,3 mmol pro mol Silberhalogenid verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Emulsion 5-Methyl-7-hydroxy-s-triazolo-[1.5-a]-pyrimidin zugesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung und Schleierverminderung bei fotografischen Materialien auf der Grundlage von Silberhalogenidemulsionen, die bei der Herstellung stabilisierende und schleiervermindernde Zusätze erhalten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

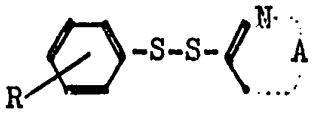
Bei der Entwicklung belichteter Silberhalogenid-Emulsionsschichten tritt neben dem Silberbild eine unerwünschte zusätzliche Schwärzung auf, die man als Schleier bezeichnet. Sie ist von der Emulsion und deren Zusätzen sowie von den Bedingungen der Lagerung und der Verarbeitung abhängig. In farbkupplerhaltigen Schichten entsteht analog ein Farbschleier.
Zur Schleierbekämpfung setzt man Stabilisatoren und Antischleiermittel ein, wodurch meist ein Empfindlichkeitsverlust eintritt. Eine Ausnahme bildet das 5-Methyl-7-hydroxy-s-triazolo-[1.5-a]-pyrimidin (im folgenden Triazolopyrimidin genannt), das bei guter Stabilisatorwirkung die Empfindlichkeit nicht verringert. Diese Substanz allein ist jedoch nicht gegen jede denkbare Schleierursache hinreichend wirksam.
Ferner sind mercaptosubstituierte Heterocyclen mit guter Antischleiermittelwirkung bekannt, z. B. 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol (vgl. G. Kraft, Z. wiss. Photogr. Photophys. Photochem. 31, 352 [1933]). Ihre ausgeprägte Tendenz zur Desensibilisierung tritt bei Kombination mit Triazolopyrimidin weniger stark hervor.
Außerdem läßt sich die fotografische Aktivität der Mercaptogruppe dadurch abschwächen, daß diese durch einen abspaltbaren Rest substituiert ist (z. B. DE-PS 1 173 336). Solche „maskierte" Antischleiermittel werden, falls sie hinreichend stabil sind, erst bei der Lagerung oder Verarbeitung des Fotomaterials gespalten und wirken meist weniger desensibilisierend als die Mercaptoverbindungen selbst.
Als eine „maskierte" Form des 1-Phenyl-5-mercaptotetrazols muß auch dessen Disulfid angesehen werden (z. B. DE-PS 849 652). Es konnte nämlich gezeigt werden, daß das Disulfid, insbesondere in Gegenwart von Silberionen oder Alkali, hydrolytisch zu 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol und 1-Phenyltetrazol-5-sulfinsäure disproportioniert (vgl. V. A. Pavlova, Usp. nauc. fot. 14, 191 [1970]).
Auch andere Disulfide wurden schon mehrfach für fotografische Zwecke beschrieben. In der Regel handelt es sich um symmetrische Disulfide der aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Reihe oder auch unsymmetrische Disulfide der aliphatischen oder aromatischen Reihe, mit denen fotografische Eigenschaften wie Empfindlichkeit, Klarheit, Körnigkeit oder Bildton günstig beeinflußt werden sollen (z. B. DE-PS 1 547 902, DD-PS 119 321). Keine dieser Verbindungen ist jedoch zur Schleiersenkung ohne gleichzeitigen Empfindlichkeitsabschlag geeignet.
Zur Verbesserung des Empfindlichkeit-Schleier-Verhältnisses in speziellen Materialien sind auch ganz allgemein Disulfide der Formel A-SS-B beschrieben worden, in denen A und B aliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein können. So wurden derartige Verbindungen für Materialien mit innenverschleierten Emulsionen verwendet, entweder allein (DE-PS 3 340 363) oder in Kombination mit bestimmten Mercapto-Heterocyclen (GB-PS 2 134 271). Ferner wurden solche Disulfide, die mindestens eine hydrophile Gruppe (Sulfo- oder Carboxylgruppe) tragen, für Lith-Materialien beschrieben (DE-PS 2 244 916). Eine allgemeine Anwendbarkeit für fotografische Emulsionen besitzen die genannten Verbindungen jedoch nicht.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, bei fotografischen Silberhalogenidmaterialien eine Stabilisierung und Schleierverminderung ohne Empfindlichkeitsverlust zu erreichen.

