

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 83107542.9

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 1/02**

⑱ Anmeldetag: 01.08.83

⑳ Priorität: 12.08.82 DE 3229999

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.02.84 Patentblatt 84/8

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB

⑦① Anmelder: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft**

D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: **Becker, Manfred, Dr.**
Max-Beckmann-Strasse 94
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: **Klötzer, Sieghart, Dipl.-Ing.**
Dellbrücker Hauptstrasse 203
D-5000 Köln 80(DE)

⑦② Erfinder: **Moisar, Erik, Prof. Dr.**
Roggendorfstrasse 59
D-5000 Köln 80(DE)

⑥④ **Fotografische Silberhalogenidemulsion.**

⑥⑦ **An der Oberfläche sensibilisierte Silberhalogenidkörner mit einem geschichteten Kornaufbau weisen verbesserte Eigenschaften auf.**

AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft.
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Zb/bc/c

Fotografische Silberhalogenidemulsion

Die Erfindung betrifft eine fotografische Silberhalogenidemulsion mit Silberhalogenidkörnern, die einen geschichteten Kornaufbau aufweisen, wobei die Silberhalogenidkörner an ihrer Oberfläche chemisch sensibilisiert sind. Weiterhin betrifft die Erfindung ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger und wenigstens einer Schicht, die eine erfindungsgemäße Silberhalogenidemulsion enthält.

Es ist allgemein bekannt, Silberhalogenidemulsionen, deren Körner eine hohe Innenempfindlichkeit aufweisen, herzustellen. Verwiesen wird beispielsweise auf die gemäß der US-PS 2 592 250 nach der Konvertmethode hergestellten Emulsionen sowie auf Emulsionen, deren Silberhalogenidkörner einen geschichteten Kornaufbau besitzen, wie sie beispielsweise aus der DE-AS 1 169 290 und der GB-PS 1 027 146 bekannt sind.

Es ist weiterhin bekannt, Emulsionen mit Körnern hoher Innenempfindlichkeit an der Oberfläche in üblicher Weise chemisch zu sensibilisieren. Verwiesen wird

beispielsweise auf die US-PS 3 206 313, Spalte 1, Zeile 23 ff. Hiernach wird durch übliche chemische Sensibilisierung die Oberflächenempfindlichkeit von Konvertemulsionen erhöht. Die US-PS 3 317 322 bezieht sich auf Silberhalogenidemulsionen mit einem geschichteten Kornaufbau und hoher Innenempfindlichkeit die an ihrer Oberfläche chemisch sensibilisiert sind. Aus der US-PS 2 756 148 ist es bekannt, eine Konvertemulsion z.B. dadurch herzustellen, daß zunächst eine Silberchloridbromidemulsion gefällt wird und diese anschließend durch Bromid konvertiert wird. Anschließend wird die erhaltene Konvertemulsion an ihrer Oberfläche mit einem Schwefel-Sensibilisierungsmittel sensibilisiert. Auch aus der US-PS 2 983 608 ist es bekannt, nach der US-PS 2 592 250 hergestellte Konvertemulsionen chemisch zu sensibilisieren und zusammen mit Farbkupplern in Aufzeichnungsmaterialien zu verwenden. Entsprechende Materialien werden schließlich auch in der DE-PS 2 112 729 und der US-PS 3 622 318 angegeben.

Ein Nachteil der bekannten Emulsionen mit Körnern hoher Innenempfindlichkeit, die an der Oberfläche in üblicher Weise chemisch sensibilisiert sind, ist, daß ihre sensitometrischen Eigenschaften und insbesondere ihr Verhalten gegenüber Druck, speziell bei der Verarbeitung im Entwickler, noch nicht befriedigend sind. Es stellte sich heraus, daß insbesondere an der Oberfläche sensibilisierte Konvertemulsionen bei der Verarbeitung empfindlich gegenüber Druck sind und leicht Druckspuren aufweisen, wenn unmittelbar nach Beginn der Entwicklung eine Druckeinwirkung, z.B. durch eine Transportein-

richtung, hervorgerufen wird.

Die Erscheinung, daß durch Druckeinwirkung generell Schleier hervorgerufen werden kann, ist allgemein bekannt. Verwiesen wird z.B. auf T.H. James "The Theory of the Photographic Process", 4. Auflage, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, Seite 24. Gemäß der
5 britischen Patentanmeldung 2 023 863 sollen die Einwirkungen durch Druck im trockenen Zustand durch den Zusatz bestimmter Verbindungen vermieden werden. Gegenüber Emulsionen, die keine Innenempfindlichkeit
10 aufweisen soll gemäß der DE-PS 2 112 729 und der US-PS 3 622 318 eine Verbesserung durch Verwendung oberflächlich sensibilisierter Konvertemulsionen erreicht werden.

