



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 154 920 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
04.01.89

⑤① Int. Cl.: **G 03 C 1/02**

②① Anmeldenummer: **85102439.8**

②② Anmeldetag: **05.03.85**

⑤④ **Silberchloridreiche Emulsion, fotografisches Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zur Herstellung fotografischer Aufzeichnungen.**

③③ Priorität: **15.03.84 DE 3409445**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.09.85 Patentblatt 85/38

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
04.01.89 Patentblatt 89/1

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A-0 080 905
EP-A-0 100 984
GB-A-1 027 146
US-A-4 335 199

⑦③ Patentinhaber: **Agfa- Gevaert AG, Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

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

EP 0 154 920 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine silberchloridreiche Emulsion, ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial und ein Verfahren zur Herstellung fotografischer Aufzeichnungen.

Zahlreiche Arten von Silberhalogenidemulsionen sind bekannt, die als Halogenid Chlorid, Bromid, Iodid oder Gemische davon enthalten. Für höherempfindliche Aufzeichnungsmaterialien werden im allgemeinen Silberbromid- und Silberbromidioididemulsionen verwendet. Nachteilig an den zuletzt genannten Emulsionen ist, daß sie eine Eigenempfindlichkeit im blauen Spektralbereich aufweisen. Deshalb werden in Farbaufzeichnungsmaterialien im allgemeinen grün- und rotempfindliche Schichten hinter einem Filter angeordnet, der blaues Licht absorbiert. Weiterhin sind derartige Emulsionen nicht so schnell entwickelbar wie Silberchloridemulsionen.

Aus diversen Veröffentlichungen sind Vorschläge zur Verwendung von Silberchloridemulsionen bekannt. Da Silberchlorid nahezu keine Eigenempfindlichkeit im sichtbaren Spektrum aufweist, kann man bei Verwendung von chloridreichen Silberhalogenidemulsionen in einem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial auf Filterschichten zur Absorption des blauen Lichtes (Gelbfilter) verzichten. Nachteilig an Silberchloridemulsionen ist deren geringe Empfindlichkeit. Eine Verbesserung der Empfindlichkeit soll gemäß der EP-A-0 017 148 durch eine Metalldotierung erreicht werden. Chloridreiche Silberhalogenidemulsionen weisen weiter eine schlechte Lagerstabilität auf und neigen deshalb zur Verschleierung. Gemäß der EP-A-0 072 695 soll durch Verwendung von Silberhalogenidlösungsmitteln während der chemischen Reifung der Schleier reduziert werden.

Weiterhin sind chloridhaltige Silberhalogenidemulsionen bekannt, deren Körner einen geschichteten Aufbau aufweisen. Derartige Körner haben einen Kern und wenigstens eine den Kern umhüllende Schicht, die in ihren Eigenschaften vom Kern unterschieden ist. So ist aus der DE-AS-1 169 290 und der GB-1 027 146 bekannt, eine Silberchloridhülle auf einen Silberbromidkern zu fällen. Die DE-OS-2 308 239 und die US-3 935 014 beziehen sich auf Emulsionen zur Herstellung direkt positiver Bilder mit Silberhalogenidkörnern, die eine örtlich begrenzte Phase mit einem hohen Silberchloridgehalt aufweisen.

Aus der EP-A-0 080 905 sind Silberhalogenidemulsionen mit silberchloridreichen Körnern bekannt, die an ihrer Oberfläche eine im wesentlichen aus Silberbromid bestehende Schicht aufweisen.

Die bekannten chloridreichen Silberhalogenidemulsionen sind aber weiterhin, insbesondere hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit und Schleierneigung, verbesserungsbedürftig.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb, chloridreiche Silberhalogenidemulsionen bereitzustellen, die verbesserte sensitometrische Eigenschaften aufweisen. Insbesondere war es eine Aufgabe, die Empfindlichkeit zu steigern und die Schleierneigung zu verringern, ohne aber die Entwicklungskinetik zu beeinträchtigen.

Es wurde eine fotografische Silberhalogenidemulsion gefunden, die als Halogenid im wesentlichen Chlorid enthält und deren Körner einen geschichteten Kornaufbau aus wenigstens zwei Bereichen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung - z. B. einem Kern und wenigstens einer Hülle - aufweisen.