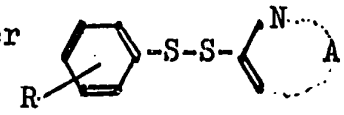
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Substanzen zu finden, die eine ausreichende Stabilisierung und Schleierverminderung bewirken, ohne daß dabei die Empfindlichkeit abnimmt. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur Stabilisierung und Schleierverminderung bei fotografischen Silberhalogenidemulsionen Verbindungen der allgemeinen Formel I oder II



I

oder



II

in denen R: o-Nitro oder p-Nitro,

A: Atomgruppen zur Vervollständigung eines Azol- oder Azinrings, der auch aromatisch oder heterocyclisch kondensiert sein kann, wobei der Azol- oder Azinring und der gegebenenfalls ankondensierte Ring durch Alkyl (C_1–C_6), Aryl, Hydroxyl oder Halogen substituiert sein können.

bedeuten, verwendet werden.

Ein besonderer Vorteil der Erfindung ist, daß die beanspruchten Verbindungen den Emulsionsschleier beträchtlich senken, aber — im Gegensatz zu zahlreichen bereits bekannten Antischleiermitteln — die Eigenempfindlichkeit der Emulsion nicht verringern. Es läßt sich deshalb bei gleicher Empfindlichkeit ein niedrigerer Schleier als mit bereits bekannten Verfahren erreichen.

Die Substanzen eignen sich zur Schleierverminderung bei beliebigen Emulsionen, die auf die übliche Weise durch Fällung, physikalische Reifung und chemische Sensibilisierung mittels Edelmetall-, Schwefel- oder reduzierenden Verbindungen hergestellt werden. Sie können einer Emulsion oder einer Hilfsschicht zugefügt werden, wobei der Zusatz zur Emulsion zu einem beliebigen Zeitpunkt der Emulsionsherstellung erfolgen kann, vorzugsweise aber nach der chemischen Reife oder vor dem Beguß.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die erfindungsgemäßen Substanzen gemeinsam mit anderen Stabilisatoren und Antischleiermitteln verwendet werden können. Besonders günstig ist ihr Einsatz als zusätzliches Antischleiermittel neben dem Grundstabilisator Triazolopyrimidin, weil dadurch ein günstigeres Verhältnis von Empfindlichkeit und Schleier erreicht wird als mit Triazolopyrimidin allein.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Emulsionen eingesetzt werden, die daneben chemische und spektrale Sensibilisatoren, Antioxidationsmittel, Entwicklungsbeschleuniger, Farbkuppler, Härtungsmittel, Netzmittel und andere fotochemische Zusätze enthalten. Die zugefügte Menge der erfindungsgemäß eingesetzten Substanzen kann zwischen 0,01 und 2, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,3 mmol pro mol Silberhalogenid liegen.

Die erfindungsgemäßen unsymmetrischen Disulfide können in Analogie zu bekannten Synthesemethoden durch Umsetzung von aromatischen Sulfenylchloriden mit heterocyclischen Mercaptoverbindungen dargestellt werden (vgl. Houben-Weyl; Methoden der organischen Chemie, Bd. 9 [1955], S. 73–74; A. Haas u. W. Hinsch, Chem. Ber. 105, 1768 [1972]); es wird die folgende allgemeine Synthesevorschrift benutzt:

10 mmol der gut getrockneten heterocyclischen Mercaptoverbindung werden in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran oder Dioxan unter Feuchtigkeitsausschluß gelöst oder suspendiert und innerhalb von 30 Minuten tropfenweise mit der Lösung von 2,1 g (11 mmol) des entspr. Nitrobenzensulfenylchlorids in 5–10 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Man rührt 5 Minuten bei Raumtemperatur, dekantiert vom Niederschlag ab (ein öliger Niederschlag wird im Kühlschrank kristallin) und wäscht den kristallinen Niederschlag mit dem benutzten Lösungsmittel aus. Nach Umkristallisieren aus Ethanol, wäßrigem Ethanol oder Aceton werden die gelben, gut kristallisierten Produkte in braunen Flaschen aufbewahrt.

