

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 042 060
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **81103587.2**

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 1/02**

⑱ Anmeldetag: **11.05.81**

③① Priorität: **23.05.80 DE 3019733**

⑦① Anmelder: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft,
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **23.12.81**
Patentblatt 81/51

⑦② Erfinder: **Lapp, Otto, Dr., Lortzingstrasse 1,
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**
Erfinder: **von Rintelen, Harald, Dr., Freudenthaler
Weg 35, D-5090 Leverkusen (DE)**
Erfinder: **Moll, Franz, Dr., Euckenstrasse 5,
D-5090 Leverkusen (DE)**
Erfinder: **Endres, Lothar, Dr., Höffenstrasse 19,
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidemulsionen, photographische Materialien sowie Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder.**

⑤⑦ Silberhalogenidemulsionen werden durch Umlösung einer leichter löslichen auf eine schwerer lösliche Emulsion in Gegenwart eines Lösungsmittels umgelöst, wobei die leichter lösliche Emulsion in Gegenwart einer das Kornwachstum hemmenden Verbindung hergestellt wird.

EP 0 042 060 A2

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESSELLSCHAFT
Patentabteilung

D-5090 Leverkusen 1
Bundesrepublik Deutschland
zb/kl

Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidemulsionen,
photographische Materialien sowie Verfahren zur Herstel-
lung photographischer Bilder

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung
von Silberhalogenidemulsionen, bei dem Emulsionen unter-
schiedlicher Löslichkeit gemischt und umgelöst werden.
Weiterhin betrifft die Erfindung ein photographisches
5 Material sowie ein Verfahren zur Herstellung photographi-
scher Bilder.

Silberhalogenidemulsionen werden im allgemeinen durch
Fällen von Silberhalogenid in einem Bindemittel herge-
stellt, wobei als Bindemittel vorzugsweise Gelatine ver-
10 wendet wird. Die Fällung des Silberhalogenids kann da-
durch erfolgen, daß zu einer Halogenidlösung in Gelatine
eine wässrige Lösung eines Silbersalzes zugefügt wird.
Die Größe der erhaltenen Silberhalogenidkörner wird u.a.
durch die Temperatur der Lösung, die Einlaufzeit und den
15 Halogenidüberschuß gesteuert.

Die Korngröße und die Kornverteilung der Silberhalogenid-
körner der erhaltenen Emulsion werden weiterhin vor allem
durch die sogenannte Ostwald-Reifung bestimmt. Unter der
Ostwald-Reifung wird die Auflösung leichter löslicher
20 Silberhalogenidkörner und anschließende Abscheidung an
schwerer löslichen Silberhalogenidkörnern unter der Ein-
wirkung von Silberhalogenidlösungsmitteln verstanden.

Es ist weiterhin bekannt, die wässrigen Lösungen eines Silbersalzes und eines Halogenids gleichzeitig in eine Vorlage einlaufen zu lassen (Doppelstrahl-Verfahren).

Zur Herstellung von Silberhalogenidemulsionen sind auch
5 Verfahren bekannt, Emulsionen unterschiedlicher Korngröße zu mischen und in Gegenwart von Silberhalogenidlösungsmitteln eine Umlösung zu erwirken. Eine Voraussetzung für derartige Verfahren ist, daß die bei der Umlösung verwendeten Silberhalogenidkristalle unterschiedliche
10 Löslichkeit aufweisen. Unterschiedliche Löslichkeiten können durch unterschiedliche Korngröße und/oder unterschiedliche Halogenidzusammensetzung hervorgerufen werden. Derartige Verfahren sind bekannt aus den US-Patentschriften 2 146 938, 3 206 313, 3 317 322, der deutschen
15 Auslegeschrift 1 207 791, dem Referat von D. MARKOCKI und W. ROMER in "Korpuluskar Photographie", IV (1963), Seiten 149 ff., sowie aus "Zhurnal Nauchnoi Prikladnoi Fotografi Kinematografi" 5, No. 2 (1960), Seiten 81-83. Diese Umlösungsverfahren werden in Gegenwart von Silber-
20 halogenidlösungsmitteln vorgenommen. Die bei diesen Verfahren verwendete leichter lösliche Silberhalogenidemulsion ist vorzugsweise eine feinkörnige Silberhalogenidemulsion mit einem mittleren Korndurchmesser, der kleiner ist als der der schwerer löslichen Silberhalo-
25 genidemulsion.

Es ist weiterhin bekannt, zur Herstellung von feinkörnigen Silberhalogenidemulsionen Silberhalogenid in Gegenwart von Verbindungen auszufällen, die das Wachstum der Silberhalogenidkörner hemmen. Beispielsweise sei verwiesen
30 auf die deutsche Auslegeschrift 2 053 023, die deutschen Offenlegungsschriften 2 161 044 und 2 053 961 und die belgische Patentschrift 710 602.

Die Vorteile der angegebenen Umlöseverfahren liegen u.a. in der kontrollierten Ostwald-Reifung und vor allem in der Vermeidung örtlicher Silberionenübersättigungen.

5 Eine Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidemulsionen bereitzustellen.

Es wurde ein neues Verfahren zur Herstellung einer Silberhalogenidemulsion gefunden, bei dem eine feinkörnige Silberhalogenidausgangsemulsion mit einer vergleichs-
10 weise schwerer löslichen Silberhalogenidausgangsemulsion unter Umlösung der feinkörnigen Emulsion und Auffällung auf die schwerer lösliche Emulsion vermischt wird. Die feinkörnige Silberhalogenidausgangsemulsion wird im folgenden als Emulsion I und die vergleichs-
15 weise schwerer lösliche Silberhalogenidausgangsemulsion als Emulsion II bezeichnet.

Erfindungsgemäß wird

1) die Silberhalogenidemulsion I hergestellt durch Umsetzung eines wasserlöslichen Silbersalzes mit einem
20 wasserlöslichen Halogenid in Gegenwart einer Verbindung, die das Wachstum von Silberhalogenidkörnern hemmt, und

2) die angegebene Umlösung und Auffällung der Emulsion I auf die Emulsion II in Gegenwart eines Silberhalogenidlösungsmittels vorgenommen.
25

Weiterhin wurden lichtempfindliche photographische Silberhalogenidmaterialien gefunden, die auf einem Schichtträger derartig hergestellte Emulsionen in wenigstens einer Schicht enthalten.

- 5 Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder gefunden, bei dem ein erfindungsgemäßes photographisches Aufzeichnungsmaterial bildmäßig belichtet und entwickelt wird.