15 Der Schutz fotografischer Aufzeichnungsmaterialien vor den Folgen der Einwirkung von Druck, insbesondere vor dem Naßdruckschleier, ist aber immer noch unbefriedigend.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, an der Oberfläche chemisch sensibilisierte Silberhalogenidemulsionen mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.
20 Insbesondere lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde, derartige Emulsionen mit verbessertem Verhalten gegenüber Druck und mit verbesserter Empfindlichkeit anzugeben.
25

Es wurde nun eine neue fotografische Silberhalogenidemulsion mit Silberhalogenidkörnern gefunden, die einen

geschichteten Kornaufbau aufweisen und die an ihrer Oberfläche chemisch sensibilisiert sind. Erfindungsgemäß enthalten die Silberhalogenidkörner wenigstens eine Schicht, die wenigstens 25 Mol-% Silberchlorid
5 enthält, wobei der Silberchloridgehalt des gesamten Silberhalogenidkorns weniger als 30 Mol-% beträgt. Die erfindungsgemäße Emulsion ist oberflächlich so stark chemisch gereift, daß das Verhältnis R der Dichte D_r erhältlich nach der Oberflächenreifung zu der Dichte D_u
10 D_u erhältlich mit der noch nicht oberflächlich gereiften aber ansonsten identischen Emulsion wenigstens 3 beträgt,

wobei zur Bestimmung von R die gereifte und die ungeriefte Emulsion jeweils in identischer Weise auf einen
15 Schichtträger aufgetragen, belichtet und im nachstehenden Entwickler der Zusammensetzung

Ascorbinsäure	10 g
p-Methylaminophenol	2,4 g
Na ₂ CO ₃ (sicc)	10 g
20 KBr	2,0 g

Wasser auf 1000 ml

17 Minuten bei 20°C entwickelt werden und wobei D_r der Wert von 90 % der Maximaldichte ist und D_u erhalten wird durch diejenige Belichtung der noch nicht
25 gereiften Emulsion, die bei der gereiften Emulsion zur Dichte D_r führt.

Unter Silberhalogenidkörnern mit einem geschichteten Kornaufbau werden Silberhalogenidkörner verstanden, die einen Kern und wenigstens eine den Kern umhüllende Schicht aufweisen, die in ihren Eigenschaften vom
30 Kern unterschieden ist. Im englischen Sprachgebrauch

werden entsprechende Emulsionen auch als Core/Shell-
Emulsionen bezeichnet, Selbstverständlich kann ein
derartiges Silberhalogenidkorn um den Kern herum nicht
nur eine Hüllenschicht sondern mehrere aufweisen. In
5 einer bevorzugten Ausführungsform wird wenigstens zeit-
weise bei der Herstellung der Emulsion unter reduzie-
renden Bedingungen gearbeitet. In einer besonders be-
vorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Kern
und/oder wenigstens eine Schicht des Kornes bei einem
10 pAg-Wert von max. 7, insbesondere bei einem pAg-Wert
kleiner als 5,0, hergestellt. Es ist aber auch möglich,
die reduzierenden Verhältnisse durch Anwendung üblicher
Reduktionsmittel zu erreichen. Geeignete reduzierende
Mittel sind z.B. Hydrazin, gegebenenfalls als Hydrat,
15 Hydrazinderivate, Ascorbinsäure, Hydrochinon oder Form-
amidinsulfinsäure (Thioharnstoffdioxid). Vorzugsweise
werden anorganische Reduktionsmittel, wie z.B. Zinn-
(II)-chlorid oder das genannte Thioharnstoffdioxid ver-
wendet. Die zugesetzte Menge an Reduktionsmittel kann
20 innerhalb weiter Grenzen schwanken, sie hängt ab von
der Art des Reduktionsmittels und des Silberhalogenids
sowie dem gewünschten Effekt. Die angewendete Menge an
reduzierendem Mittel gemäß der vorliegenden Erfindung
sollte im allgemeinen $0,75 \times 10^{-2}$ Milliäquivalent pro g
25 bereits gefälltes Silberion nicht übersteigen. In den
meisten Fällen haben sich Mengen von 0,1 bis 10 mg/kg
Silbernitrat als ausreichend erwiesen. Im Falle des
Thioharnstoffdioxids genügen z.B. Mengen von 0,5 bis
7,0 mg. Die erfindungsgemäßen Emulsionen sind vorzugs-
weise monodispers; im allgemeinen weisen mindestens 80%
30 der Emulsionskörner einen Durchmesser auf, der inner-
halb einer Abweichung von + 20 % vom mittleren Körn-

durchmesser liegt. Selbstverständlich ist es möglich, in Aufzeichnungsmaterialien Abmischungen erfindungsgemäßer monodisperser Emulsionen unterschiedlicher Korngröße zu verwenden. In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Silberhalogenidkörner regulär in dem Sinne, daß sie keine Kristallfehler durch Zwillingsbildung aufweisen.