Die Silberhalogenidkörner sind dadurch gekennzeichnet, daß

1. mindestens 60 Mol.-% des Halogenids Chlorid ist und
2. mindestens ein Bereich B wenigstens 10 Mol.-% Silberbromid, vorzugsweise wenigstens 25 Mol.-% Silberbromid, aber weniger als 50 Mol.-% Silberbromid enthält.

Der Bereich B kann sowohl als Kern sowie als Hülle um einen Kern vorliegen. Neben AgBr ist im Bereich B AgCl und gegebenenfalls AgI, vorzugsweise bis maximal 10 %, enthalten. Bevorzugt enthalten die Körner einen von wenigstens einem Bereich B eingehüllten Kern. In diesem Fall kann der Bereich B als Hülle innerhalb des Silberhalogenidkorns oder an der Oberfläche des Kristalls vorliegen.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Kristallkern nacheinander mit zwei silberbromidhaltigen Hüllen versehen, wobei sich der Bromidgehalt der beiden Hüllen deutlich unterscheidet.

Vorzugsweise befindet sich eine bromidhaltige Hülle mit einer örtlichen Konzentration von 30 bis 45 Mol.-% Bromid an der Kristalloberfläche des chloridreichen Silberhalogenidkristalls.

In einer weiteren Ausführungsform beträgt die Bromidkonzentration bezogen auf das Gesamthalogenid 3 bis 8 Mol.-%.

Grundsätzlich können die Silberhalogenidkörner im Kern sowie in den anderen Bereichen als Halogenid Chlorid, Bromid, Iodid oder Gemische davon aufweisen. Der Übergang von einem Bereich zu einem benachbarten Bereich anderer Zusammensetzung kann scharf oder kontinuierlich erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Chloridanteil am Gesamthalogenidgehalt wenigstens 85, insbesondere wenigstens 90 Mol.-%.

Die erfindungsgemäßen Silberhalogenidemulsionen können mittels der üblichen Verfahrensweisen (z. B. Einfacheinlauf, Doppeleinlauf, mit konstantem oder beschleunigtem Stoffzufluß) hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist die Herstellung nach dem Doppeleinlaufverfahren unter Steuerung des pAg-Wertes. Verwiesen wird auf die Zeitschrift Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978, Abschnitte I und II, veröffentlicht von Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, PO9 1 EF in Großbritannien. Die Fällung kann in Gegenwart üblicher Dotierungsmittel, z. B. in Gegenwart von Ir-Verbindungen, durchgeführt werden.

Die Silberhalogenidkörner können beispielsweise als Kuben, Oktaeder oder Tetradekaeder ausgebildet sein.

Die Korngröße liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 2,5 µm, insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 µm.

In einer Ausführungsform der Erfindung weist die Emulsion eine enge Korngrößenverteilung auf. Insbesondere weisen hierbei mindestens 95 Gew.-% der Körner einen Durchmesser auf, der nicht mehr als 40 % vom mittleren Korndurchmesser abweicht. Die Emulsionen können aber auch eine breite Korngrößenverteilung haben. Hierbei haben mindestens 10 %, vorzugsweise 20 %, der Silberhalogenidkörner einen Durchmesser, der wenigstens um 40 % vom mittleren Korndurchmesser abweicht.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches auf einem Träger wenigstens eine erfindungsgemäße Silberhalogenidemulsionsschicht enthält. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung fotografischer Aufzeichnungen durch Entwicklung eines belichteten erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen sind bevorzugt an der Kornoberfläche zu einer hohen Oberflächenempfindlichkeit chemisch sensibilisiert. Sie können nach bekannten Methoden chemisch sensibilisiert werden, z. B. mit aktiver Gelatine oder mit Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur, Gold, Palladium, Platin, Iridium, wobei die pAg-Werte zwischen 4 und 10, die pH-Werte zwischen 3,5 und 9 und die Temperaturen zwischen 30°C und 90°C schwanken können; die chemische Sensibilisierung kann in Gegenwart von heterocyclischen Stickstoffverbindungen wie Imidazolen, Azaindenen, Azapyridazinen und Azapyrimidinen und Thiocyanatderivaten, Thioethern und anderen Silberhalogenidlösungsmitteln durchgeführt werden. Ersatzweise oder zusätzlich können die erfindungsgemäßen Emulsionen einer Reduktionssensibilisierung unterzogen werden, z. B. durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z. B. kleiner als 5) und/oder hohen pH (z. B. über 8), durch Reduktionsmittel wie Zinn(II)chlorid, Thioharnstoffdioxid und Aminoborane. Die Oberflächenreifkeime können auch als Troglodytenkeime (Suboberflächenkeime) gemäß der DE-OS-2 306 447 und der US-PS-3 966 476 vorliegen. Gegebenenfalls können die Körner auch im Innern gereift sein. Weitere Methoden sind beschrieben in der o.a. Research Disclosure Nr. 17643 im Abschnitt III.