10 Bezüglich der Verbindungen, die erfindungsgemäß das Kornwachstum hemmen, gibt es keine grundsätzliche Einschränkung. Geeignet sind insbesondere derartige Verbindungen, die von Silberhalogenidkörnern stark adsorbiert werden und keine löslichen Komplexe mit Silber, bzw. Silberhalogenid ergeben. Verwendbar sind beispielsweise folgende Verbindungen:

- 15 1. Die aus der DE-AS 2 053 023 bekannten Verbindungen der folgenden allgemeinen Formel I



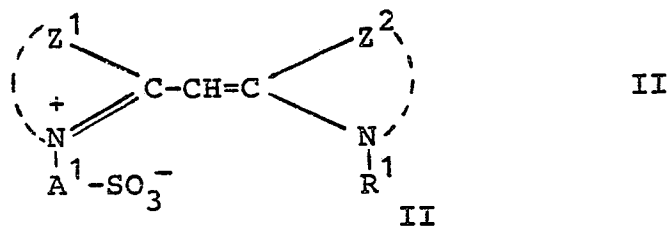
in der bedeuten:

- 20 Z und X (gleich oder verschieden) je einen Heterocyclus, einen substituierten Heterocyclus oder einen Heterocyclus mit anelliertem Ring, wobei der Heterocyclus eine =N-Gruppe enthält, und
A eine chemische Einfachbindung, eine Alkylen-
25 gruppe, die durch ein Sauerstoffatom oder eine -N(R)-Gruppe unterbrochen sein kann, wobei R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit höchstens 4 C-Atomen bedeutet, eine Arylengruppe, eine Alkenylengruppe oder eine -S-Alkylen-S- oder
30 -S-Alkylen-Gruppe, wobei die Alkylengruppen durch ein Sauerstoffatom oder eine -N(R)-Gruppe, in der R dieselbe Bedeutung hat wie oben, unterbrochen sein können.

Besonders geeignete Verbindungen sind die in der DE-AS 2 053 023 aufgeführten Verbindungen 1 - 13.

2. Purinbasen, z.B. Adenin.

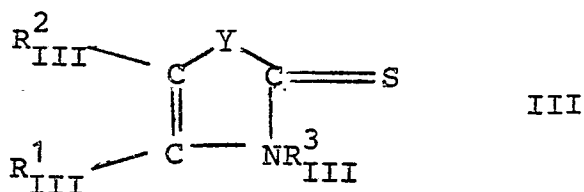
5 3. Sensibilisierungsfarbstoffe für Silberhalogenid, insbesondere Farbstoffe, die im blauen Bereich sensibilisieren. Geeignete Verbindungen sind z.B. die in der DE-OS 2 533 374 angegebenen Sensibilisierungsfarbstoffe. Besonders geeignete entsprechen
10 folgender Formel II



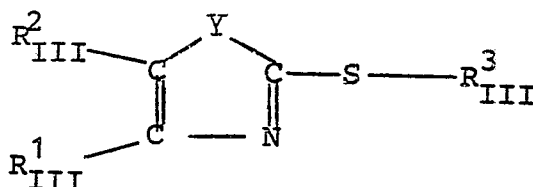
In der Formel (II) bedeutet Z^1 die zur Vervollständigung eines Benzothiazolringes oder Naphthothiazolringes notwendige Atomgruppierung. A^1 bedeutet eine Alkylengruppe mit 4 oder weniger Kohlenstoffatomen, die mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein kann, beispielsweise eine Ethylengruppe, eine 1,3-Propylengruppe, eine 1,4-Butylengruppe oder eine 2-Hydroxy-1,3-butylengruppe und dgl. R^1_{II} bedeutet eine Gruppe $-A^2-SO_3H$ oder $-A^2-CO_2H$, worin A^2 die gleiche Bedeutung wie A^1 besitzt, wobei die Reste A^1 und A^2 gleich oder unterschiedlich sein können, und Z^2 bedeutet die zur Vervollständigung eines Naphthothiazolringes notwendige Atomgruppierung.

Verwiesen wird insbesondere auf die Verbindungen I-1 bis I-10 der DE-OS 2 533 374.

4. Verbindungen der Formel III



5 die gegebenenfalls auch in der tautomeren Form



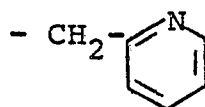
vorliegen können.

Hierbei bedeuten

Y : -O-, -S- oder $\text{-NR}_{\text{III}}^4\text{-}$

10 $\text{R}_{\text{III}}^1, \text{R}_{\text{III}}^2$: gleich oder verschieden; H, Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, insbesondere Methyl, Aryl, insbesondere Phenyl
 15 oder zusammen die zur Vervollständigung eines annellierten, gegebenenfalls substituierten aromatischen Systems erforderlichen Ringglieder, bevorzugt die Ringglieder zur Vervollständigung eines Phenyl- oder Naphthylringes. Geeignete Substituenten sind z.B. -NH_2 , SO_3H , Cl.

R_{III}^3 H oder eine mit einem N-haligen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus substituierte Alkylengruppe, z.B.



5 R_{III}^4 einen Alkylrest, insbesondere mit 1 - 4 C-Atomen, z.B. Methyl oder einen Aryl-, insbesondere einen Phenylrest oder H.

Besonders geeignet sind folgende Verbindungen:

Tabelle 1

10	Nr.	Verbindung
----	-----	------------

1.1		Adenin
-----	--	--------

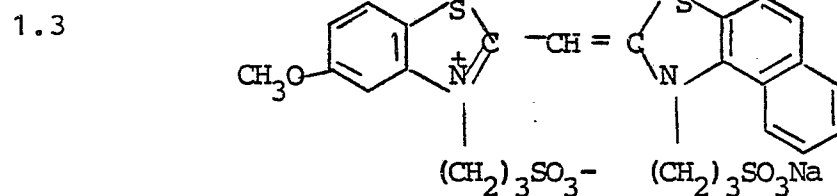
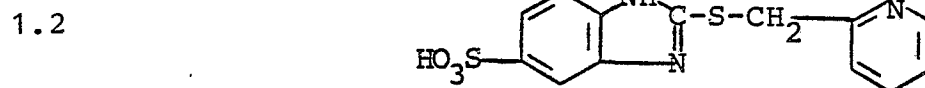
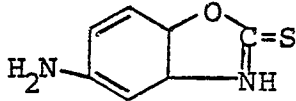
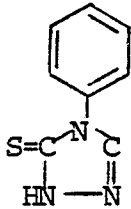
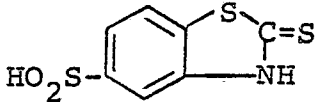
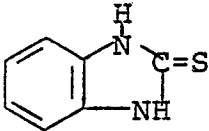
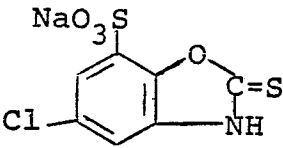
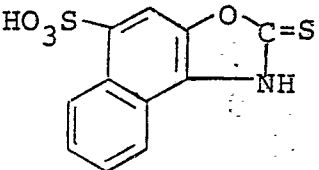


Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung
1.6	
1.7	
1.8	
1.9	
1.10	
1.11	

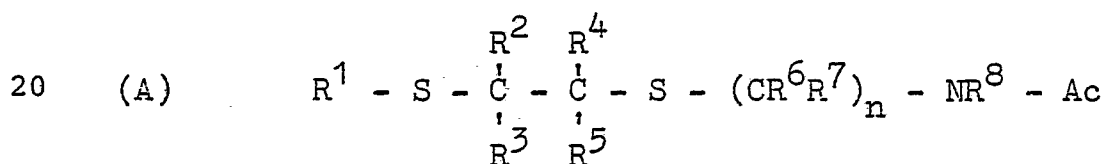
Aus den US-Patenten 4 225 666 und 4 183 756 und der korrespondierenden DE-OS 2 907 596 ist bereits ein Verfahren zur Herstellung einer spektral sensibilisierten, strahlungsempfindlichen Silberhalogenidemulsion bekannt, bei dem man in ein Reaktionsgefäß eine wäßrige Lösung eines Silbersalzes, eine wäßrige Lösung eines Halogenidsalzes, ein Peptisationsmittel und einen spektral sensibilisierenden Methinfarbstoff einführt.

Aus der US-PS 2 735 766 ist es bekannt, daß die Wanderung eines photographischen, spektral sensibilisierenden Farbstoffes eliminiert oder vermindert werden kann, wenn ein spektral sensibilisierender Merocyaninfarbstoff während der Silberhalogenidausfällung zugegeben wird. Aus der US-PS 2 735 766 ist des weiteren das Vermischen des spektral sensibilisierenden Farbstoffes mit entweder dem Silbersalz oder dem Halogenidsalz vor dem Zusammenbringen der Salze zum Zwecke der Silberhalogenidbildung bekannt.

Aus der US-PS 3 628 960, in der die spektrale Sensibilisierung einer gemischten Silberhalogenidemulsion mit einem Methinfarbstoff beschrieben wird, ist es des weiteren bekannt, daß die Farbstoffe durch einen separaten Zusatz zugegeben werden können oder aber mit einem oder mehreren der Komponenten vermischt werden, die zur Erzeugung der verschiedenen Silberhalogenidkörner verwendet werden. Die Zugabe der Farbstoffe kann dabei während der physikalischen oder chemischen Reifung oder während einer anderen Verfahrensstufe vor dem Auftrag der Emulsion auf einen Träger erfolgen.

Aus diesen Veröffentlichungen ist aber nicht bekannt, erfindungsgemäß eine leichter lösliche Emulsion in Gegenwart wachstumshemmender Verbindungen herzustellen und diese Emulsion auf eine schwerer lösliche Emulsion in
 5 Gegenwart eines Lösungsmittels aufzufällen.

Als Silberhalogenidlösungsmittel sind beispielsweise geeignet: Halogenide, vorzugsweise Alkali und Ammoniumhalogenide, insbesondere Bromide oder Chloride; Ammoniak; Thiocyanate, insbesondere Alkali oder Ammoniumthiocyanat;
 10 Sulfite, insbesondere Alkali oder Ammoniumsulfite; Thio-sulfat; organische Amine; Thioether und Imidazolderivate. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden organische Thioether verwendet. Geeignete Thioether sind beispielsweise beschrieben in den US-Patentschriften
 15 3 271 157, 3 507 657, 3 531 289 und 3 574 628. Besonders geeignete Thioether sind weiterhin beschrieben in den deutschen Offenlegungsschriften 2 614 862 und 2 824 249. Besonders geeignete Thioether entsprechen den folgenden allgemeinen Formeln:



worin bedeuten:

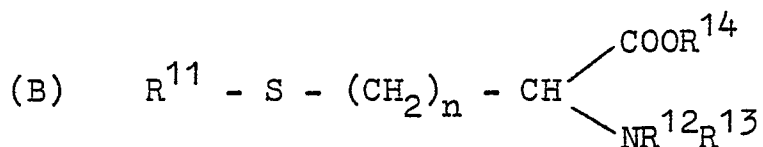
R^1 = aliphatischer, cycloaliphatischer Aryl- oder
Aralkylrest;

$R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ = gleich oder verschieden,
Wasserstoff oder Alkyl;

5 R^8 = Wasserstoff;

Ac = Acylrest;

n = eine ganze Zahl, mindestens 1.



worin bedeuten:

10 n = eine ganze Zahl von 1 bis 5;

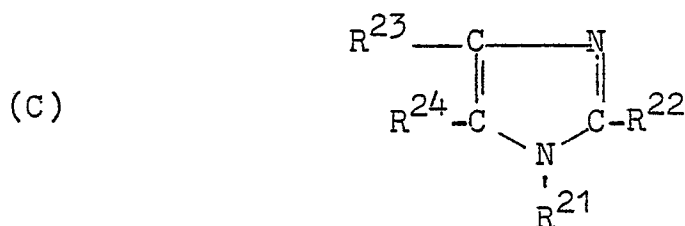
R^{11} = Alkyl mit 1 - 5 C-Atomen;

R^{12} = Wasserstoff, Alkyl mit 1 - 5 C-Atomen oder
eine von einer Carbonsäure abgeleitete
Acylgruppe;

15 R^{13} = Wasserstoff oder Alkyl mit 1 - 5 C-Atomen;

R^{14} = Wasserstoff, Alkyl mit 1 - 5 C-Atomen, Aryl
oder ein salzbildendes Kation.

20 Geeignete Imidazolderivate sind beschrieben in der
deutschen Offenlegungsschrift 2 758 711. Besonders geeig-
nete Imidazole entsprechen der folgenden allgemeinen For-
mel C:



worin bedeuten:

5 $R^{21}, R^{22}, R^{23}, R^{24}$ = gleich oder verschieden, Wasserstoff und/oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylrest.

