

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **86102369.5**

① Int. Cl.⁴: **G 03 C 1/02, G 03 C 1/06**

⑱ Anmeldetag: **24.02.86**

⑳ Priorität: **06.03.85 DE 3507830**

② Anmelder: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **10.09.86**
Patentblatt 86/37

③ Erfinder: **Klötzer, Sieghart, Dipl.-Ing., Dellbrücker
Hauptstrasse 203, D-5000 Köln 80 (DE)**
Erfinder: **Mücke, Bruno, Dr., Alte Wipperfürther
Strasse 105, D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**
Erfinder: **Mahlberg, Günther, Dr., Gierather
Strasse 190a, D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)**
Erfinder: **Becker, Manfred, Dr.,
Max-Beckmann-Strasse 94, D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

④ Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB NL**

⑤ **Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer Silberhalogenidemulsion und Verfahren zu deren Herstellung.**

⑥ **Verbesserte Silberhalogenidemulsionen werden erhalten durch kombinierte Anwendung einer Iridiumverbindung und eines Imidazols vor Abschluß des Kornwachstums.**

EP 0 193 826 A2

AGFA-GEVAERT

5 Aktiengesellschaft D 5090 Leverkusen 1
Patentabteilung Zb/m-c

10

Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer Silberhalogenidemulsion und Verfahren zu deren Herstellung

15

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer Silberhalogenidemulsion und ein Verfahren zur Herstellung dieser Silberhalogenidemulsion. Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien zeichnen sich durch verbesserte Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich Empfindlichkeit, Schleier und Druckanfälligkeit aus.

20

25

Es ist bereits bekannt, fotografischen Silberhalogenidemulsionen zur Verbesserung ihrer sensitometrischen Eigenschaften nicht nur nach Abschluß des Kornwachstums, sondern schon vorher Zusätze, z.B. organische Verbindungen oder Metallverbindungen zuzusetzen. Bekannt ist z.B. die Verwendung von Thioethern und Imidazolderivaten zur Steuerung der Keimzahl bei der Verwendung von Silberhalogenidemulsionen. So ist beispielsweise aus US-A-3 574 628 bekannt, Emulsionen in Gegenwart eines Thioethers herzustellen. Nachteilig an der Verwendung von Thioethern bei der Fällung fotografischer Emulsionen

30

35

A-G 5014-EP

5 ist aber insbesondere, daß Thioether schwierig rein darzustellen sind und unerwünschte Verunreinigungen enthalten können. Ebenso nachteilig ist die Instabilität von Thioethern, insbesondere in Gegenwart von Silber-
10 ionen. Die bei einem Zerfall von Thioethern entstehenden Produkte können insbesondere bei einer anschließenden chemischen Reifung einen unerwünschten hohen Schleier verursachen.

Weiterhin ist es bekannt, nicht nur zur chemischen Reifung,
15 sondern bereits vor Abschluß des Kornwachstums, Iridiumverbindungen zuzusetzen.

Die Zugabe kann aus Gründen der Stabilisierung und Schleierverbesserung erfolgen, vgl. z.B. US-A-2 566 243
20 und 2 566 263.

Weiter ist bekannt, den Emulsionen Iridiumsalze zur Verbesserung des Reziprozitätsfehlers zuzusetzen. Hierbei wird im allgemeinen die Empfindlichkeit nur bei
25 Kurzzeitbelichtung erhöht, siehe DE-A-2 611 037. Die Iridiumsalze werden entweder bei Fällung des Halogensilbers zugesetzt, so daß Iridiumionen in das Kristallgitter des Silberhalogenids eingebaut werden oder die Iridiumsalze werden bei der chemischen Reifung zuge-
30 setzt. In DE-A-2 063 669 und 2 165 764 sind zusätzlich zu der Verwendung von Iridiumsalzen optische Sensibilisatoren beschrieben.

Die Steigerung der Empfindlichkeit bei üblichen Be-
35 lichtungszeiten durch Iridiumsalze, während der Fällung

5 und auch bei Zugabe zur chemischen Reifung, beschreibt
Bahnmüller in Phot. Korrespondenz 9 (1968), Seite
173 ff. Hierbei wird eine geringe Empfindlichkeitsstei-
gerung bei der Zugabe des Iridiums zur Fällung erhal-
ten.