Die Emulsionen können in an sich bekannter Weise optisch sensibilisiert werden, z. B. mit den üblichen Polymethinfarbstoffen, wie Neutrocyaninen, basischen oder sauren Carbocyaninen, Rhodacyaninen, Hemicyaninen, Styrylfarbstoffen, Oxonolen und ähnlichen. Derartige Sensibilisatoren sind von F.M. Hamer in "The Cyanine Dyes and related Compounds", (1964), beschrieben. Verwiesen sei diesbezüglich auf die EP-A-0 082 649 und insbesondere auf Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 18, Seiten 431 ff und auf die oben angegebene Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt IV. Die spektrale Sensibilisierung kann zu jedem Zeitpunkt der Emulsionsherstellung erfolgen, d. h. während oder nach der Silberhalogenidfällung und vor, während oder nach der chemischen Sensibilisierung.

Es können die üblicherweise verwendeten Antischleiermittel und Stabilisatoren verwendet werden.

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 von Birr, Z.Wiss.Phot. 47, 1952), S. 2-58, beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren und Antischleiermittel sind in der oben angegebenen Research Disclosure Nr. 17643 in Abschnitt IV angegeben.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial um ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Farbbild mit Hilfe von Farbkupplern erzeugt. Es ist möglich, den Farbkuppler erst bei der Entwicklung in das Aufzeichnungsmaterial eindiffundieren zu lassen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält aber das fotografische Material selbst die üblichen Farbkuppler, die mit dem Oxidationsprodukt von Entwicklern, im allgemeinen p-Phenylendiaminen, unter Bildung von Farbstoffen reagieren können. So kann die rotempfindliche Schicht beispielsweise einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des blau-grünen Teilfarbenbildes enthalten, in der Regel einen Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Die grünempfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen nichtdiffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes enthalten, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons verwendet werden. Die blauempfindliche Schicht kann beispielsweise einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung enthalten. Bei den Farbkupplern kann es sich z. B. um 6-, 4- und um 2-Äquivalentkupplern handeln, darunter die sogenannten Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten keinen Farbstoff ergeben. Geeignete Kuppler sind beispielsweise bekannt aus den 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", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971) und T.H. James, "The Theory of the Photographic Process", 4. Ed., S. 353-362, sowie aus der Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt VII.

Das Aufzeichnungsmaterial kann weiterhin DIR-Verbindungen enthalten. Unter DIR-Verbindungen werden derartige Verbindungen verstanden, die bei der Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten diffundierende organische Verbindungen in Freiheit setzen, die die Entwicklung von Silberhalogenid inhibieren. Die Inhibitoren können unmittelbar oder über nicht hemmende Zwischenverbindungen abgespalten werden. Verwiesen wird auf GB-953 454, US-3 632 345, US-4 248 962 und GB-2 072 363.

Die Farbkuppler und DIR-Verbindungen können in die erfindungsgemäßen Materialien nach üblichen, bekannten Methoden eingearbeitet werden. Wenn es sich um wasser- oder alkalilösliche Verbindungen handelt, können sie in Form von wäßrigen Lösungen, gegebenenfalls unter Zusatz von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton oder Dimethylformamid, zugesetzt werden. Soweit die Farbkuppler und DIR-Verbindungen wasser- bzw. alkalilöslich sind, können sie in an sich bekannter Weise in