Besonders geeignete Lösungsmittel sind in Tabelle 2 aufgeführt:

Tabelle 2

10	Nummer	Verbindung
	2.1	Methionin
	2.2	$\text{CH}_3\text{-S-}\overline{\text{CH}_2}\text{-}\overline{7}\text{-S-}\overline{\text{CH}_2}\text{-}\overline{7}\text{-NH-CO-NH}_2$
	2.3	Imidazol
	2.4	NH_4Br
15	Die Emulsion I ist eine feinkörnige Emulsion und hat vorzugsweise einen mittleren Korndurchmesser von $< 0,25/\mu\text{m}$, insbesondere $< 0,1/\mu\text{m}$. Derartige Emulsionen, auch Lippmann-Emulsionen genannt, können nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Geeignete Verfahren sind beispielsweise beschrieben in P. GLAFKIDES, Photographic Chemistry, Bd. 1 (1958), Fountain Press, London.	
20		

In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Emulsionen nach dem Doppelstrahlverfahren hergestellt.

Die bei der Herstellung der Emulsion I erfindungsgemäß zu verwendenden wachstumhemmenden Verbindungen können der Emulsion I zu jedem Zeitpunkt ihrer Herstellung zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden sie der Vorlage zugesetzt, in der die Emulsion I ausgefällt wird. Sie können aber auch den Ausgangslösungen, insbesondere der halogenidhaltigen Ausgangslösung zugesetzt werden. Die anzuwendenden Mengen hängen von der gewünschten Endgröße der Silberhalogenidkristalle der Emulsion I ab und liegen im allgemeinen zwischen 0,2 g und 10 g pro Mol Silberhalogenid. Die Halogenidzusammensetzung der Emulsion I kann in weiten Grenzen variiert werden, je nach der gewünschten Halogenidzusammensetzung der angestrebten fertigen Emulsion. Verwendet werden können insbesondere Silberchlorid, Silberbromid oder Gemische davon, gegebenenfalls mit einem Jodidgehalt von < 35 Mol-%, vorzugsweise < 10 Mol-%.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Emulsionen vom Typ II haben im allgemeinen einen mittleren Korndurchmesser von $> 0,1 \mu\text{m}$, insbesondere $> 0,20 \mu\text{m}$. In einer bevorzugten Ausführungsform haben sie einen mittleren Korndurchmesser $> 0,25 \mu\text{m}$.

Die Halogenidzusammensetzung und der Habitus der Körner der Emulsion II kann in weiten Grenzen variieren und von Silberchlorid-, Silberchloridbromid-, Silberbromid-, Silberchloridbromidjodid- und Silberbromidjodidemulsionen bis zu reinen Silberjodidemulsionen reichen. Sie kann nach den bekannten Verfahren hergestellt werden. Verwendbar sind sowohl mono- als auch heterodisperse Emulsionen.

Falls Silberhalogenidemulsionen mit höherer Innenempfindlichkeit gewünscht werden, kann die Emulsion II vor Auffällung der Emulsion I in bekannter Weise chemisch gereift werden. Diese Reifung kann beispielsweise erfolgen
5 durch Zusatz schwefelhalter Verbindungen, durch Reduktionsmittel oder durch Zusatz von Edelmetallen bzw. Edelmetallverbindungen. Verwiesen sei in diesem Zusammenhang auf die US-PS 3 206 313.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird zunächst als
10 Vorfällung die Emulsion II hergestellt, die gegebenenfalls konzentriert und entsalzt werden kann. Die weitere Substanzzufuhr, die erfindungsgemäß durch Zugabe der Emulsion I erfolgt, kann dabei so eingerichtet werden, daß mehr als 50 Mol-% vorzugsweise mehr als
15 80 Mol-% des eingesetzten Silberhalogenids in der Form der Emulsion I zugesetzt wird. Auch die Emulsion I kann konzentriert und entsalzt werden.

Die Zugabe der Emulsion I sowie der erfindungsgemäß zu verwendenden Silberhalogenidlösungsmittel kann grundsätzlich gleichzeitig oder zu unterschiedlichen Zeiten,
20 auf einmal oder in mehreren Teilen oder kontinuierlich erfolgen. Die Konzentrationen der benutzten Silberhalogenidemulsionen I und II kann in weiten Grenzen variiert werden, ebenso die weiteren Umlösungsparameter wie pAg,
25 pH, Temperatur und Umlösezeit, wobei die Temperatur vorteilhafterweise zwischen 40°C und 80°C und die Umlösungszeit zwischen 5 Minuten und 90 Minuten gewählt wird. Die Menge der erfindungsgemäß zu verwendenden Silberhalogenidlösungsmittel läßt sich im allgemeinen
30 in einer Versuchsreihe leicht ermitteln und liegt vorzugsweise zwischen 0,1 g bis 50 g pro Mol eingesetzten

Silberhalogenid, vorzugsweise zwischen 0,5 und 50 g pro Mol eingesetzten Silberhalogenids.

5 Es war überraschend festzustellen, daß feinkörnige Emulsionen, die in Gegenwart von wachstumhemmenden Substanzen hergestellt wurden, trotzdem zur Umlösung benutzt werden können und sogar verbesserte sensitometrische Eigenschaften ergaben im Vergleich zu solchen Emulsionen, die ohne wachstumhemmende Substanzen hergestellt wurden.

10 Erfindungsgemäß können grundsätzlich Emulsionen für die verschiedensten photographischen Materialien hergestellt werden wie z.B. negativarbeitende Emulsionen mit hoher Oberflächenempfindlichkeit, negativarbeitende Emulsionen mit hoher Innenempfindlichkeit, direkt positiv arbeitende Emulsionen, die oberflächlich verschleiert
15 oder oberflächlich unverschleiert sein können, Emulsionen mit geschichtetem Kornaufbau, print-out Emulsionen, Umkehremulsionen, Emulsionen für Schwarzweiß und für Colormaterialien sowie Emulsionen mit definierter Korn-
20 verteilung und Halogenidtopographie, insbesondere mit definiertem Halogenid-, insbesondere Jodidgradienten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Silberhalogenidemulsionen können aus reinen Silberhalogeniden sowie aus Gemischen verschiedener Silberhalogenide bestehen.
25 Beispielsweise können die Silberhalogenidkörner der Emulsionen aus Silberchlorid, Silberbromid, Silberjodid, Silberchloridbromid, Silberchloridjodid, Silberbromidjodid und Silberchloridbromidjodid bestehen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Silberhalogenidemulsionen sowie die Ausgangsemulsionen I und II können zur Entfernung der wasserlöslichen Salze entweder in bekannter Weise erstarrt, genudelt und gewässert werden
5 oder auch mit einem Koagulierungs mittel koaguliert und anschließend gewaschen werden, wie es beispielsweise aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 614 862 bekannt ist.