Die Silberhalogenidkörner der erfindungsgemäßen Emulsion weisen wenigstens eine silberchloridreiche Schicht auf, die wenigstens zu 25 Mol-% aus Silberchlorid besteht. Die Anordnung der silberchloridreichen Schicht im Silberhalogenidkorn ist an sich nicht kritisch. Diese Schicht kann entweder als Kern, als eine Schicht innerhalb des Silberhalogenidkorns oder als eine äußere Hülle vorhanden sein. Vorzugsweise befindet sich die silberchloridreiche Schicht im Korninneren, und zwar vorzugsweise mindestens $0,05\mu\text{m}$ unterhalb der Oberfläche. Der Übergang von der silberchloridreichen Schicht zu Schichten anderer Silberhalogenidzusammensetzung kann als scharfe Phasengrenze ausgebildet sein oder kontinuierlich erfolgen.

Neben dem Silberchlorid enthalten die Silberhalogenidkörner vorzugsweise Silberbromid oder Gemische aus Silberbromid und Silberjodid.

Die Silberhalogenidkörner können irgendeine der bekannten Formen aufweisen, z.B. kubisch, oktaedrisch oder auch die tetradekaedrische Mischform. Der Absolutwert der mittleren Korngröße kann innerhalb weiter Grenzen

schwanken. Je nach dem gewünschten Verwendungszweck können sowohl feinkörnige Silberhalogenidemulsionen mit einem mittleren Durchmesser von unter $0,5\mu\text{m}$, vorzugsweise unter $0,3\mu\text{m}$, als auch grobkörnigere Emulsionen mit einem mittleren Korndurchmesser von insbesondere 5 $0,5$ bis $2\mu\text{m}$ verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Silberhalogenidemulsionen können nach an sich bekannten Methoden für die Herstellung von Silberhalogenidemulsionen mit geschichtetem Kornaufbau 10 hergestellt werden. Dabei werden vorzugsweise Doppelaufbauverfahren angewendet, bei denen die Aufrechterhaltung der erforderlichen pAg- und pH-Werte am besten kontrolliert werden kann. Im allgemeinen wird bei den bekannten Fällungsmethoden bei der Emulsionsherstellung 15 ein pAg-Wert von 10 bis 7 und ein pH-Wert von 4,5 bis 7 eingehalten. Erfindungsgemäß wird aber wenigstens eine Schicht des Silberhalogenidkorns unter reduzierenden Bedingungen, insbesondere bei einem pAg-Wert von max. 7 hergestellt. Bei der Emulsionsherstellung können fernerhin 20 Komplexe mehrwertiger Kationen, z.B. solche des Rh, Pd, Ir, Pt anwesend sein. Die einzelnen Fällungsstufen bei der Emulsionsherstellung können direkt hintereinander, aber auch in Abständen getrennt vorgenommen werden. Nach Abschluß der Fällung können die Silberhalogenidkörner zur 25 Unterdrückung von Schleier in an sich bekannter Weise mit Oxidationsmitteln, z.B. mit Hg^{2+} - oder Fe^{3+} -Verbindungen behandelt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäßen Silberhalogenidkörner einen Kern auf, der 30 im wesentlichen aus Silberbromid besteht, wenigstens

eine silberchloridreiche Schicht mit wenigstens 30 Mol-% Silberchlorid sowie eine im wesentlichen Silberbromid enthaltende Schicht, die vom Kern weiter entfernt liegt als die silberchloridreiche Schicht und die weniger Silberchlorid als die silberchloridreiche Schicht enthält.

Zur chemischen Sensibilisierung der Silberhalogenidkörner an ihrer Oberfläche sind die üblichen Sensibilisierungsmittel geeignet. Besonders bevorzugt sind schwefelhaltige Verbindungen, beispielsweise Allylthiocyanat, Allylthioharnstoff und Thiosulfate.

Als chemische Sensibilisatoren können ferner auch Reduktionsmittel, z.B. die in den belgischen Patentschriften 493 464 oder 568 687 beschriebenen Zinnverbindungen, ferner Polyamine wie Diethylentriamin oder Aminomethylsulfinsäure-Derivate, z.B. gemäß der belgischen Patentschrift 547 323, verwendet werden. 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. Es ist ferner möglich, die Emulsionen mit Polyalkylenoxid-Derivaten zu sensibilisieren, z.B. mit Polyethylenoxid eines Molekulargewichts zwischen 1000 und 20 000, ferner mit Kondensationsprodukten von Alkylenoxiden und aliphatischen Alkoholen, Glykolen, cyclischen dehydratisierungsprodukten von Hexitolen, mit alky substituierten Phenolen, aliphatischen Carbonsäuren, aliphatischen Aminen, aliphatischen Diaminen und Amiden. Die Kondensa-

tionsprodukte haben ein Molekulargewicht von mindestens 700, vorzugsweise von mehr als 1000. Zur Erzielung besonderer Effekte kann man diese Sensibilisatoren selbstverständlich kombiniert verwenden, wie
5 in der belgischen Patentschrift 537 278 und in der britischen Patentschrift 727 982 beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger, wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls weiteren Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer Schicht eine erfindungsgemäße Emulsion enthalten ist. Vorzugsweise handelt es sich bei diesem Aufzeichnungsmaterial um ein
10 farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial.

Aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 308 239 und
15 2 332 802 sowie den US-Patenten 3 935 014 und 3 957 488 sind zwar bereits Silberhalogenidemulsionen mit Silberhalogenidkörnern bekannt, die einen geschichteten Kornaufbau und eine relativ chloridreiche Schicht aufweisen; diese Emulsionen werden aber an ihrer Oberfläche
20 nicht oder nur gering chemisch sensibilisiert und führen, wenn sie in üblicher Weise auf einen Träger aufgetragen, belichtet und in einem Oberflächenentwickler entwickelt werden nur zu einer sehr geringen Dichte.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 203 462 und
25 dem US-Patent 3 892 574 sind weiterhin Silberhalogenidemulsionen bekannt, bei deren Fällung oder bei deren physikalischer Reifung wenigstens zeitweise ein

pAg-Wert zwischen 7 und 0 eingehalten wird. Die erhaltenen Emulsionen können an ihrer Oberfläche chemisch sensibilisiert sein und eine enge Korngrößenverteilung aufweisen. Weiterhin können die Emulsionen
5 einen geschichteten Kornaufbau besitzen, wobei dann der Kern des Silberhalogenidkorns chemisch sensibilisiert sein kann und die Schale durch übliche Methoden verschleiert sein kann, um Emulsionen des sog. Direkt-
positiv-Typs zu erhalten. Es erfolgt aber kein Hinweis
10 darauf, Emulsionen mit einem geschichteten Kornaufbau zu verwenden, die erfindungsgemäß eine relativ silberchloridreiche Schicht aufweisen und an ihrer Oberfläche chemisch sensibilisiert sind.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 3 144 867 sind
15 Emulsionen mit Silberhalogenidkörnern und speziellen Diketoverbindungen bekannt. Die Silberhalogenidkörner können verschiedene Schichten aufweisen und sie können weiterhin bei einem pAg-Wert von 5 bis 11 gefällt werden. Aus der deutschen Offenlegungsschrift 3 144 313
20 sind Silberhalogenidemulsionen mit Reduktions-sensibilisierten Körnern bekannt, die zur Verbesserung der Lagerbeständigkeit Phenolderivate enthalten. Die Silberhalogenidkörner können nach verschiedenen Verfahren, u.a. nach einem Kern-Hüllen-Verfahren, hergestellt
25 werden.

Die vorliegende Erfindung kann sowohl für die Herstellung schwarz-weißer als auch farbiger fotografischer Bilder angewendet werden. Farbige fotografische Bilder können z.B. nach dem bekannten Prinzip der chromogenen

Entwicklung in Anwesenheit von Farbkupplern, die mit dem Oxidationsprodukt von farbgebenden p-Phenylendiamin-Entwicklern unter Bildung von Farbstoffen reagieren, hergestellt werden.

- 5 Die Farbkuppler können beispielsweise dem Farbentwickler nach dem Prinzip des sogenannten Einentwicklungsverfahrens zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das fotografische Material selbst die üblichen 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 von Phenol- oder α -Naphtholtyp. Die grünempfindliche
- 10 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
- 15 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 Vielzahl
- 20 von Patentschriften beschrieben. Beispielhaft sei hier auf die Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, Seite 111 (1961), K. Venkataraman in "The Chemistry of Synthetic Dyes",
- 25 Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971) und T.H.
- 30

James, "The Theory of the Photographic Process", 4. Ed.,
S. 353-362 verwiesen. Bei den Farbkupplern kann es sich
z.B. um 6-, 4- und um 2-Äquivalentkuppler handeln, da-
runter die sogenannten Weißkuppler, die bei Reaktion
5 mit Farentwickleroxidationsprodukten keinen Farbstoff
ergeben, sowie DIR-Kuppler.

Bei Bedarf können Farbkupplermischungen verwendet wer-
den, um einen gewünschten Farbton oder eine gewünschte
Reaktivität einzustellen. Beispielsweise können wasser-
10 lösliche Kuppler in Kombination mit hydrophoben wasser-
unlöslichen Kupplern verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen sind insbesondere für
farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit minde-
stens je einer Silberhalogenidemulsionsschichten-Ein-
15 heit für die Aufzeichnung von Licht jedes der drei
Spektralbereiche Rot, Grün und Blau geeignet. Jede
dieser Schichteinheiten kann eine einzige Silberha-
logenidemulsionsschicht oder auch mehrere Silberha-
logenidemulsionsschichten umfassen. Farbfotografische
20 Aufzeichnungsmaterialien mit Doppelschichten für die
verschiedenen Spektralbereiche sind beispielsweise aus
den US-Patentschriften 3 663 228, 3 849 138 und 4 184 876
bekannt.