Nach dieser Synthesevorschrift werden z. B. die folgenden Verbindungen dargestellt:

Verb. III:	(7-Hydroxy-5-methyl-s-triazolo-[1,5-a]-pyrimidin-2-yl)-o-nitrophenyl-disulfid
Verb. IV:	(5-Methyl-s-triazolo-[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-o-nitrophenyl-disulfid
Verb. V:	(1-Phenyl-tetrazol-5-yl)-o-nitrophenyl-disulfid
Verb. VI:	(5-Methyl-4-phenyl-s-triazol-3-yl)-o-nitrophenyl-disulfid, Hydrochlorid
Verb. VII:	(4-Ethyl-s-triazol-3-yl)-o-nitrophenyl-disulfid, Hemi-hydrochlorid
Verb. VIII:	(Benzimidazol-2-yl)-o-nitrophenyl-disulfid, Hydrochlorid
Verb. IX:	(4,5-Diphenyl-oxazol-2-yl)-o-nitrophenyl-disulfid
Verb. X:	(4-Phenyl-thiazol-2-yl)-o-nitrophenyl-disulfid
Verb. XI:	(Benzthiazol-2-yl)-o-nitrophenyl-disulfid
Verb. XII:	(1-Phenyl-tetrazol-5-yl)-p-nitrophenyl-disulfid

Alle Daten zur Synthese der Verbindungen III–XII finden sich in Tabelle 1.

Die Erfindung wird nachstehend an Beispielen näher erläutert, ohne daß sich der Anwendungsbereich der Erfindung auf die Beispiele beschränkt. In diesen haben die erfindungsgemäßen Zusätze die oben angegebene Bedeutung; außerdem wird zum Vergleich folgendes bereits bekanntes Antischleiermittel verwendet:

Verb. XIII: Bis-(1-phenyl-tetrazol-5-yl)-disulfid

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Eine hochempfindliche goldgereifte Gelatine-Silberbromidiodid-Siedeemulsion wird chemisch mit Polyethylenoxiden und spektral mit Cyaninfarbstoffen sensibilisiert und in 6 Teile geteilt. Jeder Teil wird pro mol Silberhalogenid mit 10 mmol Triazolopyrimidin und den anderen üblichen Zusätzen sowie — mit Ausnahme der als Typ benutzten Probe 1 — mit den in Tabelle 2 angegebenen Mengen der Verbindungen III, V, VI, IX und XI versetzt.

Der *p*H-Wert wird auf 7,0 eingestellt.

Nach dem Vergießen der Emulsionsproben auf einen Träger wird das erhaltene Material in Streifen geschnitten und entweder frisch oder nach Heizschranklagerung (10 Tage bei 50 °C und 30 % rel. Luftfeuchtigkeit) mittels Sensitometer hinter Tageslichtfilter und Stufenkeil (Faktor $\sqrt{2}$) belichtet und im Entwickler A 5 min bei 20 °C entwickelt.

Entwickler A:	Metol	1,5 g
	Na_2SO_3	18,0 g
	Hydrochinon	2,5 g
	K_2CO_3	18,0 g
	KBr	1,0 g
	mit H_2O auf	1 l aufgefüllt.

Nach der weiteren Verarbeitung (Fixierbad, Wässerung, Trocknung) werden die einzelnen Stufen ausgemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 mit dem Erfassen der relativen Empfindlichkeit bei Dichte 0,1 über dem Schleier sowie der Minimaldichte D_{min} angegeben.

Man erkennt, daß durch die beanspruchten Verbindungen außerordentlich niedrige Schleierwerte erreicht werden. Ein besonders günstiges Empfindlichkeits-Schleier-Verhalten bewirken die Verbindungen III, V und IX schon bei sehr geringen Konzentrationen von 0,03 bis 0,06 mmol pro mol Silberhalogenid.