Die erfindungsgemäß hergestellte Emulsion sowie auch
10 gegebenenfalls die Ausgangsemulsionen, insbesondere die Emulsion II können chemisch sensibilisiert werden, z.B. durch Zusatz schwefelhaltiger Verbindungen bei der chemischen Reifung, beispielsweise Allylisothiocyanat, Allylthioharnstoff, Natriumthiosulfat.
15 Als chemische Sensibilisatoren können ferner auch Reduktionsmittel, z.B. die in den belgischen Patentschriften 493 464 oder 568 687 beschriebenen Zinnverbindungen, ferner Polyamine wie Diäthylentriamin oder Aminomethylsulfinsäure-Derivate, z.B. gemäß der belgischen Patentschrift 547 323, verwendet werden.
20

Geeignet als chemische Sensibilisatoren sind auch Edelmetalle bzw. Edelmetallverbindungen wie Gold, Platin,

Palladium, Iridium, Ruthenium oder Rhodium. Diese Methode der chemischen Sensibilisierung ist in dem Artikel von R. Koslowsky, Z.Wiss.Phot. 46, 65 - 72 (1951), beschrieben.

5 Es ist ferner möglich, die Emulsionen mit Polyalkylen-oxid-Derivaten zu sensibilisieren, z.B. mit Polyäthylen-oxid eines Molekulargewichts zwischen 1 000 und 20 000, ferner mit Kondensationsprodukten von Alkylenoxiden und
10 aliphatischen Alkoholen, Glykolen, cyclischen Dehydratisierungsprodukten von Hexitolen, mit alkylsubstituierten Phenolen, aliphatischen Carbonsäuren, aliphatischen Aminen, aliphatischen Diaminen und Amiden. Die Kondensationsprodukte haben ein Molekulargewicht von mindestens 700, vorzugsweise von mehr als 1 000. Zur Erzie-
15 lung besonderer Effekte kann man diese Sensibilisatoren selbstverständlich kombiniert verwenden, wie in der belgischen Patentschrift 537 278 und in der britischen Patentschrift 727 982 beschrieben.

Die Emulsionen können auch optisch sensibilisiert sein,
20 z.B. mit den üblichen Polymethinfarbstoffen wie Neutrocyanine, basischen oder sauren Carbocyaninen, Rhodacyaninen, Hemicyaninen, Styrylfarbstoffen, Oxonolen und ähnlichen. Derartige Sensibilisatoren sind in dem Werk von F.M. Hamer "The Cyanine Dyes and related Compounds",
25 1964, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, beschrieben.

Die Emulsionen können die üblichen Stabilisatoren enthalten, wie z.B. homöopolare oder salzartige Verbindungen

des Quecksilbers mit aromatischen oder heterocyclischen Ringen wie Mercaptotriazole, einfache Quecksilbersalze, Sulfoniumquecksilberdoppelsalze und andere Quecksilberverbindungen. Als Stabilisatoren sind ferner geeignet

5 Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind in dem Artikel von Birr, Z.Wiss.Phot. 47 (1952), 2 - 58, beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren sind u.a.

10 heterocyclische Mercaptoverbindungen, z.B. Phenylmercaptotetrazol, quaternäre Benzthiazol-Derivate und Benzotriazol.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, als Bindemittel oder Schutzkolloid für die erfindungsgemäße photographische

15 Emulsion Gelatine zu verwenden, es können aber auch andere Kolloide verwendet werden. So können beispielsweise verschiedene synthetische hydrophile Materialien mit einem hohen Molekulargewicht, wie z.B. Pfropfpolymere von Gelatine und anderen Materialien mit einem hohen

20 Molekulargewicht; Proteine, wie Albumin, Casein und dgl.; Cellulosederivate, wie Hydroxyäthylcellulose, Carboxymethylcellulose, Cellulosesulfat und dgl.; Saccharidderivate, wie Natriumalginat, Stärkederivate und dgl.; Homopolymere oder Copolymere, wie Polyvinyl-

25 alkohol, teilweise acetalisierter Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylamid, Polyvinylimidazol und Polyvinylpyrazol.

Geeignete Gelatine-Pfropfpolymere, die erfindungsgemäß

30 verwendet werden können, sind solche, die erhalten werden durch Aufpfropfen von Homopolymeren oder Copoly-

meren von Vinylmonomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Derivaten davon, wie z.B. den Estern, Amiden und dgl. davon, Acrylnitril, Styrol und dgl., auf Gelatine. Bevorzugt sind insbesondere Pfropfpolymere von Gelatine mit Polymeren, die mit Gelatine bis zu einem gewissen Ende verträglich sind, wie z.B. Polymere von Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid und Hydroxyalkylmethacrylaten.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Formaldehyd oder halogensubstituierten Aldehyden, die eine Carboxylgruppe enthalten wie Mucobromsäure, Diketonen, Methansulfonsäureester und Dialdehyden.

Weiterhin können die photographischen Schichten mit Härtern des Epoxityps, des heterocyclischen Äthylenimins oder des Acryloyltyps gehärtet werden. Beispiele derartiger Härter sind z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 2 263 602 oder in der britischen Patentschrift 1 266 655 beschrieben. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbphotographische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind.

Es ist ferner möglich, die photographischen Schichten bzw. die farbphotographischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten, wie in den britischen Patentschriften 5 1 193 290, 1 251 091, 1 306 544, 1 266 655, der französischen Patentschrift 71 02 716 oder der deutschen Offenlegungsschrift 2 332 317 beschrieben ist. Beispiele derartiger Härter sind alkyl- oder arylsulfonylgruppenhaltige Diazin-Derivate, Derivate von hydrierten 10 Diazinen oder Triazinen, wie z.B. 1,3,5-Hexahydrotriazin, fluorsubstituierte Diazin-Derivate, wie z.B. Fluorpyrimidin, Ester von 2-substituierten 1,2-Dihydrochinolin- oder 1,2-Dihydroisochinolin-N-carbonsäuren. Brauchbar sind weiterhin Vinylsulfonsäurehärter, Carbodiimid- oder Car- 15 bamoylhärter, wie z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 2 263 602, 2 225 230 und 1 808 685, der französischen Patentschrift 1 491 807, der deutschen Patentschrift 872 153 und der DDR-Patentschrift 7218 beschrieben. Weitere brauchbare Härter sind beispielsweise in 20 der britischen Patentschrift 1 268 550 beschrieben.