Die Emulsionen können in an sich bekannter Weise optisch
25 sensibilisiert werden, z.B. mit den üblichen Polymethin-
farbstoffen, wie Neutrocyaninen, basischen oder sauren
Carbocyaninen, Rhodacyaninen, Hemicyaninen, Styrylfarb-
stoffen, Oxonolen und ähnlichen. Derartige Sensibilisa-

toren sind in dem Werk von F.M. Hamer "The Cyanine Dyes and related Compounds", (1964), beschrieben. Verwiesen sei diesbezüglich insbesondere auf Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage. Band 18, Seiten
5 431 ff.

Als Stabilisatoren sind besonders geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. in dem Artikel
10 von Birr, Z.Wiss.Phot. 47, 1952), S. 2-58, beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren sind u.a. heterocyclische Mercaptoverbindungen, z.B. Phenylmercaptotetrazol, quaternäre Benzthiazolderivate und Benzotriazol.

Für die erfindungsgemäßen Materialien können die üblichen Schichtträger verwendet werden, z.B. Träger aus Celluloseestern wie Celluloseacetat oder Celluloseaceto-
15 butyrat, ferner Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat oder Polycarbonate, insbesondere auf Basis von Bisphenylolpropan. Geeignet sind ferner Papierträger,
20 die gegebenenfalls wasserundurchlässige Polyolefinschichten, z.B. aus Polyethylen oder Polypropylen, enthalten können, ferner Träger aus Glas oder Metall.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten
25 des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine, Alginsäure oder deren Derivate wie Ester, Amide oder Salze, Cellulose-Derivate wie Carboxy-

methylcellulose und Cellulosesulfate, Stärke oder deren
Derivate oder hydrophile synthetische Bindemittel wie
Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat,
Polyvinylpyrrolidon und andere. Die Schichten können im
5 Gemisch mit den hydrophilen Bindemitteln auch andere
synthetische Bindemittel in gelöster oder dispergierter
Form enthalten wie Homo- oder Copolymerisate von Acryl-
oder Methacrylsäure oder deren Derivaten wie Estern,
Amiden oder Nitrilen, ferner Vinylpolymerisate wie Vi-
10 nylester oder Vinylether.

Die Schichten des fotografischen Materials können in
der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit
Formaldehyd, mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyc-
lischen Ethylenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin
15 ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren
der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten,
um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für
eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Es ist
ferner möglich, die fotografischen Schichten bzw. die
20 farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Här-
tern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-
Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ.

Bezüglich weiterer geeigneter Zusätze zu den erfindungs-
gemäßen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien oder
25 zu einer seiner Schichten sei verwiesen auf den Artikel
in der Zeitschrift "Product Licensing Index", Band 92,
Dezember 1971, Seiten 107 bis 110.

Für eine Schwarzweißentwicklung sind die üblichen-be-
30 kannten Schwarzweißentwicklerverbindungen geeignet,
wie z.B. die Hydroxybenzole und 3-Pyrazolidone.

5 Geeignete Farbwärklersubstanzen für das erfindungs-
gemäÙe Material sind insbesondere solche vom p-Phenyl-
endiamintyp, z.B. 4-Amino-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid;
4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-ß-(methansulfonamido)-
ethyl-anilinsulfathydrat; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-ß-
hydroxyethyl-anilinsulfat; 4-Amino-3-ß-(methansulfon-
amido)-ethyl-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid; 4-Amino-
N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsul-
fonsäure und N-Ethyl-N-ß-hydroxyethyl-p-phenylendiamin.

10 Weitere brauchbare Farbwärkler sind beispielsweise
beschrieben in J.Amer.Chem.Soc. 73, 3100 (1951) und
in G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979,
John Wiley and Sons, New York, Seiten 545 ff.

15 Nach der Farbwärklung wird das Material üblicherwei-
se gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung kön-
nen getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt
werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindun-
gen verwendet werden, z.B. Fe^{3+} -Salze und Fe^{3+} -Komplex-
salze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Ko-
baltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-
20 Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B.
Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure,
Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintri-
essigsäure und von entsprechenden Phosphonsäuren.

