

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 127722

Int. Cl. G 03 c 1/28 Kl. 57b-1/28

Patentsøknad nr. 167.223 Inngitt 10.3.1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 6.8.1973

Prioritet begjært fra: 11.3.-66, 17.1.1967 USA,
nr. 533400, 609778

EASTMAN KODAK COMPANY,
343 State Street, Rochester, N.Y., USA.

Oppfinner: Bernard David Illingsworth,
65 Edgewater Lane, Rochester,
N.Y., USA.

Fullmektig: Mag. scient. Per Aubert.

Direkte-positive fotografiske emulsjoner samt
fremgangsmåte til fremstilling derav.

Foreliggende oppfinnelse vedrører direkte-positive fotografiske emulsjoner, og en fremgangsmåte til fremstilling av slike emulsjoner.

Selv om man har benyttet sølvhalogenidkorn med regulær, dvs. regelmessig form eller struktur, i negativemulsjoner, har de ikke oppvist noen betydelig økning i fotografisk hastighet sammenlignet med negativ-emulsjoner som består av irregulære, dvs. uregelmessige korn. Det var derfor uventet å finne at slike direkte-positive fotografiske emulsjoner bestående av regulære korn ville oppvise en sterk hastighetsøkning, som i det følgende beskrevet.

127722

Tysk patent nr. 1 169 290 beskriver fremstilling av fotografiske sølvhalogenidemulsjoner med indre latent bilde (negativt) og med en snever kornstørrelsesfordeling. Kornene kan ha en lagdelt struktur slik som et belegg av et sølvhalogenid over en kjerne av et annet sølvhalogenid eller man kan ha et belegg av samme sølvhalogenid over en sølvhalogenidkjerne for å endre kornets geometriske struktur. I patentets eksempel 2 fremstilles en emulsjon som er sløret med hydrazin hvilket gir et reversert bilde. Denne emulsjon er en solariserende emulsjon og krever ikke en elektronakseptor for å kunne virke.

Britisk patent nr. 723 019 beskriver fremstilling av fotografiske direkte-positive sølvhalogenidemulsjoner hvor emulsjonene sløres med både en forbindelse av et metall som er mer elektropositiv enn sølv og et reduksjonsmiddel. Den vanlige tilsetning til emulsjonen av et desensitiveringsmiddel (eller elektronakseptor) er også beskrevet.

De emulsjoner som fremstilles i de to ovennevnte patenter har langsom fotografisk hastighet og oppfyller ikke det som man lenge har ønsket innen fotografien for direkte-positive materialer, nemlig at disse skal være like hurtige som konvensjonelle negative materialer som for tiden er tilgjengelige.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer slike ønskede materialer, nemlig direkte-positive emulsjoner som sammenlignet med de tidligere kjente har en meget større hastighet.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt en direkte-positiv fotografisk emulsjon som omfatter slørede sølvhalogenidkorn og som krever en elektronakseptor for å kunne virke, og denne emulsjon er kjennetegnet ved at enten minst 80 vektprosent og/eller minst 80% av antall sølvhalogenidkorn er regulære og er dannet ved isotropisk vekst.

Det er ifølge oppfinnelsen videre tilveiebragt en fremgangsmåte til fremstilling av en slik emulsjon hvor sølvhalogenidkorn dannes, sløres og deretter tilsettes en elektronakseptor, og denne fremgangsmåte er kjennetegnet ved at en vandig oppløsning av et vannoppløselig sølvsalt og en vandig oppløsning av et vannoppløselig halogenid samtidig tilsettes til en hurtig omrørt vandig oppløsning av et sølvhalogenid-peptiseringsmiddel ved en temperatur i området 30 - 90°C, ved en pH på under 4 og ved en pAg i området 7.1 - 9.2.

Sølvhalogenidkorn med en regulær krystallform, i motsetning til en irregulær krystallform, er også beskrevet i kapitel 2 i "The theory of the Photographic Process", Mees and James, tredje utgave 1966, utgitt av MacMillan Co. Den direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjon inneholdende regulære korn ifølge oppfinnelsen gir en betraktelig økning i den fotografiske hastighet eller følsomhet sammenlignet med direktepositive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner hvor sølvhalogenidkornene ikke har en regulær krystallform. Med betegnelsen "regulære" korn som benyttet i foreliggende beskrivelse, menes at kornene er uten feil i tvillingplan-molekylstablingen eller -molekylarrangementet.

Foreliggende oppfinnelses direkte-positive fotografiske emulsjoner inneholdende slørede regulære korn består av sølvhalogenidkorn som har nevnte regulære form. Disse emulsjoner kan inneholde en del slørede sølvhalogenidkorn som ikke er regulære, og disse vil være enten mindre eller større enn den midlere kornstørrelse. Når det imidlertid finnes slike korn, skal de ikke utgjøre over ca. 20 vektprosent av de korn som er mindre enn midlere partikkelstørrelse, og/eller over ca. 20% i antall av korn som er større enn den midlere partikkelstørrelse. Foretrukne direkte-positive emulsjoner ifølge oppfinnelsen består av slørede sølvhalogenidkorn hvorav minst 90 eller 95 vektprosent er regulære. Sølvhalogenidemulsjoner hvorav størstedelen av kornene er regulære er kjent. Som omhandlet i et arbeid med tittel "Fundamental Aspects of Growth and Shape of Photographic Silver Halide Crystals", utgitt i fortsettelseshefter fra 5. Internationale konferanse om kjerne-fotografering holdt i Cern, Geneve 15-18. sept. 1965, redaksjon E. Dahl-Jensen, får man regulære sølvhalogenidkorn eller -krystaller ved isotropisk vekst som skjer samtidig og jevnt på alle krystallflater. Slike krystaller utvikler 1,0,0 eller 1,1,1-flatene og er uten feil i tvillingplan-molekylarrangementet, nemlig tvillingplan som 1,1,1-tvillingplanene. Et 1,1,1-tvillingplan er en stabling-feil som oppstår når en sølvhalogenidkrystall vokser på en slik måte at det blir en forandring i den tidligere stablemåte for 1,1,1-plan under krystallveksten.

Fotografiske sølvhalogenidemulsjoner bestående av sølvhalogenidkorn med regulær form og struktur kan fremstilles ved å regulere reaksjonsbetingelsene under krystallveksten. Avhengig av disse betingelser vil det regulære sølvhalogenidkorn karakteri-

127722

seres ved en viss krystallstruktur, f.eks. kubisk, kubisk-oktaedrisk og/eller oktaedrisk, og vil oppvise visse plan, f.eks. 1,0,0 eller 1,1,1-planene, som krystallflater. Det er f.eks. vist i en artikkel med tittel "Precipitation of Twinned AgBr Crystals" av Berry og Skillman, Photographic Science and Engineering, bind 6, nr. 3, mai-juni 1962, at man ved å forandre pAg kan frembringe en dobbeltutfelling av sølvhalogenid på en slik måte at man får regulære kuber eller oktaedere. I en dobbeltutfelling, fremstilles sølvhalogenidkornene ved samtidig å behandle en vandig oppløsning av et vannoppløselig salt, f.eks. sølvnitrat og et vannoppløselig halogenid, f.eks. et alkalimetallhalogenid som kaliumbromid, i en hurtig omrørt vandig oppløsning av et sølvhalogenidpeptiseringsmiddel, fortrinnsvis gelatin, et gelatinderivat eller en annen type proteinpeptisator. For å fremstille i det vesentlige regulære korn, unngår man stort overskudd av halogenid-ion. Som tidligere anført er betingelsene under fremstilling av sølvhalogenidkornene avhengige av hverandre, og en forandring i en variabel som f.eks. pAg eller pH mens de andre betingelser holdes konstant, kan forandre sølvhalogenidkrystallstrukturen som vist, f.eks. i nedenstående eksempel 1. Imidlertid ligger temperaturen vanligvis mellom 30 og 90°C og pH ligger opp til ca. 9.8.

I tillegg til de tidligere artikler, er en egnet metode for fremstilling av fotografiske sølvhalogenidemulsjoner med den ønskede regulære form også omtalt i en artikkel med tittelen "Ia: Properties of Photographic Emulsion Grains" av Klein og Moisar, i The Journal of Photographic Science, bind 12, 1964, sidene 242-251.

En klasse fotografiske sølvhalogenidemulsjoner som benyttes og foretrekkes består av sølvhalogenidkorn hvor 1,0,0-flatene forekommer oftest. Slike sølvhalogenidkorn omtales i det følgende som "kubisk regulære" korn. Disse kubisk regulære korn kan fremstilles ved å utføre nevnte dobbelte utfelling slik at pAg holdes på mellom 7.1 og 9.2. pAg kan forandres for fremstilling av spesielle sølvhalogenidkorn. F.eks. fremstilles sølvbromider vanligvis ved pAg på mellom 8.6 og 9.2, sølvklorbromider ved ca. 7.9 og sølvklorider ved ca. 7.1. pH holdes på ca. 4 eller mindre under fremstillingen med svovelsyre eller en lignende syre. Man unngår store overskudd av halogenidion i forhold til sølvion i

oppløsningen.