Die vorliegende Erfindung kann sowohl für die Herstellung schwarz-weißer als auch farbiger photographischer Bilder angewendet werden. Farbige photographische Bilder können z.B. nach dem bekannten Prinzip der chromogenen Entwick- 25 lung in Anwesenheit von Farbkupplern, die mit dem Oxidationsprodukt von farbgebenden p-Phenylendiamin-Entwicklern unter Bildung von Farbstoffen reagieren, hergestellt werden.

Die Farbkuppler können beispielsweise dem Farbentwickler nach dem Prinzip des sogenannten Einentwicklungsverfahrens zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das photographische Material selbst die üblichen
5 Farbkuppler, die in der Regel den Silberhalogenidschichten einverleibt sind. So kann die rotempfindliche Schicht beispielsweise einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes enthalten, in der Regel einen Kuppler vom Phenol- oder α -Naphthol-
10 typ. Die grümpfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes enthalten, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons oder des Imidazolons Verwendung finden. Die blauempfindliche Schicht kann beispielsweise einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung enthalten. Farbkuppler dieser Art sind in großer Zahl bekannt und in einer Viel-
15 zahl von Patentschriften beschrieben. Beispielhaft sei hier auf die Veröffentlichung "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III (1961) und K. Venkataraman in "The Chemistry of Synthetic Cyes", Vol. 4, 341 - 387,
20 Academic Press, 1971, hingewiesen.
25

Als weitere nicht-diffundierende Farbkuppler können 2-Äquivalentkuppler verwendet werden; diese enthalten in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Substituenten, so daß sie zur Farbbildung nur zwei Äquivalente Silber-

- halogenid benötigen im Unterschied zu den üblichen 4-Äquivalentkupplern. Zu den einsetzbaren 2-Äquivalentkupplern gehören beispielsweise die bekannten DIR-Kuppler, bei denen der abspaltbare Rest nach Reaktion mit Farb-entwickleroxida-
5 tionsprodukten als diffundierender Entwicklungsinhibitor in Freiheit gesetzt wird. Weiterhin können zur Verbesserung der Eigenschaften des photographischen Materials die sogenannten Weißkuppler eingesetzt werden.
- 10 Die nicht-diffundierenden Farbkuppler und farbgebenden Verbindungen werden den lichtempfindlichen Silberhalogenid-emulsionen oder sonstigen Gießlösungen nach üblichen bekannten Methoden zugesetzt. Wenn es sich um wasser- oder alkalilösliche Verbindungen handelt, können sie den Emul-
15 sionen in Form von wäßrigen Lösungen, gegebenenfalls unter Zusatz von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie Äthanol, Aceton oder Dimethylformamid, zugesetzt werden. Soweit es sich bei den nicht-diffundierenden Farbkupplern und farbgebenden Verbindungen um was-
20 ser- bzw. alkaliunlösliche Verbindungen handelt, können sie in bekannter Weise emulgiert werden, z.B. indem eine Lösung dieser Verbindungen in einem niedrigsiedenden organischen Lösungsmittel direkt mit der Silberhalogenid-emulsion oder zunächst mit einer wäßrigen Gelatinelösung
25 vermischt wird, worauf das organische Lösungsmittel in üblicher Weise entfernt wird. Ein so erhaltenes Gelatineemulgat der jeweiligen Verbindung wird anschließend mit der Silberhalogenidemulsion vermischt. Gegebenenfalls verwendet man zur Einemulgierung derartiger hydro-

- phober Verbindungen zusätzlich noch sogenannte Kuppler-
lösungsmittel oder Ölformer; das sind in der Regel höher-
siedende organische Verbindungen, die die in den Silber-
halogenidemulsionen zu emulgierenden, nicht-diffundieren-
5 den Farbkuppler und Entwicklungsinhibitor abspaltenden
Verbindungen in Form öligler Tröpfchen einschließen. Ver-
wiesen sei in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die
US-Patentschriften 2 322 027, 2 533 514, 3 689 271,
3 764 336 und 3 765 897.
- 10 Die erfindungsgemäß hergestellten Emulsionen können
auf die üblichen Schichtträger aufgetragen werden,
z.B. Träger aus Celluloseestern wie Celluloseacetat
oder Celluloseacetobutyrat, ferner Polyester, insbe-
sondere Polyäthylenterephthalat oder Polycarbonate,
15 insbesondere auf Basis von Bis-phenylolpropan. Ge-
eignet sind ferner Papierträger, die gegebenenfalls
wasserundurchlässige Polyolefinschichten, z.B. aus
Polyäthylen oder Polypropylen, enthalten können, ferner
Träger aus Glas oder Metall.
- 20 Für eine Schwarzweißentwicklung sind die üblichen be-
kannten Schwarzweißentwicklerverbindungen geeignet,
wie z.B. die Hydroxybenzole, 3-Pyrazolidone. Zur Er-
zeugung von Farbbildern können die üblichen Farbent-
wicklersubstanzen verwendet werden, z.B. N,N-Dimethyl-
25 p-phenylendiamin, 4-Amino-3-methyl-N-äthyl-N-methoxy-
äthylanilin, 2-Amino-5-diäthylaminotoluol, N-Butyl-N-
ω-suflobutyl-p-phenylendiamin, 2-Amino-5-(N-äthyl-N-
β-methansulfonamidäthyl-amino)-toluol, N-Äthyl-N-β-
hydroxyäthyl-p-phenylendiamin, N,N-Bis-(β-hydroxyäthyl)-

p-phenylendiamin, 2-Amino-5-(N-äthyl-N-ß-hydroxyäthyl-amino)-toluol. Weitere brauchbare Farbentwickler sind beispielsweise beschrieben in J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951).