Beispiel 2

Eine Gelatine-Silberchloridbromid-Emulsion, die mit Goldverbindungen chemisch sensibilisiert wurde, wird in 2 Teile geteilt und erhält als Zusätze pro mol Silberhalogenid nacheinander 1000 mg Triazolopyrimidin, 50 mg des Rotsensibilisators Rr 1953 (vgl. K. Venkataraman, „The Chemistry of Synthetic Dyes", New York 1952, Bd. 2, S. 1180), die in Tabelle 3 genannten Mengen der Verbindungen V und XIII sowie die anderen üblichen Zusätze und wird auf *p*H 7,0 eingestellt.

Nach dem Vergießen verfährt man in gleicher Weise, wie in Beispiel 1 angegeben, mit dem Unterschied, daß ein Stufenkeil mit dem Faktor $\sqrt[3]{2}$ verwendet und die relative Empfindlichkeit bei Dichte 1,0 über dem Schleier ausgemessen wird (Tabelle 3).

Im Vergleich zur Verbindung XIII wird mit dem Zusatz V bei wiederum sehr niedrigem Einsatz von nur 0,03 mmol pro mol Silberhalogenid der Schleier gesenkt und die Empfindlichkeit verbessert.

Beispiel 3

Eine Gelatine-Silberchloridbromid-Emulsion für Color-Positiv, die mit Goldverbindungen chemisch sensibilisiert wurde, wird in 2 Teile geteilt. Jeder Teil erhält als Zusätze pro mol Silberhalogenid nacheinander 1000 mg Triazolopyrimidin, 50 mg des Rotsensibilisators Rr 1953 (vgl. Beispiel 2), die in Tabelle 4 angegebenen Mengen der Verbindungen V und XIII, 120 g des Blaugrünkupplers 1-Hydroxy-2-naphthoesäure-(N-octadecyl-3.5-dicarboxyanilid) und die anderen üblichen Zusätze.

Nach dem Einstellen auf *p*H 7,0 werden die Emulsionsproben so auf einen Träger vergossen, daß der Silberauftrag 0,75 g/m² beträgt. Die hergestellten Filmmaterialien werden in Streifen geschnitten und entweder frisch oder nach Heizschranklagerung (10 Tage bei 50 °C und 30 % rel. Luftfeuchtigkeit) hinter Orange- und Graufilter sowie Stufenkeil (Faktor $\sqrt[3]{4}$) belichtet und teils in dem Entwickler B (15 min bei 26 °C), teils in dem Hochtemperatur-Entwickler C (3 bzw. 5 min bei 35 °C) entwickelt.

Entwickler B:	Kalkschutzmittel	3 g
	Hydroxylaminsulfat	1,2 g
	Diethyl-p-phenylendiaminsulfat	2,75 g
	K_2CO_3	75 g
	Na_2SO_3	2 g
	KBr	2 g
	mit H_2O auf 1 l aufgefüllt.	
Entwickler C:	Ethylendiamin-tetraessigsäure-di-Na-Salz	1 g
	Na_2SO_3	4,35 g
	2-Amino-5-diethylaminotoluen-hydrochlorid	2,95 g
	Na_2CO_3	17,1 g
	KBr	2 g
	mit H_2O auf 1 l aufgefüllt.	

Nach der weiteren Verarbeitung (Stoppbad, Bleichbad, Fixierbad, Wässerung) werden die Streifen ausgemessen; die Ergebnisse (relative Empfindlichkeit bei Dichte 1,0 über dem Schleier und Minimaldichte) sind in Tabelle 4 angegeben. Mit der beanspruchten Verbindung V wird gegenüber dem bereits bekannten Antischleiermittel XIII der Schleier deutlich gesenkt; es tritt kein Empfindlichkeitsverlust auf.

Beispiel 4

Für ein fotografisches Mehrschichtmaterial für Color-Negativ werden auf einen Cellulosetriacetatfilmträger folgende Schichten aufgetragen:

Mehrschichtmaterial 1 (Vergleichsmaterial-Typ)

1. Schicht: Als Lichthofschutzschicht dient eine 3-µm-Gelatineschicht, die 300 mg/m² kolloidales Silber enthält.

2. Schicht: Eine rotempfindliche goldgereifte unempfindliche Silberbromidiodid-Kochemulsion mit einem Silbergehalt von etwa 100 g pro kg Emulsion, einem Iodidgehalt von 5 Mol-% und einem mittleren Korndurchmesser von 0,27 µm erhält die üblichen Zusätze. Als Kuppler wird 1-Hydroxy-2-naphthoesäure-[γ-(di-t-amylphenoxy)-butyl]-amid eingesetzt, der mit Masken- und DIR-Kuppler abgemischt ist.