De regulære sølvhalogenidkorn i direkte-positive fotografiske emulsjoner ifølge oppfinnelsen er sløret. Sløring kan skje ved kjemisk eller fysikalsk behandling av de fotografiske sølvhalogenider ved metoder som er beskrevet i tidligere kjente artikler. Sløringen kan utføres ved for-skjellige teknikker, som f.eks. kjemisk sensitivering overfor sløring, og spesielt gode resultater oppnås med metoder beskrevet av Antoine Hautot and Henri Saubenier i Science et Industries Photographiques, bind XXVIII, januar 1957, sidene 57-65. Sølvhalogenidkornene kan sløres med lys av høy intensitet, reduksjonssløres med et reduksjonsmiddel som f.eks. tiourea-dioksyd eller tinn-(II)-klorid eller sløret med gull- eller edelmetall-forbindelser. Kombinasjoner av reduksjonssløringsmidler og gullforbindelser eller forbindelser av et annet metall som er mer elektropositivt enn sølv, f.eks. rhodium, platina eller iridium, kan benyttes for sløring av sølvhalogenidkornene. De slørede sølvhalogenidkorn i direkte-positive fotografiske emulsjoner i henhold til oppfinnelsen gir en tetthet på minst 0.5, når de fremkalles uten eksponering i 5 minutter ved 20°C i en "Kodak DK-50-" fremkaller, når en direkte-positiv emulsjon inneholdende slike korn belegges på et underlag i en mengde på mellom 5.4 og 54 mg sølv pr. dm^2 underlag.

De direkte-positive fotografiske emulsjoner ifølge oppfinnelsen kan omfatte kubiske regulære, kubisk oktaedrisk-regulære 0g/eller oktaedriske regulære sølvhalogenidkorn, som er sløret med en kombinasjon av et reduksjonssløringsmiddel og et gullsløringsmiddel. Når man benytter en lav konsentrasjon av gull og reduksjonsmiddel i en slik kombinasjon, karakteriseres de slørede sølvhalogenidkorn ved et hurtig tap av sløring ved kjemisk blekning, som beskrevet i det følgende. Man vet at en ekvivalentvekt reduksjonsmiddel reduserer en ekvivalentvekt sølvhalogenid til sølv. For fremstilling av de slørede sølvhalogenidkorn som karakteriseres ved et hurtig tap av sløring ved bleking benyttes meget mindre enn en ekvivalentvekt reduksjonssløringsmiddel. Man bruker således mindre enn 0.06, fortrinnsvis 0.001 - 0.06 milliekvivalenter reduksjonssløringsmiddel pr. mol. sølvhalogenid ved sløring av sølvhalogenidkornene. Høyere konsentrasjoner av reduksjonssløringsmiddel kan resultere i et vesentlig tap i fotografisk hastighet.

127722

Et foretrukket reduksjons-sløringsmiddel er tiourea-dioksyd som benyttes i en konsentrasjon på mellom 0.001 og 0.06 milliekvivalenter pr. mol sølvhalogenid. Uttrykt på annen måte, og idet man setter at 1 mol tiourea-dioksyd inneholder 2 ekvivalenter, er konsentrasjonen av tioureadioksyd på mellom 0.05 og 3, fortrinnsvis 0.1 til 2 milligram pr. mol sølvhalogenid, eller 0.0005 til 0.03 millimol pr. mol sølvhalogenid. Tinn-II-klorid er et annet egnet reduksjons-sløringsmiddel og kan benyttes i konsentrasjoner på mellom 0.0005 og 0.03 milliekvivalenter pr. mol sølvhalogenid eller, sagt på en annen måte, idet man setter at 1 mol tinn-II-klorid inneholder 2 ekvivalenter, konsentrasjoner på mellom 0.05 og 3 mg tinn-II-klorid pr. mol sølvhalogenid. Når man benytter høyere konsentrasjoner av reduksjons-sløringsmiddel, f.eks. tiourea-dioksyd eller tinn-II-klorid, resulterer dette i en drastisk reduksjon av den fotografiske hastighet. Eksempler på egnede reduksjons-sløringsmidler som kan benyttes er hydrazin, fosfoniumsalter som tetrahydroksymetylfosfoniumklorid, tioureadioksyd, reduksjonsmidler som f.eks. toverdige tinnsalter, f.eks. tinn-II-klorid, polyaminer som dietylentriamin og spermin samt bis(β -aminoetyl)-sulfid og dets vannoppløselige salter.

Man benytter et gullsløringsmiddel kombinert med en liten konsentrasjon av reduksjons-sløringsmiddel for å fremstille de slørede sølvhalogenidkorn som beskrives. Gullsløringsmidlene som brukes kan være hvilke som helst gullsalter som er egnet for sløring, som f.eks. gullsalter som beskrevet i britisk patent nr. 570.393 og U.S. patent nr. 2.642.361. Spesielle eksempler på gullsløringsmidler er kaliumklorauritt, kaliumauritio-cyanat, kaliumkloraurat, gulltriklorid og 2-aurosulfobenzotioazolmetoklorid. Konsentrasjonen av gullsløringsmiddel som benyttes i henhold til oppfinnelsen kan varieres, men ligger vanligvis på mellom 0.001 og 0.01 millimol pr. mol sølvhalogenid. Kaliumkloraurat foretrekkes som gullsløringsmiddel og brukes vanligvis i konsentrasjoner på mindre enn 5 mg/mol sølvhalogenid, fortrinnsvis i konsentrasjoner på mellom 0.5 og 4 mg/mol sølvhalogenid. Sølvhalogenidkornene sløres fortrinnsvis ved først å benytte reduksjons-sløringsmidlet og deretter gullsløringsmidlet. Imidlertid kan man benytte den omvendte rekkefølge, eller reduksjons- og gullsløringsmidlene kan brukes samtidig. Sølvhalogenidkornene kan sløres før belegning på et filmunderlag eller de kan påføres underlaget før

127722

sløringen. Reaksjonsbetingelsene under sløring av sølvhalogenidkornene kan varieres ganske sterkt, selv om pH vanligvis ligger på mellom 5 og 7. pAg ligger vanligvis på mellom 7 og 9, og temperaturen på mellom 40 og 100°C, oftest 50 - 70°C. Under sløringen kan sølvhalogenidkornene suspenderes i et egnet bæremiddel, som f.eks. gelatin, som vanligvis benyttes i konsentrasjoner på mellom 50 og 200 g/mol sølvhalogenid.

Som angitt kan sølvhalogenidkornene sløres med en kombinasjon av et reduksjonssløringsmiddel og et gullsløringsmiddel i lav konsentrasjon. Konsentrasjonen av hver av disse stoffer er så stor at, i fravær av den andre, vil sølvhalogenidkornene etter fremstilling i en vanlig fremkaller i det vesentlige ikke gi slør.

Som tidligere angitt får man den mest ønskelige fotografiske hastighet ved direkte-positive fotografiske emulsjoner som består av regulære sølvhalogenidkorn som er sløret ved en kombinasjon av et reduksjons-sløringsmiddel og et gullsløringsmiddel i lav konsentrasjon. Slike sølvhalogenidkorn karakteriseres ved et raskt tap av sløring ved kjemisk bleking. Disse korn vil miste i det minste 25% og vanligvis over 40% av sløret når de blekes i 10 min. ved 20°C i kaliumcyanid-blekebad som beskrevet i det følgende eksempel 3. Dette sløringstap kan illustreres ved å påføre regulære sølvhalogenidkorn som en fotografisk sølvhalogenidemulsjon på et bærelag til en maksimum tetthet på minst 1.0 når sjiktet fremkalles i 6 min. ved 20°C i en "Kodak DK-50"-fremkaller, og sammenligne tettheten for dette sjikt med et identisk sjikt som fremkalles i 6 min. ved 20°C i en "Kodak-DK-50"-fremkaller etter å ha vært bleket i 10 min. ved 20°C i kaliumcyanid-blekebadet. Den maksimale tetthet for det ublekede sjikt vil være minst 30% større, vanligvis over 60% større, enn den maksimale tetthet for det blekede sjikt. "Kodak DK-50"-fremkaller er beskrevet i "Handbook of Chemistry and Physics", 30. utgave 1947, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, side 2558, og har følgende sammensetning:

vann, ca. 52°C	500 cm ³
N-metyl-p-aminofenolsulfat	2.5 g
natriumsulfitt, tørr	30.0 g
hydrochinon	2.5 g
natriummetaborat	10.0 g
kaliumbromid	0.5 g
vann opp til	1.0 liter.