Beispiel 1

Nach Maßgabe der in der folgenden Tabelle 3 angegebenen Werte werden zunächst eine schwerlösliche Emulsion II und eine leichterlösliche Emulsion I hergestellt. Die
5 Emulsion II ist eine Silberbromidemulsion mit 10 Mol-% Silberiodid. Sie wird in bekannter Weise mit Hilfe eines pAg-gesteuerten Doppelstrahlverfahrens entsprechend der GB-PS 1 027 146 hergestellt und ist homodispers. Sie enthält 1,25 Mol Silberhalogenid pro kg und 40 g Gelatine
10 pro kg. In allen Proben gemäß Tabelle 3 wird die gleiche Emulsion II verwendet. Die leichterlösliche Emulsion I ist eine reine Silberbromidemulsion, die mit Hilfe eines pAg-gesteuerten Doppelstrahlverfahrens hergestellt wird. Sie enthält 1,25 Mol Silberhalogenid pro kg und 28 g
15 Gelatine pro kg. Bei ihrer Herstellung werden die in Tabelle 3 angegebenen Wachstumshemmer vor der Fällung der vorgelegten Gelatinelösung zugesetzt.

Jeweils 3000 g der Emulsion I werden mit 500 g der Emulsion II vermischt und in Gegenwart der in Tabelle 3
20 angegebenen Lösungsmittel digeriert, bis die Umlösung abgeschlossen ist.

Anschließend wird koaguliert, gewaschen und schließlich unter Zusatz von Wasser und Gelatine in bekannter Weise redispersiert und danach in üblicher Weise chemisch
25 sensibilisiert. Die in Tabelle 3 angegebenen fertigen Emulsionen weisen eine enge Korngrößenverteilung auf.

- Zur Bestimmung der sensitometrischen Eigenschaften wird eine Probe der Emulsion auf einen geeigneten Träger gegossen, wobei vor dem Guß jeweils auf je ein kg der Emulsionsproben 20 ml 1%ige wäßrige Lösung von 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden 35 ml 7,5 %ige wäßrige Lösung von Saponin und 35 ml 2%ige wäßrige Lösung von Mucochlorsäure gegeben werden. Das erhaltene photographische Material wird in üblicher Weise durch einen Graukeil bildmäßig belichtet und bei 20°C 7 Minuten lang in dem folgenden Entwickler entwickelt:

Entwickler

	Äthylendiamintetraessigsäure	1,5 g
	Natriumhexamethaphosphat	1 g
	Natriumsulfit, sicc.	60 g
15	Borax	15 g
	Kaliumbromid	3 g
	Hydrochinon	6 g
	1-Phenyl-3-pyrazolidon	0,7 g

mit Wasser auf 1 l.

- 20 Es werden die aus Tabelle 3 ersichtlichen Werte erhalten.

Tabelle 3

Probe	Emulsion I			fertige Emulsion				
Nr.	Verbindung	Wachstumshemmer g/Mol Silberhalo- genid	mittlerer Korn- durchmesser der Emulsion I (µm)	Verbindung	Lösungsmittel g/Mol Sil- berhaloge- nid	E	S	mittlerer Korn- durchmesser der fertigen Emul- sion (µm)
1	-	-	0,06	2.4	30	100	0,19	0,54
2 ⁺	1.1	0,34	0,05	2.4	30	115	0,14	0,54
3 ⁺	1.2	1,13	0,05	2.4	30	105	0,15	0,53
4	-	-	0,06	2.1 2.4	7,5 15	115	0,12	0,45
5 ⁺	1.1	0,34	0,05	2.1 2.4	7,5 15	125	0,12	0,46
6	-	-	0,06	2.2 2.4	0,75 15	185	0,20	0,80
7 ⁺	1.2	1,13	0,05	2.2 2.4	0,75 15	217	0,16	0,80
8	-	-	0,06	2.1 2.4	8,1 14,5	220	0,15	0,86
9 ⁺	1.3	0,25	0,05	2.1 2.4	8,1 14,5	218	0,12	0,75

A-G 1627

+) = erfindungsgemäße Proben

E = rel. Empfindlichkeit, wobei eine Verdoppelung des angegebenen Wertes einer Verdoppelung der Empfindlichkeit entspricht.

5 S = Schleier

Die Proben 2, 3, 5, 7 und 9 sind erfindungsgemäß und zeigen gegenüber Vergleichsproben, die ohne Verwendung von Wachstumshemmern hergestellt wurden, eine überraschende Verbesserung der Empfindlichkeits/Körnigkeits/Schleier Relation.

10

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung einer Silberhalogenid-emulsion, bei dem eine feinkörnige Silberhalogenidausgangsemulsion I auf eine vergleichsweise schwerer lösliche Silberhalogenidausgangsemulsion II unter Umlösung der Emulsion I aufgefällt wird, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5
- 1) die Emulsion I durch Umsetzung eines löslichen Silbersalzes und eines löslichen Halogenids in Gegenwart wenigstens einer das Kornwachstum hemmenden Verbindung hergestellt wird und
- 10
- 2) die angegebene Umlösung in Gegenwart wenigstens eines Silberhalogenidlösungsmittels vorgenommen wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die das Kornwachstum hemmende Verbindung
- a) eine Purinbase
- b) eine Verbindung der folgenden Formel I

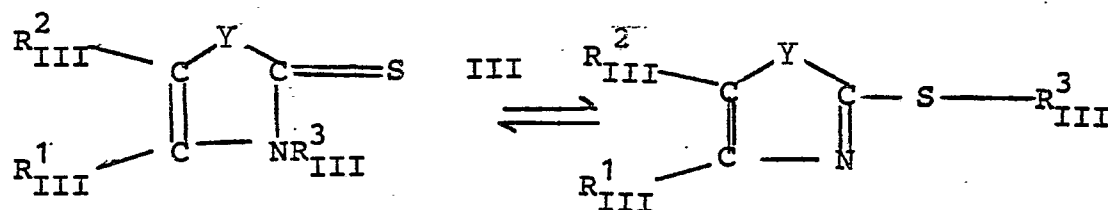


20 in der bedeuten

Z und X (gleich oder verschieden) je einen Heterocyclus, einen substituierten Heterocyclus oder einen Heterocyclus mit anelliertem Ring, wobei der Heterocyclus eine =N-Gruppe enthält, und

A eine chemische Einfachbindung, eine Alkylengruppe, die durch ein Sauerstoffatom oder eine -N(R)-Gruppe unterbrochen sein kann, wobei R ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit
 5 höchstens 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, eine Arylengruppe, eine Alkenylengruppe oder eine -S-Alkylengruppe oder -S-Alkylengruppe, wobei die Alkylengruppen durch ein Sauerstoffatom oder eine -N(R)-Gruppe, in der R dieselbe
 10 Bedeutung hat wie oben, unterbrochen sein können.