3. Schicht: Eine rotempfindliche goldgereifte hochempfindliche Silberbromid-Ammoniakemulsion mit einem Silbergehalt von 70 g pro kg Emulsion, einem Iodidgehalt von 2,7 Mol-% und einem mittleren Korndurchmesser von 1,1 µm erhält die üblichen Zusätze sowie pro mol Silber 0,62 mol Blaugrünkuppler 1-Hydroxy-2-napthoesäure-[γ-(2,4-di-t-amylphenoxy)-butyl]-amid.

4. Schicht: Eine grünsensibilisierte unempfindliche Emulsion, wie in der 2. Schicht eingesetzt, wird mit den üblichen Begießzusätzen versehen. Als Kuppler wird ein mit DIR- und Maskenkuppler abgemischtes 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-[3-(2.4-di-t-amylphenoxy-acetamido)-benzamido]-pyrazolon-(5) eingesetzt.

5. Schicht: Eine grüdempfindliche Emulsion, wie in der 3. Schicht verwendet, erhält als Kuppler 1-(2,4,6-Trichlorphenyl)-3-[3-(2.4-di-t-amylphenoxy-acetamido)-benzamido]-pyrazolon-(5) und Maskenkuppler in einem Mischungsverhältnis von 6:1 sowie die gebräuchlichen Zusätze.

6. Schicht: Eine mit einem bekannten Cyanin blausensibilisierte Schicht enthält die dem Unterguß entsprechenden Emulsionen im Verhältnis 1:1,71 (unempfindlich:hochempfindlich). Zum Einsatz kommen die Kuppler 3-(2.4-Di-t-amylphenoxyacetylamino)-benzoyl-essigsäure-(2-methoxy-anilid) (1 Teil) und 2-Pivaloyl-2-(p-carboxyphenoxy)essigsäure-{3-[γ-(2.4-di-t-amylphenoxy)-butyrylamido]-6-chloranilid} (3 Teile).

7. Schicht: gelatinehaltige Härtungsüberzugsschicht

Mehrschichtmaterial 2

Das Material entspricht dem Mehrschichtmaterial 1, enthält jedoch zusätzlich als 8. Schicht eine gelatinehaltige Überzugsschicht, der 80 mg/m² von Verbindung V zugesetzt werden.

Die in Streifen geschnittenen Mehrschichtmaterialien werden entweder frisch oder nach Heizschranklagerung (7 Tage bei 50 °C und 30 % rel. Luftfeuchtigkeit) mit Kunstlicht (3040 K) 0,037 s hinter einem Stufenkeil (Faktor 2) mit 10250 lx belichtet und im Entwickler D 3 min 15 s bei 38 °C entwickelt.

Entwickler D:	Kalkschutzmittel	2 g
	Na_2SO_3	3,8 g
	KBr	1,8 g
	K_2CO_3	30 g
	Hydroxylaminsulfat	2 g
	Sulfat des 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-(β-hydroxyethyl)-anilins	4,8 g
	mit H_2O auf 1 l aufgefüllt.	

Die nach der weiteren Verarbeitung (Bleichbad, Fixierbad, Stabilisierungsbad, Wässerung) erhaltenen Prüfstreifen werden an einem Densitometer mit Status-M-Filter ausgemessen.

Tabelle 5 enthält die Werte für die Minimaldichte und die relative Empfindlichkeit bei Dichte 0,1 über dem Schleier. (Alle Relativwerte beziehen sich auf die Frischwerte des Typmaterials.)

Durch den erfindungsgemäßen Zusatz V wird die Minimaldichte der rotempfindlichen Schicht erniedrigt, ohne die Empfindlichkeit zu beeinträchtigen.

Bemerkenswert ist die gute Heizschrankstabilität.