127722

De direkte-positive fotografiske emulsjoner ifølge oppfinnelsen kan bestå av ikke bare regulære sølvhalogenidkorn, men også en forbindelse som opptar elektroner. Forbindelser av denne type omfatter de kjente desensitivatorer. Elektronakseptorer eller elektronopptagere som gir spesielt gode resultater kan karakteriseres ved deres polarografiske halvbølgepotensial, dvs. deres oksydasjonsreduksjons-potensialer, bestemt ved polarografi.

Katodiske målinger kan gjøres med en 1×10^{-4} molar oppløsning av elektronakseptoren i et oppløsningsmiddel, f.eks. 0.05 molar litiumklorid i metanol, med en dryppende kvikksølvelektrode, hvor man betegner det polarografiske halvbølgepotensial for den mest positive katodiske bølge med E_c . Anodiske målinger kan gjøres med 1×10^{-4} molare vandige oppløsninger, f.eks. 0.05 mol natriumacetat i metanol eller 0.005 mol natriumacetat i eddiksyre, med en elektrode i form av en karbonpasta av pyrolyttisk grafitt, hvor man betegner det voltmetriske halvbølgepotensial for den mest negative anodiske verdi med E_a . Ved alle målinger kan referanseelektroden være en vandig sølv-sølvklorid (mettet kaliumklorid)-elektrode ved 20°C . Elektrokjemiske målinger av denne type er kjent på området og er beskrevet i New Instrumental Methods in Electrochemistry, av Delahay, Interscience Publishers, New York, N.Y. 1954, Polarography, av Kolthoff og Lingane, 2. utgave, Interscience Publishers, New York, N.Y. 1952, Analytical Chemistry, 36, 2426 (1964) av Elving, og Analytical Chemistry 30, 1576 (1958) av Adams. Forbindelser som kan benyttes som elektronakseptorer for utførelse av oppfinnelsen omfatter organiske forbindelser med et anodisk polarografisk halvbølgepotensial (E_a) og et katodisk polarografisk potensial (E_c) som når de legges sammen gir en positiv sum.

Slike forbindelser vil også med fordel spektralsensitivere fotografiske sølvhalogenidemulsjoner overfor stråling med en bølgelengde på minst 480 m μ og vanligvis mellom 480 og 800 m μ . Fortrinnsvis gir forbindelsene spektralsensitivisering på en slik måte at forholdet mellom relativ hastighet for minusblått og relativ hastighet for blått er større enn 7, fortrinnsvis større enn 10, når forbindelsene eksponeres med en wolframlyskilde gjennom et Wratten Nr. 16 og Nr. 35 pluss 38A filter, respektivt, og kan kalles "spektralsensitiverende elektronakseptorer".

En spesielt egnet klasse elektronakseptorer som kan

127722

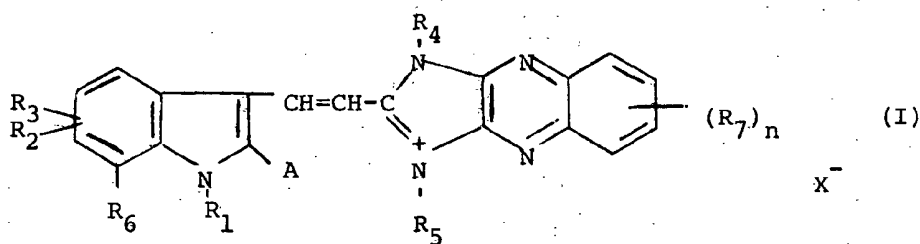
benyttes i de direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner ifølge oppfinnelsen er cyanin-fargestoffer, spesielt imidazochinoktalin-fargestoffer. Man oppnår meget gode resultater med cyaninfargestoffer som inneholder en indolkjerne som er substituert aromatisk i 2-stilling. Slike fargestoffer omfatter også med fordel en desensitiverende kjerne i tillegg til indolkjernen. En desensitiverende kjerne er en kjerne som, når den omdannes til et symmetrisk karbocyanin-fargestoff og settes til en sølvklorbromidemulsjon inneholdende 40 mol-% klor og 60 mol-% brom, i en konsentrasjon på mellom 0.01 og 0.2 g fargestoff pr. mol sølv, ved elektronopptagning forårsaker minst 80% hastighetstap overfor bestråling med blått, fortrinnsvis over 90 - 95% tap i hastighet overfor blått.

En egnet klasse spektralsensitiverende elektronakseptorer som er egnet for oppfinnelsen har følgende generelle formel:



hvor L betegner en metinkjede inneholdende fra 2 - 3 karbonatomer, A betegner en indolkjerne som er aromatisk substituert i 2-stilling, hvor indolkjernen er bundet til metinkjeden gjennom karbonatomet i 3-stilling i indolkjernen, og B betegner en organisk heterocyklisk kjerne som, når L betegner en metinkjede på 2 karbonatomer, en desensitiverende kjerne, under dannelse av et usymmetrisk dimetincyanin-fargestoff, og når L betegner en metinkjede på 3 karbonatomer, betegner det en 2-substituert indolkjerne bundet til metinkjeden gjennom indolkjernens karbonatom i 3-stilling. En spesielt egnet desensitiverende kjerne, når L betegner en metinkjede på 2 karbonatomer, er en imidazo [4.5-b] - chinoksalinkjerne bundet gjennom 2-karbonatomer til metinkjeden.

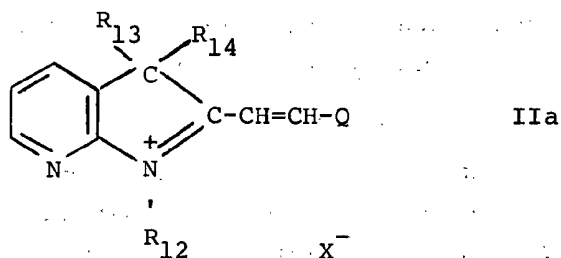
En annen gruppe spektralsensitiverende elektronakseptorer som kan benyttes har følgende generelle formel:



127722

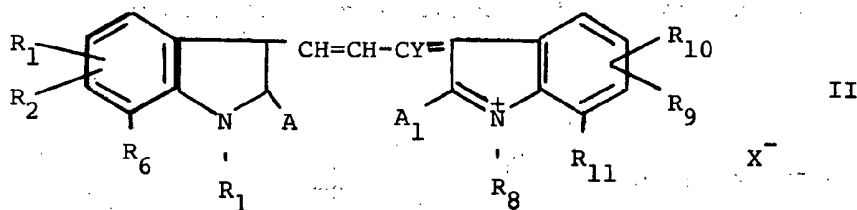
hvor A betegner en eventuelt substituert aromatisk gruppe eller en heterocyklisk aromatisk gruppe, R_2 og R_3 begge betegner et hydrogen eller halogenatom, eller en alkyl- eller alkoksygruppe, eller R_2 og R_3 sammen betegner de atomer som er nødvendige for å fullende en benzenring, R_1 betegner et alkylradikal som kan være substituert f.eks. med en sulfo-sulfat- eller karboksylgruppe, R_4 og R_5 begge betegner et alkylradikal som kan være substituert, et alkanyl-, alkynyl-, aryl-, aralkyl- eller cykloalkylradikal, R_6 har samme betydning som R_2 eller, sammen med R_1 , betegner en alkylengruppe, R_7 betegner halogen, -CN eller $-\text{NO}_2$, n betegner 0 - 3 og X representerer et anion.

En lignende klasse meget velegnede spektralsensitiviserende elektronakseptorer har følgende formel:



hvor R_{12} , R_{13} og R_{14} hver betegner en alkyl- eller arylgruppe, X betegner et anion og Q betegner enten (1) $-\text{CH}=\text{Q}_1$, hvor Q betegner de atomer som er nødvendige for å fullende en desensitiverende kjerne under dannelsen av et trimetincyaninfargestoff, eller (2) de atomer som er nødvendige for å fullende en desensitiverende kjerne under dannelsen av et dimetincyaninfargestoff.

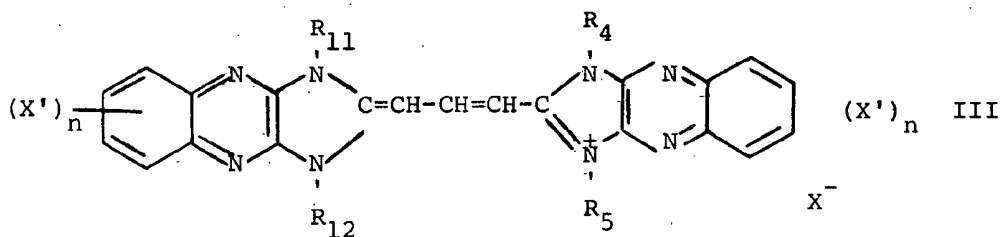
En annen egnet gruppe spektralsensitiviserende elektronakseptorer har følgende generelle formel:



127722

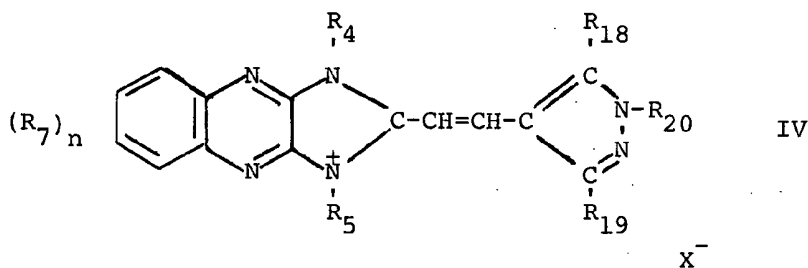
hvor X , A , R_1 , R_2 , R_3 og R_6 har ovenstående betydninger, A_1 , R_8 , R_9 , R_{10} og R_{11} har samme betegnelser som A , R_1 , R_2 , R_3 og R_6 og Y betegner et hydrogenatom, en aryl, alkyl, alkoksy, substituert fenyl eller heterocyklisk aromatisk gruppe. Fargestoffer av denne type kan fremstilles ifølge metoder beskrevet i britisk patent nr. 825.965.