10 Weder die ausschließlich mit Iridium dotierten, noch die
ausschließlich mit Thioether hergestellten Emulsionen
können die Ansprüche an die Konstanz von Gradation und
Empfindlichkeit bei höchster Empfindlichkeit über einen
15 weiten Belichtungszeitenbereich (zwischen 20/Tausendstel
sec und 150 sec) erfüllen, die an heutige Emulsionen in
Colormaterialien, insbesondere Colorpapier, gestellt
werden. Weitere Nachteile dieser Emulsionen sind die
Druckempfindlichkeit und Änderungen der Gradation in Ab-
hängigkeit von der Verarbeitung. Das führt in bestimmten
20 Fällen zu unerwünschten Farbstichen der Colorbilder.

Aus der US-A-4 469 783 sind weiterhin Silberhalogenid-
emulsionen bekannt, die in Gegenwart einer wasserlös-
lichen Iridiumverbindung und zusätzlich in Gegenwart
25 eines Thioharnstoffs oder eines organischen Thioethers
hergestellt wurden. Hierdurch soll eine Verbesserung der
Empfindlichkeit, der Gradation und des Schleiers er-
reicht werden. Die beschriebenen Emulsionen dienen zur
Herstellung von Punktbildern. Über ihre Anwendbarkeit
30 in farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien ist
nichts gesagt.

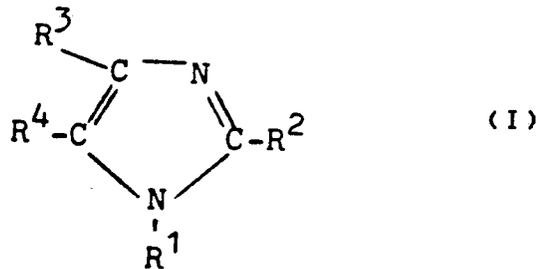
35

- 5 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserten sensitometrischen Eigenschaften bereitzustellen.
- 10 Es wurde nun ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches auf einem Schichtträger wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls weitere Schichten enthält, gefunden. Erfindungsgemäß enthält die Silberhalogenidemulsion der
- 15 Silberhalogenidemulsionsschicht derartige Silberhalogenidkörner, deren Kornbildung und/oder Kornwachstum wenigstens teilweise in Gegenwart einer Iridiumverbindung und eines Imidazols vorgenommen wurde.
- 20 Die Verwendung von Imidazolen bei der Herstellung von Silberhalogenidkörnern ist an sich bereits aus der DE-A-27 58 711 bekannt, jedoch nicht die kombinierte Verwendung von Imidazolen mit Iridiumverbindungen vor Abschluß des Kornwachstums.
- 25 Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien zeigen überraschenderweise bei niedrigem Schleier eine hohe Empfindlichkeit, eine steile Gradation und eine hervorragende Konstanz der Empfindlichkeit und Gradation über
- 30 einen Belichtungszeitraum von wenigstens 20/1000 sec bis 150 sec, sowie Unempfindlichkeit gegen Druck. Dies ist deshalb überraschend, weil Emulsionen, die allein Iridium enthalten, nicht die oben beschriebenen Eigenschaften aufweisen. Auch in Gegenwart von Imidazolen,
- 35 aber in Abwesenheit von Iridiumverbindungen gefällte

5 Emulsionen erreichen nicht die erfindungsgemäß erzielbaren Werte.

Besonders vorteilhafte Imidazole entsprechen der folgenden allgemeinen Formel I

10



15

worin bedeuten

20 R^1 , R^2 , R^3 und R^4 gleich oder verschieden; Wasserstoff und/oder gegebenenfalls substituierte Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- und/oder Aralkylgruppen.

25 Bevorzugte Alkylgruppen haben 1 bis 8 Kohlenstoffatome, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome, wie z.B. Methyl und Ethyl.

30 Alkenylreste können solche mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen sein, beispielsweise Allyl, Butenyl, Hexenyl oder Octenyl. Bevorzugt sind Alkenylreste mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt ist der Allylrest.

35 Arylsubstituenten können solche mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen sein, beispielsweise Phenyl, Biphenyl oder Naphthyl. Bevorzugter Arylsubstituent ist der Phenylrest.