Tabelle 1

Verb.	Summenformel	Molmasse	F. (°C)	Ausbeute (% d. Th.)	Elementaranalyse (berechnet/gefunden)				
					C	H	Cl	N	S
III	$C_{12}H_9N_5O_3S_2$	335,37	262 (Z.)	93	42,98	2,71	—	20,88	19,12
					42,97	2,55		19,94	18,13
IV	$C_{12}H_9N_5O_2S_2$	319,37	167–68	66	45,13	2,84	—	21,93	20,08
					45,71	3,15		22,82	20,30
V	$C_{13}H_9N_5O_2S_2$	331,38	163–65	86	47,12	2,74	—	21,14	19,35
					47,33	2,90		21,46	18,33
VI	$C_{15}H_{12}N_4O_2S_2 \cdot HCl$	380,90	183–85	95	47,30	3,44	9,31	14,71	16,84
					47,33	3,51	9,31	15,06	16,36
VII	$C_{10}H_{10}N_4O_2S_2 \cdot ½HCl$	300,57	175–77	95	39,96	3,52	5,90		
					39,58	3,25	6,59		
VIII	$C_{13}H_9N_3O_2S_2 \cdot HCl$	339,83	>300	95	45,95	2,97	10,43	12,37	18,87
					45,98	3,23	9,51	11,76	18,12
IX	$C_{21}H_{14}N_2O_3S_2$	406,49	73–76	98	62,05	3,47	—	6,89	15,79
					60,51	3,46		6,82	15,34

Verb.	Summenformel	Molmasse	F. (°C)	Ausbeute (% d. Th.)	Elementaranalyse (berechnet/gefunden)				
					C	H	Cl	N	S
X	$C_{16}H_{10}N_2O_2S_3$	346,46	108–10	84	52,00 52,47	2,91 3,50	—	8,09 8,15	27,77 26,85
XI	$C_{13}H_8N_2O_2S_3$	320,42	100–01	94	48,73 48,66	2,52 2,76	—	8,74 8,75	
XII	$C_{13}H_9N_5O_2S_2$	331,38	120–23	99	47,12 48,04	2,74 3,59	—	21,14 20,83	19,35 18,45

Tabelle 2

Probe	Zusatz (mmol/mol AgHal)		frisch		nach 10 Tagen bei 50 °C	
			rel. $E_{0,1}$ [%]	D_{min}	rel. $E_{0,1}$ [%]	D_{min}
1	—	(Typ)	100	0,20	100	0,24
2	III	(0,06)	125	0,10	100	0,10
3	V	(0,03)	100	0,08	100	0,10
4	VI	(0,15)	80	0,12	71	0,14
5	IX	(0,06)	100	0,13	80	0,14
6	XI	(0,3)	80	0,12	71	0,14

Tabelle 3

Probe	Zusatz (mmol/mol AgHal)		frisch		nach 10 Tagen bei 50 °C	
			rel. $E_{1,0}$ [%]	D_{min}	rel. $E_{1,0}$ [%]	D_{min}
1	V	(0,03)	178	0,06	158	0,06
2	XIII	(0,375)	100	0,09	100	0,08

Tabelle 4

Probe	Zusatz (mmol/mol AgHal)		Entwickler B (15' 26 °C)				Entwickler C			
			frisch		nach 10 Tagen bei 50 °C		3' 35 °C		5' 35 °C	
			rel. $E_{1,0}$ [%]	D_{min}	rel. $E_{1,0}$ [%]	D_{min}	rel. $E_{1,0}$ [%]	D_{min}	rel. $E_{1,0}$ [%]	D_{min}
1	V	(0,15)	100	0,20	112	0,23	100	0,10	100	0,18
2	XIII	(0,3)	100	0,28	100	0,31	100	0,13	100	0,24

Tabelle 5

	Zusatz (mg/m²)		frisch		nach 7 Tagen bei 50 °C	
			rel. $E_{0,1}$ [%]	D_{min}	rel. $E_{0,1}$ [%]	D_{min}
Mehrschichtenmaterial 1	— (Typ)	b	100	0,65	100	0,70
		g	100	0,43	100	0,45
		r	100	0,22	100	0,27
Mehrschichtenmaterial 2	V (80)	b	100	0,66	100	0,69
		g	100	0,42	100	0,46
		r	100	0,16	100	0,19