Beispiel 1

Erfindungsgemäße Emulsion A

5 Durch gleichzeitigen pAg-gesteuerten Einlauf einer KBr- und einer AgNO₃-Lösung zu einer auf eine Temperatur von 63°C gebrachten 2,1 %igen Gelatinelösung wurde innerhalb von 15 Minuten eine Silberbromidemulsion mit einer mittleren Teilchengröße von 0,25µm hergestellt. Anschließend wurden die Kristalle dieser Ausgangsemulsion durch weitere Zugabe von KBr- und AgNO₃-Lösung 10 bei pAg 6,0 auf den doppelten Durchmesser vergrößert. Anschließend wurde durch pAg-gesteuerten Doppeleinlauf von KCl- und AgNO₃-Lösung eine AgCl-Hülle auf die vorliegenden Kristalle aufgefällt. Die Fällung wurde anschließend erneut durch Doppeleinlauf von KBr- und 15 AgNO₃-Lösung fortgesetzt, wobei eine AgBr-Hülle auf die zuvor aufgefällte AgCl-Schicht aufgebracht wurde. Der mittlere Teilchendurchmesser der erhaltenen Kristalle betrug 0,65µm. 15 % der Kristalle lagen außerhalb eines Bereiches von 0,65 ± (0,1 · 0,65µm), d.h. 20 die erhaltene Emulsion war homodispers. Der Gesamtgehalt an AgCl betrug 10 Mol-%.

Die Emulsion wurde in üblicher Weise durch Waschen von den löslichen Salzen befreit und abschließend auf einen pAg-Wert von 7,8 eingestellt. Danach wurde 25 die Emulsion durch Zugabe von Natriumthiosulfat-pentahydrat in einer Menge von 80µmol/Mol Silber und von 42,5 mg eines Triazaindolizins 120 Minuten lang bei 45°C gereift.

Vergleichsemulsion K

Die Vergleichsemulsion K ist eine Konvertemulsion, die in Abwandlung der aus der US-PS 2 592 250 bekannten Methode hergestellt wurde. Nach der US-PS 2 592 250 werden
5 in Regel Konvertemulsionen mit relativ breiter Korngrößenverteilung erhalten; typisch ist eine Verteilungsbreite, bei der etwa 70 % der Körner einen Durchmesser haben, der um mehr als 10 % vom mittleren Durchmesser abweicht. Um zum Vergleich eine Konvertemulsion ähnlich enger
10 Korngrößenverteilung wie bei der erfindungsgemäßen Emulsion A zu erhalten, wurde eine Konvertemulsion enger Korngrößenverteilung dadurch hergestellt, daß zunächst durch gesteuerten Doppeleinlauf eine monodisperse Silberchloridemulsion (Korndurchmesser 0,63µm) gefällt
15 wurde. Diese Emulsion wurde durch Zugabe einer äquivalenten Menge an Kaliumbromid 26 Minuten lang bei 60°C konvertiert. Die erhaltene Konvertemulsion (Emulsion K) enthielt noch 10 Mol-% Silberchlorid. Der mittlere Korndurchmesser betrug 0,67µm, 17 % der Körner wiesen einen
20 Durchmesser auf, der um mehr als 10 % vom mittleren Durchmesser abwich. Die Dispersität der erfindungsgemäßen Emulsion A und der Vergleichsemulsion K ist vergleichbar. Die Emulsion K wurde in der gleichen Weise wie die Emulsion A chemisch gereift.

25 Beide Emulsionen wurden jeweils in gleicher Weise auf einen Cellulosetriacetat-Schichtträger vergossen, hinter einem Graukeil belichtet und mit einem üblichen Schwarzweißentwickler entwickelt. Die sensitometri-

schen Werte sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1

Emulsion	Empfindlichkeit	Schleier	D _{max}
A (Erfindung)	290	0,07	1,38
K (Vergleich)	100	0,10	1,40

Eine Verdoppelung des unter "Empfindlichkeit" angegebenen Wertes entspricht einer Verdoppelung der Empfindlichkeit selbst.

- 5 Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäße Emulsion A bei geringerem Schleier eine deutlich höhere Empfindlichkeit aufweist.

Beispiel 2

Erfindungsgemäße Emulsion B

- 10 Eine erfindungsgemäße Emulsion B wurde wie in Beispiel 1 unter Emulsion A mit der Abänderung hergestellt, daß die Silberbromidauffällung auf die AgCl-haltige Zone nicht bei pAg 6 sondern bei pAg 4,5 durchgeführt wurde. Die Auffällung der übrigen Schichten sowie sämtliche
- 15 weiteren Maßnahmen wurden wie in Beispiel 1 angegeben durchgeführt. Die sensitometrische Auswertung ergab die in Tabelle 2 aufgeführten Werte, aus denen der Empfindlichkeitsgewinn durch Fällung bei niedrigerem pAg-Wert deutlich erkennbar ist.

Tabelle 2

Emulsion	Empfindlichkeit	Schleier
B (Erfindung)	445	0,07

Beispiel 3

5 Dieses Beispiel belegt, daß die erfindungsgemäß hergestellte Emulsion A eine sehr viel geringere Naßdruckanfälligkeit besitzt als Vergleichsemulsion K. Für den im folgenden angegebenen Schichtaufbau wurden die Emulsionen A und K gemäß Beispiel 1 verwendet.