Symmetriske imidazo- $\left[4.5-b\right]$ chinoksalin-trimetin-cyaninfargestoffer, hvor hver kjerne er forbundet gjennom kjernens karbonatom i 2-stilling til metinkjeden, er egnede elektronakseptorer for utførelse av oppfinnelsen. Typiske slike fargestoffer har følgende generelle formel:



hvor X , R_4 og R_5 har samme betydninger som ovenfor, R_{11} og R_{12} har samme betydning som R_4 og R_5 , alle X' betegner halogen og n betegner 0 - 3. Fargestoffer av denne type kan fremstilles ifølge fremgangsmåter fra belgisk patent nr. 660.253.

Ennå en gruppe elektronakseptorer har følgende generelle formel:

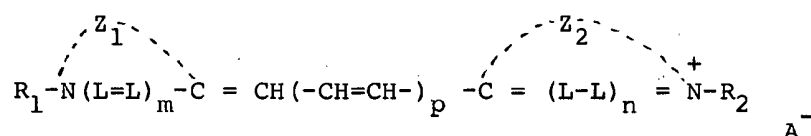


hvor R_7 , n , R_4 og X har betydningen som er gitt i formel I ovenfor, R_{18} og R_{19} betegner hydrogen, alkyl eller aryl, og R_{20} har samme betydning som R_4 . Et typisk fargestoff av denne type er 1,3-diallyl-2- $\left[2-(3,5\text{-dimetyl-1-fenyl-4-pyrazolyl})\text{vinyl}\right]$ -imidazo $\left[4.5-b\right]$ chinoksalin-jodid.

127722

En ytterligere klasse egnede spektralsensitiverende elektronakseptorer er cyanin- og merocyanin-fargestoffer hvor minst en kjerne og fortrinnsvis to kjerner inneholder desensitiverende substituentter som f.eks. NO_2 .

En del andre spesielle elektronakseptorer som gir gode resultater ved oppfinnelsens utførelse er cyaninfargestoffer som inneholder, pr. molekyl, minst et atom bundet klor, brom eller jod. Foretrukne cyaninfargestoffer av denne type har minst en metingruppe hvor hydrogenatomet er erstattet med minst et atom klor, brom eller jod. Slike elektronakseptorer fremstilles ved omsetning mellom en halogenerende forbindelse og cyaninfargestoffer med formel:



hvor Z_1 og Z_2 betegner de ikke-metalliske atomer som er nødvendige for å fullende en heterocyklisk kjerne av den type som finnes i cyaninfargestoffer. R_1 og R_2 betegner begge alkyl, sulfoalkyl hvor alkylgruppen har mellom 1 og 4 C-atomer, eller karboksyalkyl, hvor alkylgruppen har fra 1 til 4 C-atomer, A betegner et syreanion og n og m betegner begge 0 eller 1, og p betegner 0, 1 eller 2. De halogenholdige cyaninfargestoffer som er beskrevet ovenfor kan fremstilles ved å halogenere et cyaninfargestoff med klor, brom eller jod. Et hvilket som helst egnet halogeneringsmiddel kan brukes, som f.eks. vandige alkoholiske (f.eks. metanoliske eller etanoliske) oppløsninger av halogen, N-klorravsyreimid, N-bromravsyreimid, N-jodravsyreimid, eller et vanlig halogen-pyrrolidon-kompleks som fåes i handelen som f.eks. brom-pyrrolidon-komplekset.

Elektronakseptorer som brukes i direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner ifølge oppfinnelsen kan benyttes i meget varierende konsentrasjoner. Imidlertid brukes forbindelsene med fordel i konsentrasjoner på mellom 100 mg og 2 g elektronakseptor pr. mol sølvhalogenid. Spesielle eksempler på egnede elektronakseptorer omfatter følgende:

- (1) 1,1'-dimetyl-2,2'-difenyl-3,3'-indolkarbocyaninbromid,
- (2) 2,2'-di-p-metoksyfenyl-1,1'-dimetyl-3,3'-indolkarbo-cyaninbromid,
- (3) 1,1'-dimetyl-2,2',8-trifenyl-3,3'-indolkarbocyaninperklorat,

- (4) 1,3-diallyl-2- $\text{[2-(9-metyl-3-karbazolyl)vinylimidazo[4,5-b]chinoksalin-p-toluensulfonat}$,
- (5) 1,3-dietyl-1'-metyl-2'-fenyl-imidazo $\text{[4,5-b]chinoksalin-3'-indolkarbocyanin-jodid}$,
- (6) 1,1',3,3'-tetraetylimidazo $\text{[4,5-b]chinoksalin-karbocyanin-klorid}$,
- (7) 6-klor-1'-metyl-1,2',3-trifenylimidazo $\text{[4,5-b]chinoksalin-3'-indolkarbocyanin-p-toluensulfonat}$,
- (8) 6,6'-diklor-1,1'-3,3'-tetrafenylimidazo $\text{[4,5-b]chinoksalin-karbocyanin-p-toluensulfonat}$,
- (9) 1,1',3,3'-tetrametyl-2-fenyl-3-indolpyrrol $\text{[2,3-b]pyridokarbocyanin-jodid}$,
- (10) 1,1',3,3',3'-heksametylpyrrol $\text{[2,3-b]pyridokarbocyanin-perklorat}$,
- (11) 1,1',3,3'-tetrametyl-5-nitro-2'-fenylindo-3'-indolkarbocyanin-jodid,
- (12) 1,1',3,3',3'-heksametyl-5,5'-dinitroindokarbocyanin-p-toluen-sulfonat,
- (13) 3'-etyl-1-metyl-2-fenyl-6'-nitro-3-indoltia-karbocyanin-jodid,
- (14) 5'-klor-1,3'-dimetyl-2-fenyl-6'-nitro-3-indoltiakarbocyanin-p-toluensulfonat,
- (15) 5,5'-diklor-3,3'-dietyl-6,6'-dinitrotiakarbocyanin-jodid.

Ytterligere eksempler omfatter fenosafranin, pinacryp-
 tolgult, 5-m-nitrobenzylidenrhodanin, 5-m-nitrobenzyliden-3-fenyl-
 rhodanin, 3-etyl-5-m-nitrobenzylidenrhodanin, 3-etyl-5-(2,4-dinitro-
 benzyliden)-rhodanin, 5-o-nitrobenzyliden-3-fenylrhodanin, 1',3-di-
 etyl-6-nitrotia-2'-cyanin-jodid, 4-nitro-6-klor-benzotriazol, 6-amino-
 1-metyl-2- $\text{[1'-metyl-6'-chinolin]vinylchinolin-diklorid}$, 3,3'-di-
 etyl-6,6'-dinitro-9-fenyltiakarbocyanin-jodid, 4-(p-n-amyloksyfenyl)-
 2,6-di(p-etylphenyl)-tiapyrilium-perklorat, 2-(p-dimetylaminofenyli-
 minometyl)-benzotiazol-etoetylsulfat, krystallfiolett, 3,3'-dietyl-
 6,6'-dinitrotiakarbocyaninetylsulfat, 1',3-dietyl-6-nitrotia-2'-
 cyaninjodid, 1,3-diamin-5-metylphenazin-klorid, 4-nitro-6-klorbenzo-
 triazol, 3,3'-di-p-nitrobenzyltiakarbocyanin-bromid, 3,3'-di-p-nitro-
 fenyltiakarbocyanin-jodid, 3,3'-di-o-nitrofenyltiakarbocyanin-per-
 klorat, 3,3'-dimetyl-9-trifluormetyltiakarbocyanin-jodid, 9-(2,4-di-
 nitrofenyl-merkpto)-3,3'-dietyltiakarbocyanin-jodid, bis(4,6-difen-
 ylpyrrol-2)trimetincyanin-perklorat, anhydro-2-p-dimetylaminofenyli-
 minometyl-6-nitro-3-(4-sulfobutyl)benzotiazol-hydroksyd, 1-(2-benzo-
 tiazolyl)-2-(p-dimetylaminostyryl)-4,6-difenyl-pyridinjodid, 1,3-di-

127722

etyl-5- γ -1,3-neopentyl-6-(1,3,3-trimetyl-2-indolinylden)-2,4-heksadienyliden- γ -2-tiobarbitursyre, 2,3,5-trifenyl-2H-tetrazoliumklorid, 2-(4-jodfenyl)-3-(4-nitrofenyl)-5-fenyltetrazoliumklorid, 1-metyl-8-nitrochinolinmetylsulfat, 3,6-bis- γ -4-(3-etyl-2-benzotiazolinylden)-2-butenyliden- γ -1,2,4,5-cykloheksantetron og lignende.