- 5 Aliphatische Substituenten können solche mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Teil und 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im aromatischen Teil sein, beispielsweise Benzyl und Phenylethyl.
- 10 Geeignete substituierte Alkylgruppen sind beispielsweise Hydroxy-, Cyan-, Alkoxy-, freie oder veresterte Carboxy- und/oder Sulfoalkylgruppen. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen sind vorzugsweise wasserlöslich.
- 15 Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

20	<u>Verbindung Nr.</u>	<u>Verbindung</u>
	1	Imidazol
	2	1-Methylimidazol
	3	2-Methylimidazol
	4	1,2-Dimethylimidazol
25	5	1-Allylimidazol
	6	1-Methoxymethylimidazol
	7	1-(2-Carboxyethyl)-imidazol
	8	4-(bzw.5-)Methylimidazol
	9	2-Ethyl-4-methylimidazol

30

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Imidazolverbindungen können der Emulsion zu jedem Zeitpunkt ihrer Herstellung zugesetzt werden. Erfindungsgemäß werden sie vorzugsweise bereits der Vorlage zugesetzt, in der das Silberhalogenid ausgefällt wird. Sie können weiterhin beispielsweise zugegeben werden zu:

35

- 5 a) der silberionenhaltigen Ausgangslösung, also im
allgemeinen der Silbernitratlösung;
- b) der halogenidhaltigen Ausgangslösung.
- 10 Bei der Emulsionsfällung kann das Schutzkolloid (ins-
besondere die Gelatine) nicht nur in der Vorlage,
sondern auch in der zufließenden Halogenidlösung vor-
handen sein.
- 15 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Imidazole können in
einem sehr weiten Konzentrationsbereich eingesetzt
werden. Die anzuwendende Konzentration hängt von der
gewünschten Endgröße der Silberhalogenidkristalle ab und
kann von 10^{-4} -molarer Lösung bis zur Sättigungsgrenze
20 der Verbindung reichen. Vorzugsweise werden sie in
 $0,003$ -molarer bis 1 -molarer Lösung verwendet.

Geeignete Iridiumverbindungen sind insbesondere wasser-
lösliche Iridiumsalze und Komplexverbindungen. Besonders
25 bevorzugt sind beispielsweise Iridiumtrichlorid, Iri-
diumtetrachlorid sowie 3- und 4-wertige Hexachloroiri-
date des Natriums, Kaliums und Ammoniums.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Iridiumverbindungen
30 können - unabhängig von der Zugabe des Imidazols oder
zusammen mit diesem - der Emulsion zu jedem Zeitpunkt
ihrer Herstellung zugesetzt werden. Besonders bevorzugt
werden Mengen von 10^{-10} bis 10^{-4} Mol pro Mol Silber-
halogenid und insbesondere von 10^{-8} bis 10^{-6} Mol.

35

- 5 Der pH-Wert bei der Emulsionsherstellung ist im allgemeinen > 4 , vorzugsweise werden pH-Werte zwischen 5,5 und 6,5 gewählt, doch sind auch alkalische pH-Werte möglich.
- 10 Der pH-Wert kann auch während der Fällung geändert werden. Insbesondere kann man die Silberhalogenidkeime bei $\text{pH} > 5$ fällen und anschließend bei $\text{pH} < 5$ zu größeren Silberhalogenidkristallen weiterwachsen lassen.
- 15 Der pAg-Wert bei der Herstellung der Emulsionen kann in einem weiten Bereich variiert werden. Je nach der gewünschten Kristalltracht kann die Emulsionsfällung bei pAg-Werten durchgeführt werden, bei denen kubisches oder oktaedrisches Flächenwachstum bevorzugt ist. In einer
20 speziellen Ausführungsform kann der pAg-Wert auch während der Fällung variiert werden.

Während der Fällung können auch Substanzen, die üblicherweise als Reifmittel eingesetzt werden, zugegen
25 sein: z.B. Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur, Gold, Palladium, Platin, Thioharnstoffderivate, Formamidinsulfinsäure, Zinn(II)chlorid.

Ebenso können bei der Fällung zugegeben sein zwei- und/
30 oder mehrwertige Kationen wie z.B. La^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Tl^{3+} , Co^{2+} , Rh^{3+} , etc.

Die Fällungstemperatur liegt zweckmäßigerweise zwischen
35 30 und 90°C . Es ist auch möglich, die Temperatur während

5 der Fällung zu ändern, z.B. die Keime bei hoher
Temperatur zu bilden und dann den Rest des
Kristallwachstumsvorganges bei einer niedrigeren
Temperatur ablaufen zu lassen, wie es z.B. in der
US-Patentschrift 3 790 387 beschrieben ist.