10 Für einen erfindungsgemäßen Schichtaufbau wird 1 kg der Emulsion A mit einem Kuppleremulgat vermischt. Das Kuppleremulgat wird hergestellt aus 50 mmol eines üblichen Gelbkupplers, 13,5 ml Trikresylphosphat und 50 ml Ethylacetat und Dispergierung in 300 ml einer 12 %igen Gela-

15 tintinlösung in Gegenwart von 2 g Natriumdodecylbenzolsulfonat. Die erhaltene Mischung aus Kuppleremulgat und Silberhalogenidemulsion wird auf einen üblichen Schichtträger vergossen und folgender Verarbeitung unterworfen:

Farbentwicklungsverfahren	Temperatur (°C)	Zeit
1. Farbentwicklung	33	3 min 30 s
2. Bleichfixieren	33	1 min 30 s
3. Waschen mit Wasser	26	2 min
4. Trocknen		

Die entsprechenden Bäder haben folgende Zusammen-
setzungen:

Farbentwicklungslösung

	Benzylalkohol	15 ml
5	Kaliumcarbonat	30 g
	Kaliumbromid	0,5 g
	Hydroxylaminsulfat	2 g
	Natriumsulfit	2 g
	Diethylentriamin	1 g
10	N-Ethyl-N- β -methansulfonamidoethyl- 3-methyl-4-aminoanilinsulfat	4,5 g
	auffüllen mit Wasser auf	1 l

Bleich-/Fixierlösung

	Ammoniumthiosulfat (70 %)	150 ml
15	Natriumsulfit	5 g
	Na/Fe (EDTA) $\bar{7}$	40 g
	EDTA	4 g
	auffüllen mit Wasser auf	1 l

20 In entsprechender Weise wurde ein Vergleichsmaterial
hergestellt mit der Abänderung, daß anstelle der er-
findungsgemäßen Emulsion A die Vergleichsemulsion K
verwendet wurde.

25 Zur Prüfung der Druckempfindlichkeit wurde auf beide
Materialien unmittelbar nach Beginn der Entwicklung
eine Druckspur aufgebracht. Nach Abschluß der Verar-

5 beitung wurden die getrockneten Materialien dann mit einem Mikrodensitometer ausgemessen. Aus den in Tabelle 3 angegebenen Ergebnissen ist der sehr viel geringere Naßdruckschleier der erfindungsgemäßen Materialien ersichtlich. Die in Tabelle 3 angegebenen Stufen X, Y und Z stehen für unterschiedliche Belichtungsintensitäten.