Sølvhalogenider som benyttes for fremstilling av de beskrevne fotografiske emulsjoner omfatter alle fotografiske sølvhalogenider innenfor gruppene sølvbromid, sølvjodid, sølvklorid, sølvklorbromid, sølvbromjodid, sølvklorbromjodid og lignende. Sølvhalogenidkorn med en midlere kornstørrelse på mellom 0.01 og 2 mikron, fortrinnsvis mellom 0.02 og 1 mikron, gir spesielt gode resultater. Sølvhalogenidkornene har fortrinnsvis en temmelig jevn diameter-frekvens-fordeling. F.eks. kan minst 95 vektprosent av de fotografiske sølvhalogenidkorn ha en diameter som ligger innenfor 40%, fortrinnsvis innenfor 30% av den midlere korndiameter. Midlere korndiameter kan bestemmes ved vanlige metoder, som f.eks. omtalt i en artikkel av Trivelli og Smith med tittel "Empirical Relations Between Sensitometric and Size-Frequency Characteristics in Photographic Emulsion Series", i "The Photographic Journal", bind LXXIX, 1939, side 330-338. Foretrukne fotografiske sølvhalogenidemulsjoner består av minst 50 mol-% brom, hvor de beste emulsjoner er sølvbromjodid-emulsjoner, spesielt de som inneholder mindre enn ca. 10 mol-% jod. De fotografiske sølvhalogenider kan påføres i belegningsvekter på 5.4 - 54 mg sølv pr. dm² bæremateriale eller underlag.

Man kan benytte forskjellige kolloider som binde-middel eller bæremiddel for de direkte-positive fotografiske emulsjoner ifølge oppfinnelsen. Egnede kolloider som kan benyttes er hydrofile kolloider, som vanligvis brukes på det fotografiske område, f.eks. gelatin, kolloidal albumin, polysakkarider, cellulose-derivater, syntetiske harpikser som polyvinylforbindelser, blant annet polyvinylalkoholderivater, akrylamidpolymere og lignende.

I tillegg til de hydrofile kolloider kan bindemidlet inneholde dispergerte polymeriserte vinylforbindelser, spesielt slike som øker de fotografiske materialers dimensjonsstabilitet. Egnede forbindelser av denne type omfatter vannuoppløselige polymere av alkylakrylater eller metakrylater, akrylsyre, sulfoalkylakrylater eller -metakrylater, og lignende.

De beskrevne fotografiske emulsjoner kan påføres en

mengde forskjellige bærematerialer eller underlag for fremstilling av de fotografiske filmer. De fotografiske sølvhalogenidemulsjoner kan påføres den ene eller begge sider av underlaget, som fortrinnsvis er gjennomsiktig og/eller bøyelig. Typiske underlag eller bærematerialer er cellulosenitratfilm, celluloseacetatfilm, polyvinylacetatfilm, polystyrenfilm, polyetylentereftalatfilm og andre polyesterfilmer, samt glass, papir, metall, tre og lignende. Underlagsmaterialer som f.eks. papir belagt med α -olefinpolymere, spesielt polymere av α -olefiner inneholdende to eller flere karbonatomer, som f.eks. polyetylen, polypropylen, etylenbutenkopolymere og lignende gir gode resultater.

De fotografiske sølvhalogenidemulsjoner og andre sjikt som befinner seg i fotografiske filmer kan herdes med egnede herdestoffer, omfattende aldehydherdere som f.eks. formaldehyd og muklorsyre, aziridin-herdere, herdere som er derivater av dioksan, oksypolysakarider som oksystivelse eller oksyderte plantegummier og lignende.

De fotografiske sølvhalogenid-emulsjonssjikt kan inneholde ytterligere tilsetninger, særlig de som er kjent for sin gunstige virkning på fotografiske emulsjoner, f.eks. smøremidler, stabilisatorer, hastighetsøkende forbindelser, absorberende fargestoffer, plastiseringsmidler og lignende. Disse fotografiske emulsjoner kan også inneholde spektralsensitiverende fargestoffer i tillegg til de elektronakseptorer som er nevnt som spektralsensitivatorer. Egnede spektralsensitivatorer omfatter cyaniner, merocyaniner, sammensatte (trinucleære) cyaniner, sammensatte (trinucleære) merocyaniner, styryler og hemicyaniner. Videre kan emulsjonssjiktene eller tilliggende sjikt inneholde fargedannende koblere, eller emulsjonene kan fremkalles i oppløsninger som inneholder koblere eller andre fargedannere. De fargedannende koblere kan tilsettes til de direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner ved hjelp av hvilken som helst teknikk, f.eks. som beskrevet i britiske patenter nr. 541.589, 791.219, og 456.823. De direkte-positive filmer kan fremkalles ved hjelp av tilsatte fremkallere som polyhydroksybenzener, aminofenoler, 3-pyrazolidoner og lignende.

Det er enkelte ganger en fordel å tilsette overflateaktive midler eller lignende blandinger for fremstilling av de foto-

127722

grafiske filmer som heri beskrives. Egnede stoffer av denne type er ikke-ioniske, ioniske og amfotere forbindelser, som f.eks. polyoksyalkylenderivater, amfotere aminosyre-dispergeringsmidler, som sulfobetainer og lignende.

På grunn av deres enestående fotografiske hastighet er de foreliggende direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner spesielt nyttige for en rekke anvendelser på det fotografiske område. For eks. kan de brukes i litografiske trykkplater, spesielt av den type som er angitt i britisk patent nr. 978.744, fargeoverføringsmaterialer og fargefilm for direkte omvending. Om ønsket kan sølvhalogenidkornene gullsløres ved spesielle metoder, f.eks. kan et sjikt av reduksjonssløret sølvhalogenidemulsjon inneholdende en elektronakseptor eksponeres og bades i en oppløsning av et gullsalt, som f.eks. gulltiocyanat, som kan inneholde en liten mengde, f.eks. mindre enn ca. 0.5% av et halogen som f.eks. brom. Sjiktet kan fremkalles i en alkalisk fremkaller, som f.eks. "Kodak DK-50" eller "Kodak DK-19" i 5 - 10 minutter. Et annet interessant omvendingssystem består i fremkalling, i en sløringsfremkaller, av en fotografisk sølvhalogenidemulsjon som har vært behandlet med et reduksjons-sløringsmiddel som f.eks. tinn-II-klorid. Dette system består i eksponering og fremkalling av nevnte fotografiske emulsjon i en alkalisk sløringsfremkaller, som f.eks. "Kodak DK-50", hvor det er satt små mengder, f.eks. opp til 0.2 g/liter av trietylen-tetramin og 1-fenyl-3-pyrazolidon. Man får et omvendt bilde.

De slørede direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner kan også benyttes for fremstilling av et negativt azo-fargebilde. Bleking av azofargestoffer ved oksydasjon av metallisk sølv er velkjent. Ved slike metoder blekes azofargestoffet i et sjikt som inneholder et bilde av metallisk sølv, proporsjonalt med sølvmengden under sterkt sure betingelser, og gir et omvendt fargebilde. Blekehastighetene økes ved akseleratorer som f.eks. 2-hydroksy-3-amino-fenazin eller antrachinon- β -sulfonsyre som f.eks. vist på sidene 643 og videre i Photographic Chemistry, bind 2, 1958 av Pierre Glafkides. Denne blekningsteknikk kan brukes på meget finkornede direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner av omtalte type. Eksponering, fremkalling i en alkalisk fremkaller som f.eks. "Kodak DK-50" og fiksering gir et direkte-positivt sølvbilde som ikke har innvirkning på azofargen.

Vanlig fargestoffbleking, sølvbleking og fiksering gir så et omvendt fargebilde av sølvbildet, og også et omvendt fargebilde av den eksponerte gjenstand, med et fremragende forhold mellom D_{max} . og D_{min} .

Som vist kan fargedannere tilsettes til de direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner ifølge oppfinnelsen. Man har funnet at tilsetning av en fargedannende koblingsforbindelse eller koblings-oppløsningsmiddel til emulsjonen i vesentlig grad forbedrer kvaliteten for det fremstilte negativ i sort-hvitt-metolhydrochinon-fremkallere. Man får økende kontrast og en lavere minimumstetthet ved å bruke denne type fremkaller med disse emulsjoner.