dispersierter Form in die Aufzeichnungsmaterialien eingearbeitet werden. Zum Beispiel kann man eine Lösung dieser Verbindungen in einem niedrig siedenden organischen Lösungsmittel direkt mit der Silberhalogenidemulsion oder zunächst mit einer wäßrigen Gelatinelösung vermischen und darauf das organische Lösungsmittel entfernen. Die so erhaltene Dispersion der jeweiligen Verbindung kann anschließend mit der Silberhalogenidemulsion vermischt werden. Gegebenenfalls verwendet man zusätzlich noch sogenannte Ölformer, in der Regel höhersiedende organische Verbindungen, die die zu dispergierenden Farbkuppler und DIR-Verbindungen in Form öligler Tröpfchen einschließen. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die US-Patentschriften 2 322 027, 2 533 514, 3 689 271, 3 764 336 und 3 765 897.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien enthalten vorzugsweise mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheit für die Aufzeichnung von blauem, grünem und rotem Licht.

Die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheit kann zum Schichtträger näher angeordnet als die grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten-Einheit und diese wiederum näher als die blauempfindliche angeordnet sein. Insbesondere bei Kopiermaterialien kann aber auch die Lage der blau- und der rotempfindlichen Schicht vertauscht sein. Das Aufzeichnungsmaterial kann gegebenenfalls eine Gelbfilterschicht enthalten; auf diese kann aber insbesondere dann verzichtet werden, wenn zumindest die rot- und grünempfindlichen Schichten eine erfindungsgemäße Emulsion enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht wenigstens eine der Einheiten für die Aufzeichnung von grünem, rotem und blauem Licht aus wenigstens zwei Teilschichten. Es ist möglich, Teilschichten unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung nach ihrer Empfindlichkeit zusammenzufassen.

Für die erfindungsgemäßen Materialien können die üblichen Schichtträger verwendet werden, z. B. Träger aus Celluloseestern, z. B. Celluloseacetat und aus Polyestern. Geeignet sind ferner Papierträger, die gegebenenfalls beschichtet sein können z. B. mit Polyolefinen, insbesondere mit Polyethylen oder Polypropylen. Verwiesen wird diesbezüglich auf die oben angegebene Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt XVII.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten 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 Carboxymethylcellulose und Cellulosesulfate, Stärke oder deren Derivate oder hydrophile synthetische Bindemittel wie Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon und andere. Die Schichten können im 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 Vinylester oder Vinylether. Verwiesen wird weiterhin auf die in der oben angegebenen Research Disclosure 17643 in Abschnitt IX angegebenen Bindemittel.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin 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 farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 439 551, 2 225 230, 2 317 672 und aus der oben angegebenen Research Disclosure 17643, Abschnitt XI bekannt.

In den erfindungsgemäßen fotografischen Materialien können außerdem noch weitere Substanzen enthalten sein, insbesondere Weichmacher, Netzmittel, Schirmfarbstoffe, Lichtstreuungsmittel, Lichtreflexionsmittel, Gleitmittel, Antistatikmittel, Mattierungsmittel usw. Verwiesen wird auf die Research Disclosure 17643 und "Product Licensing Index" von Dezember 1971, Seiten 107 - 110.

Geeignete Farhentwicklersubstanzen für das erfindungsgemäße Material sind insbesondere solche vom p-Phenylendiamintyp, z. B. 4-Amino-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-(methansulfonamido)-ethylanilinsulfathydrat; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-hydroxyethylanilinsulfat; 4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure und N-Ethyl-N-β-hydroxyethyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farhentwickler 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. Die Farhentwickler können die üblichen übrigen Bestandteile enthalten, z. B. Kalk- und Oxidationsschutzmittel und Mittel zur Schleierverhinderung, wie z. B. Bromid oder an sich bekannte Stabilisatoren.

Nach der Farhentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung können getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z. B. Fe³⁺-Salze und Fe³⁺-Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z. B. Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

Erfindungsgemäße Emulsion A

Durch pAg- gesteuerten Doppeleinlauf einer 0,3 n NaCl- und einer 0,3 n AgNO₃-Lösung zu einer auf eine Temperatur von 55°C gebrachten 2,5 %-igen Gelatinelösung wird innerhalb von 25 Minuten eine Silberchloridemulsion hergestellt. Die mittlere Teilchengröße beträgt 0,15 µm und die Emulsion hat eine monodisperse Verteilung. Die Kristalle dieser Ausgangsemulsion werden durch weitere Zugabe von 2 n NaCl- und 2 n AgNO₃-Lösungen auf das 36-fache Volumen vergrößert. Dabei wird der pAg-Wert auf 6,8 konstant gehalten.