10

Silberhalogenidemulsionen können jedes der Silberhalo-
genide enthalten, die gemeinhin in der Silberhalogenid-
fotografie Verwendung finden, wie z.B. Silberchlorid,
Silberbromid, Silberchloridbromid, Silberchloridbromid-
15 jodid, Silberchloridjodid und Silberbromidjodid.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die
erfindungsgemäß zu verwendenden Silberhalogenidemul-
sionen wenigstens 20 Mol-% Silberchlorid, weniger als
20 80 Mol-% Silberbromid und maximal 5 Mol-% Silberjodid.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um
überwiegend kompakte Kristalle, die z.B. kubisch oder
oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen. Sie
25 lassen sich dadurch kennzeichnen, daß sie im wesent-
lichen eine Dicke von mehr als 0,2 μm aufweisen. Das
durchschnittliche Verhältnis von Durchmesser zu Dicke
ist bevorzugt kleiner als 8:1, wobei gilt, daß der
Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durch-
30 messer eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend
der projizierten Fläche des Kornes. In einer anderen
bevorzugten Ausführungsform können alle oder einzelne
Emulsionen aber auch im wesentlichen tafelförmige Sil-
berhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhält-
35 nis von Durchmesser zu Dicke größer als 8:1 ist.

5 In einer Ausführungsform der Erfindung weist die Emul-
sion 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
10 auch eine breite Korngrößenverteilung haben. Hierbei
haben mindestens 10 %, vorzugsweise 20 %, der Silber-
halogenidkörner einen Durchmesser, der wenigstens um
40 % vom mittleren Korndurchmesser abweicht.

15 Die Silberhalogenidemulsionen können mittels der üb-
lichen Verfahrensweisen (z.B. Einfacheinlauf, Doppel-
einlauf, mit konstantem oder variablem Stoffzufluß)
hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist die Her-
stellung nach dem Doppeleinlaufverfahren unter Steuerung
20 des pAg-Wertes. Verwiesen wird auf die Zeitschrift
Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978, Ab-
schnitte I und II, veröffentlicht von Industrial Oppor-
tunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, PO9 1 EF in
Großbritannien. Es ist in einer anderen bevorzugten
25 Ausführungsform auch möglich, sie mit Hilfe eines Um-
löseverfahrens, welches z.B. in der DE-A-28 28 112
beschrieben ist, herzustellen.

Die Silberhalogenidkörner können einen geschichteten
30 Kornaufbau aus einem Kern und wenigstens einer Hülle
aufweisen, wie es z.B. aus der britischen Patentschrift
1 027 146 bekannt ist. Kern und Hülle können dabei un-
terschiedliche oder gleiche Halogenidzusammensetzung
haben. Der Kern kann aus 100 % AgCl, 100 % AgBr oder

35

5 aus dazwischenliegenden Mischungen und entsprechenden
Anteilen von AgJ bestehen.

Die Emulsionen sind bevorzugt an der Kornoberfläche zu
einer hohen Oberflächenempfindlichkeit chemisch sensi-
10 bilisiert. 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
15 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 Thio-
cyanatderivaten, Thioethern und anderen Silberhalogenid-
20 lösungsmitteln 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
25 wie Zinn(II)chlorid, Thioharnstoffdioxid und Amino-
borane. Die Oberflächenreifkeime können auch als Tro-
glodytenkeime (Suboberflächenkeime) gemäß der DE-OS
2 306 447 und der US-PS 3 966 476 vorliegen. Gegebenen-
falls können die Körner auch im Innern gereift sein.
30 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 Polymethin-
35

5 farbstoffen, wie Neutrocyaninen, basischen oder sauren
Carbocyaninen, Rhodacyaninen, Hemicyaninen, Styrylfarb-
stoffen, Oxonolen und ähnlichen. Derartige Sensibili-
satoren sind von F.M. Hamer in "The Cyanine Dyes and
10 related Compounds", (1964), beschrieben. Verwiesen sei
diesbezüglich insbesondere auf Ullmanns Enzyklopädie der
technischen Chemie, 4. Auflage, Band 18, Seiten 431 ff
und auf die oben angegebene Research Disclosure Nr.
17643, Abschnitt IV.

15 Es können die üblichen Antischleiermittel und Stabili-
satoren verwendet werden. Als Stabilisatoren sind be-
sonders geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder
Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl-
oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbin-
20 dungen sind z.B. in dem Artikel von Birr, Z.Wiss.Phot.
47, 1952), S. 2-58, beschrieben. Weitere geeignete Sta-
bilisatoren und Antischleiermittel sind in der oben
angegebenen Research Disclosure Nr. 17643 in Abschnitt
IV angegeben.

25

Den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten
sind vorzugsweise Farbkuppler zugeordnet, die mit Farb-
entwickleroxidationsprodukten unter Bildung eines
nicht-diffundierenden Farbstoffes reagieren. Zweckmäßi-
30 gerweise sind die Farbkuppler nicht-diffundierend in der
lichtempfindlichen Schicht selbst oder in enger Nachbar-
schaft hierzu untergebracht.