De slørede direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner kan også brukes for overføringssystemer med fargediffusjon sammen med fargefremkallere. Fargefremkallere som kan brukes er beskrevet i britiske patent nr. 1.003.675. Dette patent beskriver anvendelse av slike fargefremkallere ved negativ fremkalling av sølvhalogenidemulsjoner. Ved å bringe en alkalisk oppløsning i kontakt med et bildevis eksponert negativfremkallende sølvhalogenidsjikt som inneholder en av disse fargestoff-fremkallere, blir fargefremkalleren fastlåst inne i det materiale hvor fremkallingen skjer, d.v.s. inne i de eksponerte områder. Når en alkalibehandlet prøve av dette materiale bringes i kontakt med et mottagerark, får man et positivt overføringstrykk eller overføringsbilde bestående av overført fargefremkaller og et negativt bilde bestående av en fastlåstfargefremkaller, når det negative sølvbilde blekes. Fargefremkallingssjikt fremstilt med en omvendingsemulsjon av den type som beskrives her, vil fremkalles til et positivt sølvbilde. Derfor vil et alkalibehandlet materiale som bringes i kontakt med en mottager, gi et negativt fargeoverføringsbilde bestående av overført fargefremkaller, og et positivt bilde bestående av fastlåst fargefremkaller når det positive sølvbilde blekes.

Oppfinnelsens slørede direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner kan også benyttes til kjemisk omvendings-overføring (sølvsalt-diffusjons-overføring). De kjemiske overførings-systemer benyttes ofte for fremstilling av positive kopier fra positive originaler og er meget populære siden man får stabile rettvendte bilder på lettvint måte. Negativet eksponeres på vanlig

måte, føres deretter gjennom en oppløsningsfremkaller i kontakt med en nukleert mottager. Det eksponerte negative sølv fremkalles, mens det ueksponerte sølvhalogenid oppløses og diffunderer til mottagerarket, hvor det avsettes på kjernene og fremkalles. Det kjemiske overførte trykk kan gjøres ferdig på kort tid, siden man ikke behøver noen ytterligere fremkallingstrinn. Oppfinnelsens slørede direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner gir ved eksponering overfor et negativt bilde fulgt av fremkalling et negativt sølvbilde i emulsjonssjiktet. I nærvær av en oppløsningsmiddel-fremkaller vandrer det eksponerte sølvhalogenid som ikke ble fremkalt til den nukleerte eller kjerneholdige mottager, hvor den avsettes som et positivt bilde. Emulsjonene ifølge oppfinnelsen kan benyttes ved kjemiske overføringsmetoder som brukes til kjemiske overføringsbilder enten ved et-arksystemet, hvor emulsjonen påføres på samme bæremateriale som mottagersjiktet, eller ved to-arksystemet, hvor emulsjonen og mottagerarket påføres separate bærematerialer.

Oppfinnelsens direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner kan også fremkalles i nærvær av ammoniakkdamp eller andre gasser av den type som er angitt i US patent nr. 3.158.481 og britiske patenter nr. 973.965 og 923.883. Fremkalleren kan settes til emulsjonssjiktet eller til et separat ark. Ammoniakk eller en annen gass som benyttes for aktivering av sjiktet kan tilsettes i egnet form til et separat sjikt av emulsjonen. Ammoniakken eller en annen aktivator kan f.eks. foreligge som ammoniakkpolymer. Slike aktivatorer kan også tilsettes i et adskilt ark inneholdende emulsjonen, og aktiveres ved hjelp av varme. Fremkalling med ammoniakk eller andre aktivatorer har spesiell interesse ved kopiering av dokumenter hvor emulsjonen er påført papir, eller som er filmduplikator-materiale hvor emulsjonen er belagt på film.

Visse av de direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner i henhold til oppfinnelsen kan brukes som negativmateriale ved å øke eksponeringstiden. Således kan en finkornet fotografisk emulsjon av kubisk regulært sølvbromid, som har vært reduksjons- og gull-sløret ved lave konsentrasjoner av sløringsmidlene, som tidligere omtalt, først behandles med en elektronmottagende forbindelse som f.eks. dibromert 1,1'-dietyl-2,2'-cyaninklorid, og derpå behandlet med et orto-kromatisk sensitiverende fargestoff som tiazolin-rhodanin-merocyanin, for fremstilling av en egnet foto-

grafisk emulsjon for detteformål. Det ortokromatiske sensitiverende fargestoff brukes vanligvis i en konsentrasjon som gir et vesentlig overskudd i forhold til elektronakseptoren, f.eks. kan fargestoffet brukes i en konsentrasjon som er omkring dobbelt så høy som for elektronakseptoren. Når emulsjonen eksponeres i hastighetsområdet for prosjeksjonspapir, gir emulsjonen et direkte-positivt bilde. Ved økende eksponering dannes et negativt bilde.

Oppfinnelsen illustreres av følgende eksempler.

Eksempel I.

Man fremstilte følgende fotografiske sølvhalogenidemulsjoner:

Emulsjon A.

Man fremstilte en kubo-octaedrisk regulær sølvbromjodid-emulsjon inneholdende ca. 2.5% jod med midlere partikkelstørrelse på omkring 0,2 mikron, ved å tilsette (1) en vandig oppløsning av kaliumbromid og kaliumjodid og (2) en vandig oppløsning av sølvnitrat, samtidig til en raskt omrørt vandig gelatinoppløsning ved en temperatur på 70°C i løpet av ca. 35 minutter. Man holdt pH på omkring 2 under utfelling og pAg på omkring 9.4. Emulsjonen bringes til avkjøling og stivning, rives opp og vaskes ved utlutning i kaldt vann på vanlig måte. Det viser seg ved elektronmikroskopering at over 80 vektprosent av sølvhalogenidkornene er fri for tvillingplan. Videre er mindre enn 20% av de antall sølvhalogenidkorn som er større enn den midlere kornstørrelse fri for tvillingplan.

Emulsjon B.

Man fremstiller en fotografisk sølvhalogenidemulsjon hvor sølvhalogenidkornene er ikke-regulære ved å benytte samme fremgangsmåte som for emulsjon A, bortsett fra at pH holdes på 8 under sølvhalogenidkorndannelsen. Den resulterende emulsjon har en midlere kornstørrelse på omkring 0,2 mikron, men over 90 vektprosent av sølvhalogenidkornene har tvillingplan.

Begge de fotografiske emulsjoner A og B reduksjons- og gull-sløres ved først å tilsette 0.2 mg tioureadioksyd pr. mol sølvhalogenid og oppvarme i 60 minutter ved 65°C, og deretter tilsette 4,0 mg kaliumkloraurat pr. mol sølvhalogenid og oppvarme 60 minutter ved 65°C. Man tilsetter 100 mg av en elektronaksepterende forbindelse (5-m-nitrobenzylidenrhodanin) pr. mol sølvhalogenid til hver emulsjon. Prøver av emulsjonene A og B påføres celluloseace-

127722

tatfilm i mengder på 100 mg sølv og 250 mg gelatin pr. fot² cellulosefilm. En prøve av hvert sjikt eksponeres i et "Eastman Ib sensitometer", fremkalles i 6 minutter ved 20°C i "Kodak DK-50"-fremkaller, fikseres, vaskes og tørkes. Den maksimale tetthet, den fotografiske hastighet ved en gitt tetthet under maksimaltetthet og gamma-verdien bestemmes ved samme metoder for hvert sjikt. Resultatene er som følger:

Tabell 1.

<u>Emulsjons sjikt</u>	<u>Dmax.</u>	<u>Relativ hastighet</u>	<u>Gamma</u>
A	1.8	170	1.8
B	1.76	100	1.6

Man kan av ovenstående resultater se at anvendelsen av regulære sølvhalogenidkorn i slørede direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner (emulsjonssjikt A) gir en vesentlig økning i fotografisk hastighet.

Man får lignende resultater når ovenstående metode gjentas med reduksjons-sløringsmidlene hydrazin, tetra(hydroksymetyl)fosfoniumklorid eller trietylentetramin, og gull- eller edelmetall-sløringsmidler som kaliumauritiocyanat, 2-aurosulfobenzotiazolmetoklorid eller ammoniumheksaklorpalladat $\text{Z}^-(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$.

Eksempel II.

De direkte--positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner ifølge oppfinnelsen kan bestå av sølvhalogenidkorn som er kubisk regulære. I illustrerende hensikt fremstilles følgende fotografiske sølvhalogenidemulsjoner:

Emulsjon A.