Auf die so hergestellten AgCl-Körner wird durch gleichzeitigen Einlauf von KBr/NaCl- und AgNO₃-Lösungen eine AgBr/AgCl-Hülle aufgefällt, wobei die KBr/NaCl-Lösung 40 Mol.-% Bromid enthält.

Die Kristalle der so hergestellten Emulsion haben eine monodisperse Korngrößenverteilung und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,53 µm; der Volumenanteil der Br/Cl-Hülle beträgt 10 % bezogen auf das Gesamtvolumen der Silberhalogenidkristalle. Der Gehalt an AgBr beträgt 4 Mol.-% bezogen auf das Gesamthalogenid.

Vergleichsemulsion B

Zu Vergleichszwecken wird durch pAg-gesteuerten Doppeleinlauf eine Silberhalogenidemulsion wie Emulsion A hergestellt. Hierbei wird die KBr/NaCl-Lösung ersetzt durch eine reine KBr-Lösung identischer Konzentration. Durch gesteuerten Doppeleinlauf wird eine AgBr-Hülle in der Weise auf die Silberchloridkristalle aufgebracht, daß die Bromidkonzentration bezogen auf das Gesamthalogenid 5 Mol.-% beträgt. Der mittlere Teilchendurchmesser der so hergestellten Emulsion beträgt 0,55 µm und die Kristalle haben eine monodisperse Korngrößenverteilung.

Die Emulsionen A und B werden in üblicher Weise durch Flocken und Waschen von den löslichen Salzen befreit und anschließend auf einen pAg-Wert von 7,6 eingestellt. Danach werden alle Emulsionen durch Zugabe von Natriumthiosulfat 120 Minuten lang bei 55°C chemisch sensibilisiert. Zur sensitometrischen Prüfung werden die gereiften Emulsionen mit einem im grünen Spektralbereich absorbierenden Sensifarbstoff sowie einem üblichen Purpur-Kuppleremulgat versetzt und auf einen Schichtträger aufgetragen, wobei der Silberauftrag bei allen Schichten konstant gehalten wird.

Nach Belichtung hinter einem Stufenkeil und Verarbeitung in dem aus British Journal of Photography, [1974] S. 597 bekannten Farbentwicklungsprozeß werden die in der Tabelle 1 angegebenen sensitometrischen Daten erhalten.

Tabelle 1

Emulsion	Mol.-% Br total	rel. Empf.	Schleier	D max	µ
A (Erfindg.)	4	327	0,16	3,53	2,58
B	5	100	0,15	3,47	2,38

Aus der Tabelle 1 ist die deutlich höhere Empfindlichkeit sowie eine steilere Gradation bei sonst identischer Sensitometrie zu ersehen.

Beide Emulsionen werden für eine weitere Prüfung nach der Reifung mit einem im blauen Spektralbereich absorbierenden Sensifarbstoff sowie einem üblichen Gelb-Kuppleremulgat versetzt und mit einem Silberauftrag entsprechend 3,2 g AgNO₃ pro m² auf einen Schichtträger aufgetragen.

Nach Belichtung hinter einem Stufenkeil und Verarbeitung (wie oben angegeben) werden die in der folgenden Tabelle 2 angegebenen sensitometrischen Daten erhalten.

Tabelle 2

Emulsion	rel.Empf.	Schleier	D max	µ
A (Erfindg.)	150	0,12	4,30	2,73
B	100	0,35	3,88	2,49

Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäße Emulsion der Vergleichsemulsion in allen sensitometrischen Daten überlegen ist.

Patentansprüche

1. Fotografische Silberhalogenidemulsion, die als Halogenid im wesentlichen Chlorid enthält und deren Körner einen geschichteten Kornaufbau aufweisen, gekennzeichnet dadurch, daß

1. mindestens 60 Mol.-% des Silberhalogenids der Emulsion Silberchlorid ist und
 2. mindestens ein Bereich B mindestens 10 Mol.-% AgBr, aber weniger als 50 Mol.-% AgBr, enthält.
2. Fotografische Silberhalogenidemulsion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Körner einen von wenigstens einem Bereich B eingehüllten Kern aufweisen.