- c) ein Sensibilisierungsfarbstoff oder
- d) eine Verbindung folgender Formel III ist, die gegebenenfalls in tautomerer Form vorliegen
 15 kann



worin bedeuten

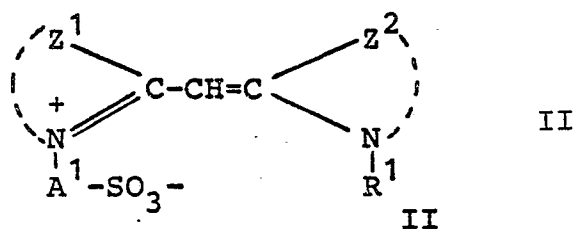
Y: -O-, -S- oder -NR⁴_{III}-

20 R¹_{III}, R²_{III} gleich oder verschieden; H, Alkyl mit 1 - 4 C-Atomen, Aryl, oder zusammen die zur Vervollständigung eines anellierten, gegebenenfalls substituierten aromatischen Systems erforderlichen Ringglieder

R^3_{III} H oder eine mit einem N-haltigen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus substituierte Alkylengruppe,

R^4_{III} einen Alkylrest, einen Arylrest oder H.

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff folgender Formel II entspricht



worin bedeuten

10 Z^1 die zur Vervollständigung eines Benzothiazolringes oder Naphthothiazolringes notwendige Atomgruppierung.

A^1 bedeutet eine Alkylengruppe mit 4 oder weniger Kohlenstoffatomen, die mit einer Hydroxylgruppe substituiert sein kann,

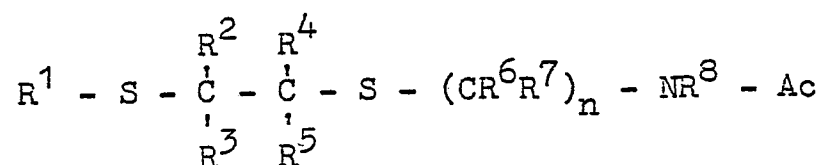
15 R^1_{II} bedeutet eine Gruppe $-A^2-SO_2H$ oder $-A^2-CO_2H$, worin A^2 die gleiche Bedeutung wie A^1 besitzt, wobei die Reste A^1 und A^2 gleich oder unterschiedlich sein können, und

20 Z^2 bedeutet die zur Vervollständigung eines Naphthothiazolringes notwendige Atomgruppierung.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberhalogenidlösungsmittel ein Ammoniumhalogenid, ein Thioether oder ein Imidazol verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Silberhalogenidlösungsmittel wenigstens eine der folgenden Verbindungen verwendet wird:

a) Ammoniumbromid

b) eine Verbindung der Formel:



10 worin bedeuten:

R^1 = aliphatischer, cycloaliphatischer Aryl- oder Aralkylrest;

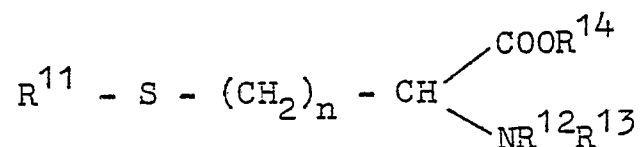
$R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ = gleich oder verschieden, Wasserstoff oder Alkyl;

15 R^8 = Wasserstoff;

Ac = Acylrest;

n = eine ganze Zahl, mindestens 1

c) eine Verbindung der Formel:



worin bedeuten:

n = eine ganze Zahl von 1 bis 5;

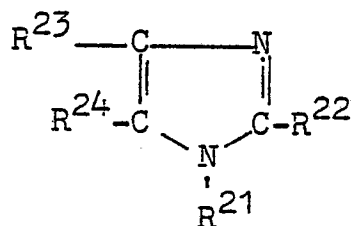
R^{11} = Alkyl mit 1 - 5 C-Atomen;

R^{12} = Wasserstoff, Alkyl mit 1 - 5 C-Atomen oder
eine von einer Carbonsäure abgeleitete
Acylgruppe;

R^{13} = Wasserstoff oder Alkyl mit 1 - 5 C-Atomen;

R^{14} = Wasserstoff, Alkyl mit 1 - 5 C-Atomen, Aryl
oder ein salzbildendes Kation

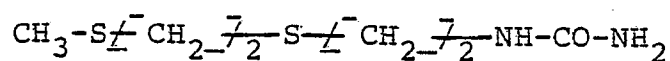
10 d) eine Verbindung der Formel



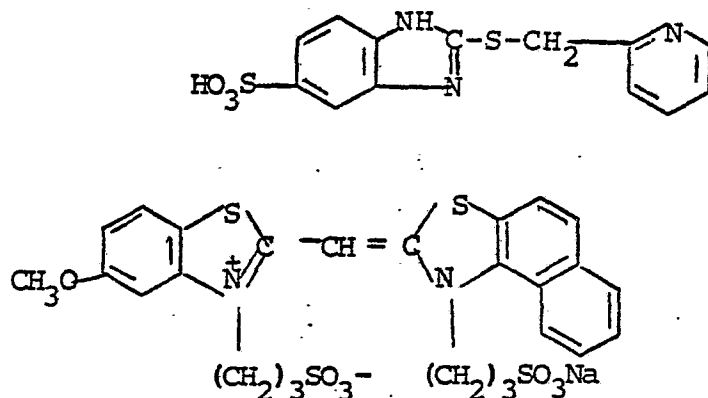
worin bedeuten:

R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} = gleich oder verschieden, Wasser-
stoff und/oder einen gegebenen-
falls substituierten Alkyl-,
Alkenyl-, Aryl- oder Aralkyl-
rest.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß
als Silberhalogenidlösungsmittel Ammoniumbromid,
Methionin oder eine Verbindung der folgenden Formel



und als das Kornwachstum hemmende Verbindung Adenin, oder eine der folgenden Verbindungen verwendet wird:



- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der mittlere Korndurchmesser der Emulsion I kleiner
als $0,25 \mu\text{m}$ und der mittlere Korndurchmesser der
Emulsion II größer als $0,25 \mu\text{m}$ ist.
- 10 8. Lichtempfindliches photographisches Aufzeichnungsma-
terial mit einem Schichtträger und wenigstens einer
lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsion, dadurch
gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion dieser
Schicht nach Anspruch 1 hergestellt worden ist.
- 15 9. Material nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
daß Farbkuppler enthalten sind.
10. Verfahren zur Herstellung photographischer Bilder durch
bildmäßige Belichtung und Entwicklung eines Materials
nach Anspruch 8.