En direkte-positiv fotografisk sølv-bromjodidemulsjon, som inneholder omkring 2 mol-% jod og har en midlere kornstørrelse på omkring 0.25 mikron, fremstilles i henhold til den fremgangsmåte som beskrives for emulsjon nr. 9 i artikkelen av Trivelli og Smith med titel "Empirical Relations Between Sensitometric and Size - Frequency Characteristic in Photographic Emulsion Series", publisert i The Photographic Journal, bind LXXIX, mai 1939, sidene 330-338, bortsett fra at emulsjonen ikke sensitiveres kjemisk, dvs. at den andre modningsperiode utelates. Som vist ved elektron-mikroskopering finnes det i det vesentlige ingen regulære sølvhalogenidkorn i emulsjonen. Denne emulsjon reduksjons- og gull-sløres ved

tilsetning av tioureadioksyd (0.4 mg/mol sølvhalogenid), oppvarming i 80 minutter ved 65°C og deretter tilsette kaliumkloraurat (2 mg/mol sølvhalogenid) og oppvarme i 40 minutter ved 65°C, hvorefter det tilsettes 100 mg elektronakseptor (5-m-nitrogenzyklidenrhodanin) pr. mol sølvhalogenid, og emulsjonen påføres på vanlig celluloseacetatfilm i en mengde på 100 mg sølv og 315 mg gelatin pr. mol sølvhalogenid.

Emulsjon B.

Man fremstiller en kubisk regulær direkte-positiv fotografisk sølv-bromjodidemulsjon inneholdende omkring 2 mol-% jod og med midlere kornstørrelse på ca. 0.25 mikron ved å tilsette (1) en vandig oppløsning av kaliumbromid og kaliumjodid og (2) en vandig oppløsning av sølvnitrat, samtidig til en hurtig omrørt vandig gelatinoppløsning ved ca. 55°C i løpet av ca. 33 minutter. pH holdes på omkring 2 ved utfellingen og pAg på omkring 9. Over 95 vektprosent av sølvhalogenidkrystallene har en kubisk regulær form. Emulsjonen reduksjonssløres og gullsløres ved først å tilsette tioureadioksyd (1 mg/mol sølvhalogenid) og oppvarmes i 60 minutter ved 65°C, og så tilsette kaliumkloraurat (2 mg/mol sølvhalogenid) og oppvarme i 40 minutter ved 65°C. 100 mg elektronakseptor (5-m-nitrobenzylidenrhodanin) pr. mol sølvhalogenid tilsettes deretter, og emulsjonen påføres på vanlig celluloseacetatfilm i en tykkelse på 100 mg sølv og 370 mg gelatin pr. fot² underlag.

Prøver av disse emulsjonssjikt A og B eksponeres i et "Eastman Ib sensitometer", fremkalles i 6 minutter ved 20°C i "Kodak DK-50"-fremkaller, fikseres, vaskes og tørkes. Maksimumstettheten, den fotografiske hastighet ved en gitt tetthet på under maksimaltettheten og gammaverdien bestemmes ved samme fremgangsmåte for hvert sjikt. Resultatene er som følger:

Tabell 2.

<u>Emulsjons- sjikt</u>	<u>Dmax.</u>	<u>Relativ hastighet.</u>	<u>Gamma-verdi</u>
A	1.5	100	1.0
B	2.2	795	3.0

Man kan se av ovenstående resultater at bruken av kubisk regulære sølvhalogenidkorn i slørede direktepositive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner gir en vesentlig økning av den

127722

fotografiske hastighet. Omtrent like store økninger i fotografisk hastighet oppnås når ovenstående fremgangsmåte gjentas med reduksjons-sløringsmidlene hydrazin, tetra(hydroksymetyl)fosfoniumklorid, trietylentetramin og gull- og edelmetall-sløringsmidlene kaliumauritiocyanat, 2-aurosulfobenzotiazol-metoklorid og ammoniumheksaklorpalladat $[(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6]$.

Eksempel III.

Som tidligere omtalt er de regulære sølvhalogenidkorn som sløres med en kombinasjon av lavkonsentrat reduksjons-sløringsmiddel og edelmetall-sløringsmiddel karakterisert ved hurtig tap av sløring ved kjemisk blekning. For å illustrere blekes en prøve av emulsjonssjiktene B i henhold til eksempel II før fremkalling i et kjemisk blekebad med følgende sammensetning:

kaliumcyanid	50 mg
iseddik	3.47 ml
natriumacetat	11.49 g
kaliumbromid	119 mg
vann ad	1 liter

Filmprøven blekes i 10 minutter ved 20°C i ovennevnte blekebad uten røring. Sjiktet vaskes i kaldt vann i 10 minutter og tørkes ved romtemperatur. Sjiktet fremkalles i 6 minutter i "Kodak DK-50"-fremkaller, fikseres, vaskes og tørkes på vanlig måte. Filmprøven har et tap på over 45% av maksimal tetthet etter bleking. I motsetning til dette vil en økning av konsentrasjonen av tiourea-dioksyd til 1.5 mg/mol sølvhalogenid og økning av kaliumkloraurat til 15 mg/mol sølvhalogenid under sløringstrinnet for emulsjon B gi et sjikt som har et tap på under 10% i maksimal tetthet ved bleking. Videre vil anvendelse av tinn-II-klorid og auritriklorid ved høyere konsentrasjoner gi et sjikt for emulsjon B som har et tetthetstap på bare 5% ved bleking.

Eksempel IV.

Man kan innarbeide fargedannende koblingsforbindelser i de direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner ifølge oppfinnelsen. For å illustrere dette tilsettes de fargestoffer som er angitt i følgende tabell 3 til prøver av de reduksjons- og gull-slørede emulsjoner av kubisk regulær sølvbromjodid i henhold til eksempel II, som inneholder elektronakseptoren 5-m-nitrobenzylidenrhodanin (emulsjon B), og emulsjonen modnes i 10 minutter ved 52°C.

Koblerdispersjoner som smeltes ved 40°C tilsettes emulsjonen som angitt i følgende tabell 3. Emulsjonene nedkjøles til 40°C og påføres på vanlig celluloseacetat-filmunderlag som i eksempel II. Filmsjiktene eksponeres og fremkalles som angitt i følgende tabell for fremstilling av omvendings-fargebilder (negativ-fargebilder).

Tabell 3.

Sjikt	Fargestoff g.mol AgX	Sensiti- verings- område	Fargedannende kobler	Eksponer- ing	Fargen på fargestoff dannet av kobleren	Fremkal- lings- metode
1	ingen	blått	α -3- $\overline{\alpha\alpha}$ -(2,4-di-nyl- fenoksy)butyramido/- benzoyl-2-metoksyacet- anilid	wolframlampe Wratten Nr. 35 + 38A- filter	gult	A
2	anhydro-1'-etyl- -3-(3-sulfobutyl) tia-2'-cyaninhy- droksyd(0.2)+an- hydro-1-etyl-1'- (4-sulfobutyl)- 2,2'-cyaninhydrok- syd (0.2)	grønt	1-(2,4,6-triklorfenyl)- 3,3'-(2",4"-di-t-nyl- fenoksyacetamido)-benz- imidazo-5-pyrazolon	wolfram- lampe Wratten Nr. 61 + 16- filter	magenta- rødt	A
3	3,3'-dimetyl-8,10-di- (m-toloksy)tiakarbo- cyaninbromid (0,02)	rødt	5- $\overline{\alpha\alpha}$ -(2,4-di-t-nyl- fenoksy)heksanamido/-2 -heptafluor-butyramido- fenol+1-hydroksy-2- $\overline{\alpha\alpha}$ (2,4,di-t-nyl)fenoksy- n-butyl) naftamid	wolfram- lampe Wratten Nr. 29 filter	cyan	A
4	3,3'-dimetyl-8,10-di- (m-toloksy)tiakarbo- cyaninbromid (0,02)	rødt	1-hydroksy-2- $\overline{\beta}$ -(2- acetamido)fenetyl/- naftalamid	dagslyslampe Wratten nr.16 filter	cyan	B

A - negativ-fargefremkalling som beskrevet i US patent 3.046.129, i eksempel (a) (spalte 27, linje 25 og følgende), bortsett fra at sort/hvitt (MQ)-fremkalling og flash-eksponering utelates, og fargefremkallingen reduseres til 1 minutt.

B - fargefremkalling for fremkalling av cyanblått-bilder som beskrevet i US patent 3.002.836, i eksempel III (spalte 4, linje 45 og følgende), bortsett fra at sort/hvitt- (MQ)-fremkalling og sløringseksponering utelates.

127722

Eksempel V.

Følgende fotografiske sølvhalogenidemulsjoner

fremstilles:

Emulsjon A.