3. Fotografische Silberhalogenidemulsion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 85 Mol.-% des gesamten Halogenids als Silberchlorid vorliegt.

4. Fotografische Silberhalogenidemulsion gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich B mindestens 25 Mol.-% Silberbromid enthält.

5. Fotografische Silberhalogenidemulsionen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Korngröße zwischen 0,1 und 2,5 µm liegt.

6. Fotografische Silberhalogenidemulsion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine enge Korngrößenverteilung aufweist.

7. Fotografische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion eine breite Korngrößenverteilung aufweist.

8. Fotografische Silberhalogenidemulsion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Körner an der Oberfläche chemisch und/oder spektral sensibilisiert sind.

9. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Material wenigstens eine Emulsion gemäß Anspruch 1 aufweist.

10. Verfahren zur Herstellung fotografischer Aufzeichnungen durch Entwicklung eines belichteten Aufzeichnungsmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 9 verwendet wird.

Claims

1. A photographic silver halide emulsion which substantially contains chloride as halide and the grains of which have a layered grain structure, characterised in that

1. at least 60 mol.-% of the silver halide of the emulsion is silver chloride, and
2. at least one region B contains at least 10 mol.-% AgBr, but less than 50 mol.-% AgBr.

2. A photographic silver halide emulsion according to claim 1, characterised in that the grains have a core encased by at least one region B.

3. A photographic silver halide emulsion according to claim 1, characterised in that at least 85 mol.-% of the total quantity of halide is in the form of silver chloride.

4. A photographic silver halide emulsion according to claim 2, characterised in that region B contains at least 25 mol.-% silver bromide.

5. A photographic silver halide emulsion according to claim 1, characterised in that the average grain size is from 0.1 to 2.5 µm.

6. A photographic silver halide emulsion according to claim 1, characterised in that it has a narrow grain size distribution.

7. A photographic silver halide emulsion according to claim 1, characterised in that the emulsion has a wide grain size distribution.

8. A photographic silver halide emulsion according to claim 1, characterised in that the grains on the surface are chemically and/or spectrally sensitized.

9. A photographic recording material having a substrate and at least one silver halide emulsion layer applied thereto, characterised in that the material contains at least one emulsion according to claim 1.

10. A process for the production of photographic recordings by developing an exposed recording material, characterised in that a recording material according to claim 9 is used.

Revendications

1. Emulsion d'halogénure d'argent photographique contenant essentiellement, en tant qu'halogénure, le chlorure, et dont les grains ont une structure lamellaire, caractérisée en ce que:

1. au moins 60 mol.-% de l'halogénure d'argent de l'émulsion consistent en chlorure d'argent, et

2. au moins une région B contient au moins 10 mol.-% d'AgBr mais moins de 50 mol.-% d'AgBr.

2. Emulsion d'halogénure d'argent photographique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les grains comportent un noyau enrobé dans au moins une région B.

5 3. Emulsion d'halogénure d'argent photographique selon la revendication 1, caractérisée en ce que 85 mol.-% au moins de l'halogénure total consistent en chlorure d'argent.

4. Emulsion d'halogénure d'argent photographique selon la revendication 2, caractérisée en ce que la région B contient au moins 25 mol.-% de bromure d'argent.

10 5. Emulsion d'halogénure d'argent photographique selon la revendication 1, caractérisée en ce que la dimension de grain moyenne se situe entre 0,1 et 2,5 μm .

6. Emulsion d'halogénure d'argent photographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente une répartition étroite des dimensions de grains.

7. Emulsion d'halogénure d'argent photographique selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente une large répartition des dimensions de grains.

15 8. Emulsion d'halogénure d'argent photographique selon la revendication 1, caractérisée en ce que les grains sont sensibilisés chimiquement et/ou ont été soumis à sensibilisation spectrale en surface.

9. Matériau d'enregistrement photographique comprenant un support et au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent appliquée sur ce support, caractérisé en ce qu'il contient au moins une émulsion selon la revendication 1.

20 10. Procédé pour obtenir des enregistrements photographiques par développement d'un matériau d'enregistrement exposé à la lumière, caractérisé en ce que l'on utilise le matériau d'enregistrement selon la revendication 9.

25

30

35

40

45

50

55

60

65