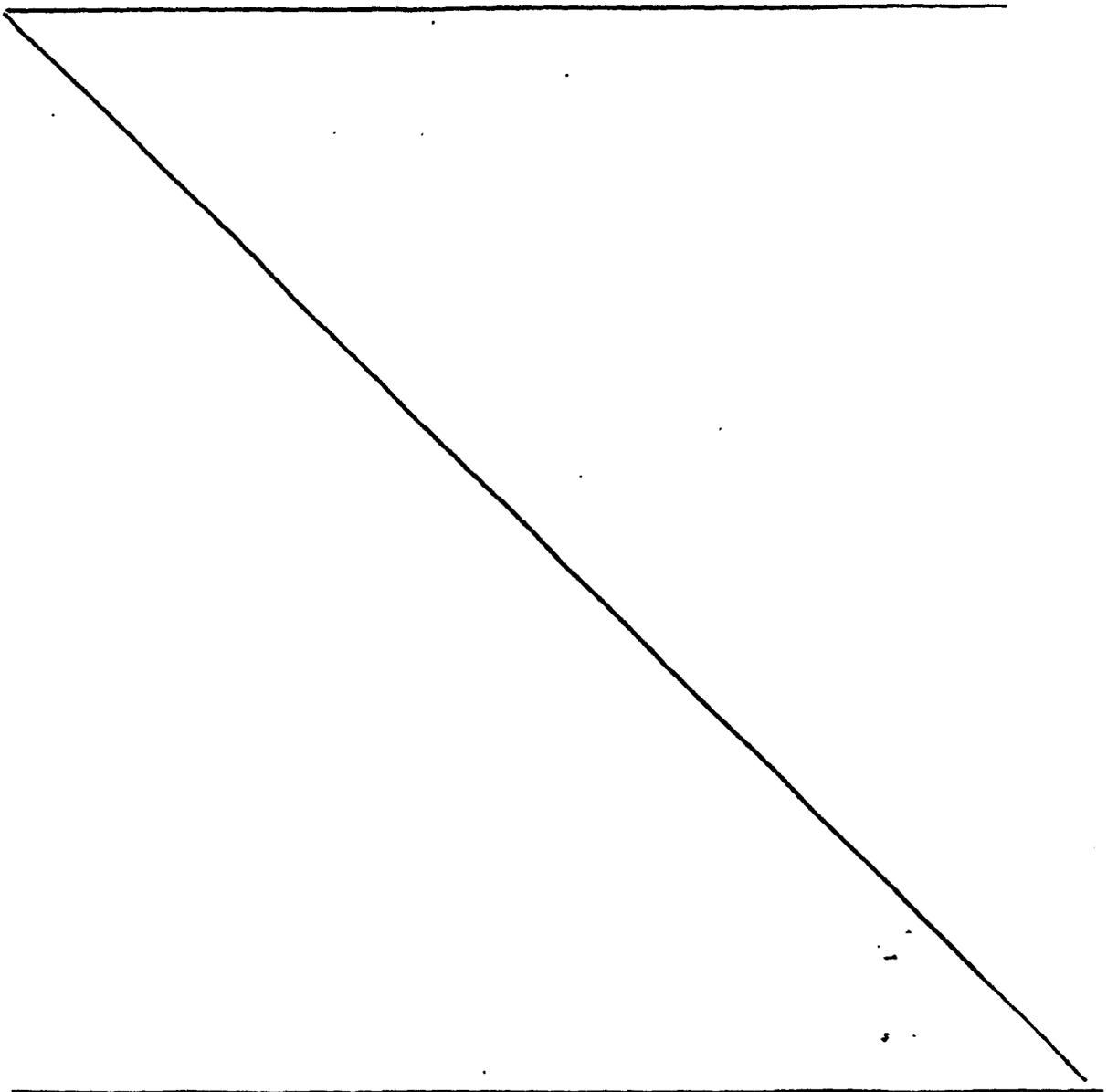


Tabelle 3

AG 1857

Stufe	Vergleichsmaterial		erfindungsgemäßes Material	
	Emulsion K D (Umfeld) D (Druckspur)	Δ D	Emulsion A D (Umfeld) D (Druckspur)	Δ D
X	0,09	0,18	0,08	0
Y	0,69	0,79	0,65	0,02
Z	1,17	1,23	1,19	0,01

Patentansprüche

- 1) Fotografische Silberhalogenidemulsion mit Silberhalogenidkörnern, die einen geschichteten Kornaufbau aufweisen und die an ihrer Oberfläche chemisch sensibilisiert sind, dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 in den Silberhalogenidkörnern wenigstens eine Schicht wenigstens 25 Mol-% Silberchlorid enthält und mindestens einer silberchloridärmeren Schicht direkt benachbart ist, daß der Gesamtgehalt an Silberchlorid
- 10 weniger als 30 Mol-% beträgt und das die erfindungsgemäße Emulsion oberflächlich so stark chemisch gereift ist, daß das Verhältnis R der Dichte D_r erhältlich nach Oberflächenreifung zu der Dichte D_u erhältlich mit der noch nicht oberflächlich gereiften, aber ansonsten identischen Emulsion, wenigstens 3 beträgt, wobei zur Bestimmung von R die gereifte und die ungereifte Emulsion jeweils in identischer Weise auf einen Schichtträger aufgetragen, belichtet und im nachstehenden Entwickler
- 20 der Zusammensetzung
- | | | |
|--|-----|---|
| Ascorbinsäure | 10 | g |
| p-Methylaminophenol | 2,4 | g |
| Na ₂ CO ₃ (sicc) | 10 | g |
| KBr | 2,0 | g |
- 25 Wasser auf 1000 ml
- 17 Minuten bei 20°C entwickelt werden, und wobei D_r der Wert von 90 % der Maximaldichte ist und D_u erhalten wird durch die Belichtung der ungereiften Emulsion, die bei der gereiften Emulsion
- 30 zur Dichte D_r führt.

- 2) Fotografische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionsherstellung wenigstens zeitweise unter reduzierenden Bedingungen erfolgt.
- 5 3) Fotografische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Emulsionsherstellung wenigstens zeitweise ein pAg-Wert von höchstens 7 eingehalten wird.
- 10 4) Fotografische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie monodispers ist und die Silberhalogenidkörner regulär sind.
- 15 5) Fotografische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidkörner einen Kern enthalten, der im wesentlichen aus Silberbromid besteht, wenigstens eine Schicht mit wenigstens 30 Mol-% Silberchlorid und wenigstens eine äußere Schicht, die im wesentlichen aus Silberbromid besteht.
- 20 6) Fotografische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt an Silberchlorid höchstens 20 Mol-% beträgt.
- 25 7) Fotografische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Schicht der Silberhalogenidkörner bei einem pAg-Wert von kleiner als 5,0 gefällt wurde.

- 8) Fotografische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidkörner an der Oberfläche mit einem Schwefelsensibilisator chemisch gereift wurden.
- 5 9) Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger, wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls weiteren Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer Schicht eine
- 10 Emulsion gemäß Anspruch 1 enthalten ist.
- 10) Fotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer Schicht des Aufzeichnungsmaterials ein Farbkuppler enthalten ist.