En direkte-positiv fotografisk sølv-bromjodidemulsjon inneholdende ca. 2,5 mol-% jod og med midlere partikkelstørrelse på omkring 0.25 mikron, fremstilles ved tilsetning av en vandig oppløsning av sølvnitrat til en hurtig omrørt vandig oppløsning av gelatin, kaliumbromid og kaliumjodid ved en temperatur på omkring 40°C i løpet av omkring 5 min. pH heves til omkring 8.5 med ammoniakk (28%ig vandig oppløsning), og emulsjonen holdes i 5 min. ved 40°C. pH reguleres til 6.2 med svovelsyre, og emulsjonen bringes til å stivne ved avkjøling, rives opp til små klumper og vaskes på vanlig måte. Emulsjonen består av sølvhalogenidkorn med varierende form, f.eks. flate trekanten, nåler osv. med tvilling-plan-feilarrangement i 1,1,1-planet, i det vesentlige ingen regulære sølvhalogenidkorn. Emulsjonen reduksjonssløres og gullsløres ved først å tilsette tioureadioksyd (1,5 mg/mol sølvhalogenid) og oppvarme i 60 minutter ved 65°C, og deretter tilsette kaliumkloraurat (3 mg/mol sølvhalogenid) og oppvarme i 30 min. ved 65°C. Man tilsetter så 100 mg av en elektronopptagende forbindelse 3,3'-di-o-nitrofenyltiakarbocyaninperklorat pr. mol sølvhalogenid, og emulsjonen påføres deretter celluloseacetatfilm i en mengde på 100 mg sølv og 340 mg gelatin pr. kvadratfot underlag.

Emulsjon B.

En fotografisk emulsjon av kubisk regulær sølvbromjodid inneholdende omkring 2.5 mol-% jod og med midlere kornstørrelse på omkring 0.25 mikron fremstilles ved å tilsette (1) en vandig oppløsning av kaliumbromid og kaliumjodid og (2) en vandig oppløsning av sølvnitrat, samtidig til en hurtig omrørt vandig gelatinoppløsning ved 70°C i løpet av omkring 35 minutter. pH holdes på omkring 2 under utfellingen, og pAg på omkring 9. Den fotografiske emulsjon kjøles til 40°C og man tilsetter nok gelatin til å få en 8%ig gelatinoppløsning. Den fotografiske emulsjon avkjøles, rives opp og vaskes på vanlig måte. Sølvhalogenidkornene i emulsjonen er vesentlig kubiske og uten arrangementsfeil i tvillingplanet. Emulsjonen reduksjonssløres og gullsløres ved først å tilsette tioureadioksyd (0,5 mg/mol sølvhalogenid) og oppvarme i 60 minutter ved 55°C, og

127722

deretter kaliumkloraurat (1,5 mg/mol sølvhalogenid) og oppvarme i 10 minutter ved 65°C. Man tilsetter så 100 mg av elektronakseptoren 3,3'-di-o-nitrofenyltiakarbocyanin pr. mol sølvhalogenid. Emulsjonen påføres deretter celluloseacetatfilm i en mengde på 100 mg sølv og 370 mg gelatin pr. kvadratfot underlag.

Prøver av hver av emulsjonssjiktene A og B eksponeres i et "Eastman Ib-sensitometer", fremkalles i 6 minutter ved 20°C i en "Kodak DK-50"-fremkaller, fikseres, vaskes og tørkes. Maksimumstettheten, fotografisk hastighet ved en gitt tetthet under maksimaltettheten, samt gamma-verdien bestemmes ved samme fremgangsmåte for hvert sjikt. Resultatene blir som følger:

Tabell 4.

Emulsjons- sjikt	Dmax.	Relativ hastighet	Gamma.
A	1.8	100	1.5
B	2.3	398	3.0

Av ovenstående tabell kan man se at de slørede direkte-positive regulære sølvhalogenidemulsjoner i henhold til oppfinnelsen gir høyere hastighet, Dmax. og gammaverdi enn slørede direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemulsjoner som inneholder vanlige sølvhalogenidkorn. Man får lignende resultater når ovenstående fremgangsmåte gjentas med direkte-positive fotografiske sølvbromid- eller sølvklorbromid-emulsjoner som inneholder regulære korn. Eksempel VI.

Som ovenfor angitt består en foretrukket direkte-positiv sølvhalogenidemulsjon ifølge oppfinnelsen av regulære sølvhalogenidkorn som reduksjonssløres og gullsløres med lave konsentrasjoner av reduksjonssløringsmiddel. Ved en slik fremgangsmåte er det en fordel også å benytte relativt lave konsentrasjoner av gullsløringsmiddel, siden større konsentrasjoner av gullsløringsmiddel generelt nedsetter den fotografiske hastighet. For å illustrere dette reduksjonssløres en kubisk regulær sølvbromjodid-emulsjon ifølge eksempel II (emulsjon B) ved først å tilsette 0.25 mg tioureatdioksyd pr. mol sølvhalogenid, og oppvarme emulsjonen i 60 minutter ved 65°C. Denne emulsjon deles i flere porsjoner, og varierende konsentrasjoner av kaliumkloraurat, som oppført i nedenstående tabell 5, tilsettes hver porsjon av emulsjonen, og hver porsjon oppvarmes i 60 minutter til 65°C. Man tilsetter 500 mg pr. mol sølvhalogenid av en elektron-

akseptor med formel (1,3-diallyl-2-[2-(3.5-dimetyl-1-fenyl-4-pyrazol-yl)vinyl]-imidazo[4,5-b]chinoksalinjodid) til hver av emulsjonene. En prøve av hver porsjon av emulsjonen påføres en celluloseacetat-film i en mengde på 100 mg sølv og 27 mg gelatin pr. dm^2 underlag. En prøve av hvert sjikt eksponeres og fremkalles som i eksempel II. Man får følgende resultater:

Tabell 5.

<u>Sjikt nr.</u>	<u>Kaliumkloraurat (mg/mol AgX)</u>	<u>Relativ hastighet</u>
1	6	100
2	4	178
3	2	224

Eksempel VII.

De direkte-positive fotografiske sølvhalogenidemul-sjoner ifølge oppfinnelsen kan blandes for å modifisere og forandre de fotografiske egenskaper. F.eks. kan slike blandinger oppvise et større eksponerings-spillerom og en lavere kontrast. For å illu-strere dette trekk ved oppfinnelsen fremstilte man tre kubisk regu-lære direkte-positive fotografiske sølvhalogenid-emulsjoner inne-holdende omtrent 2.5 mol-% jodid, ved den fremgangsmåte som er be-skrevet i eksempel II, som emulsjon B, bortsett fra at de reagerende kalium- og sølvoppløsninger blandes i løpet av ca. 35 minutter og temperaturen varieres som angitt i nedenforstående tabell 6. De kubisk regulære fotografiske sølvbromjodidoppløsninger (emulsjoner A, B og C i nedenstående tabell 6) reduksjons- og gullsløres, og elektronakseptor (5-m-nitrobenzylidenrhodanin) tilsettes som i eksempel II, emulsjon B. De resulterende emulsjoner påføres vanlige celluloseacetatfilmer i belegningsmengder på 100 mg sølv og 16 mg gelatin pr. dm^2 bæremateriale. Emulsjonsprøver blandes også (emul-sjon D i nedenstående tabell 6), og blandingen påføres i samme mengde på celluloseacetatfilmunderlag. Prøver av hver av de påførte direkte-positive emulsjoner eksponeres i et "Eastman Ib sensitometer", frem-kalles i 5 minutter ved 20°C i "Kodak D-19"-fremkaller, fikseres, vaskes og tørkes. Maksimaltettheten, fotografisk hastighet ved tetthet 1,0 samt gammaverdi bestemmes ved samme fremgangsmåte for hvert sjikt. Resultatene er som følger:

127722

Tabell 6.

Emul- sjon	Tempe- ratur °C	Midlere kornstør- relse (μ)	Blandings- komponenter (mol-% Ag)	Dmax.	Gamma	Relativ hastig- het
A	70	0.22	-	2.0	2.3	1600
B	55	0.17	-	2.0	3.0	400
C	40	0.12	-	2.0	4.0	100
D	-	-	A (45) B (32) C (23)	2.0	1.0	400

P a t e n t k r a v.

1. Direkte-positiv fotografisk emulsjon som omfatter slørede sølvhalogenidkorn og som krever en elektronakseptor for å kunne virke, k a r a k t e r i s e r t ved at enten minst 80 vektprosent og/eller minst 80% av antallet av sølvhalogenidkornene er regulære, og er dannet ved isotropisk vekst.
2. Fotografisk emulsjon ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at sølvhalogenidkornene er kubiske.
3. Fremgangsmåte til fremstilling av en direkte-positiv sølvhalogenidemulsjon der sølvhalogenidkorn dannes, sløres og deretter tilsettes en elektronakseptor, k a r a k t e r i s e r t ved at en vandig oppløsning av et vannoppløselig sølvsalt og en vandig oppløsning av et vannoppløselig halogenid samtidig tilsettes til en hurtig omrørt vandig oppløsning av et sølvhalogenid-peptiseringsmiddel ved en temperatur i området 30° - 90° C, ved en pH på under 4 og ved en pAg i området 7.1 - 9.2.
4. Fremgangsmåte ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t ved at to eller flere av de direkte-positive emulsjoner med forskjellig midlere korndiametere sammenblandes.

Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1001739

Tysk patent nr. 1049230 (57b-9), 1169290 (57b-8/01)

1190331 (57b-8/01)