35

5 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 -Naphtholtyp. Die grün-
empfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens
10 einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung
des purpurnen Teilfarbenbildes enthalten, wobei üb-
licherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons verwen-
det werden. Die blauempfindliche Schicht kann beispiele-
weise mindestens einen nicht-diffundierenden Farbkuppler
15 zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel
einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylen-
gruppierung enthalten. Bei den Farbkupplern kann es sich
z.B. um 6-, 4- und um 2-Äquivalentkupplern handeln. Ge-
eignete Kuppler sind beispielsweise bekannt aus den Ver-
20 öffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilun-
gen 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
25 of the Photographic Process", 4. Ed., S. 353-362, sowie
aus der o.a. Research Disclosure, Abschnitt VII. Das
Aufzeichnungsmaterial kann weiterhin DIR-Verbindungen
und Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farhentwickler-
oxidationsprodukten keinen Farbstoff ergeben, enthal-
30 ten. Die von der DIR-Verbindungen abspaltbaren Inhibi-
toren können unmittelbar oder über nicht hemmende Zwi-
schenverbindungen abgespalten werden. Verwiesen wird auf
GB 953 454, US 3 632 345, US 4 248 962 und GB
2 072 363.

35

5 Die Bestandteile des fotografischen Materials können in
üblicher Weise eingearbeitet werden. Für die erfindungs-
gemäßen Materialien können die üblichen Schichtträger
verwendet werden, z.B. Träger aus Celluloseestern, z.B.
Celluloseacetat und aus Polyestern. Geeignet sind ferner
10 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.

15
Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des
Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen
filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbeson-
dere Gelatine. Verwiesen wird auf die in der oben ange-
20 gebenen Research Disclosure 17643 in Abschnitt IX ange-
gebenen Bindemittel.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der
üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern
25 des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins und
des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die
Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenle-
gungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbfotografische
Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperatur-
30 verarbeitung 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 Här-
35 tungsmittel sind aus den deutschen Offenlegungsschriften
2 439 551, 2 225 230, 2 317 672 und aus der oben angege-

5 benen Research Disclosure 17643, Abschnitt XI, bekannt.

Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclosure 17643 und in "Product Licensing Index" von Dezember 1971, Seiten 107-110, angegeben.

10

Geeignete Farbwirkstoffsubstanzen für das erfindungsgemäße Material sind insbesondere solche vom p-Phenylen-diamintyp, z.B. 4-Amino-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-(methansulfonamido)-ethyl-anilinsulfathydrat; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-β-hydroxyethyl-anilinsulfat; 4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure und N-Ethyl-N-β-hydroxyethyl-p-phenylen-diamin. Weitere brauchbare Farbwirkstoffe sind beispielsweise beschrieben in
20 J. Amer. Chem. Soc. 73, 3100 (1951) und in G. Haist, Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seiten 545 ff.

25

Nach der Farbwirkung 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. Fe^{3+} -Salze und Fe^{3+} -Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche
30 Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. Ethylen-diamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethylen-diamintriessigsäure, Alkyliminodiacarbonsäuren und von entsprechenden
35 Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

A-G 5014

5 Beispiel 1

Zur Herstellung der Vergleichsemulsion EM-1 werden die nachfolgend näher beschriebenen Lösungen hergestellt:

10 Lösung E-1:

Destilliertes Wasser	7 000 ml
Gelatine	100 g
N-Methylimidazol	11 g

15 Lösung E-2:

Destilliertes Wasser	3 000 ml
Kaliumbromid	200 g
Natriumchlorid	270 g

20 Lösung E-3:

Destilliertes Wasser	3 000 ml
Silbernitrat	700 g

Lösung E-4:

25

Destilliertes Wasser	2 000 ml
Natriumchlorid	105 g

Lösung E-5:

30

Destilliertes Wasser	2 000 ml
Silbernitrat	300 g

Lösung E-6:

35

Destilliertes Wasser	1 000 ml
Kaliumbromid	324 g

5 Lösung E-7:

Destilliertes Wasser	9 000 ml
Gelatine	900 g

10 Die Vorlage - Lösung E-1 wird auf 55°C erwärmt und auf
pH 6.0 eingestellt. Bei intensiver Durchmischung wird
die ebenfalls auf 55°C erwärmte Lösung E-2 mit einer
Zulaufgeschwindigkeit von 600 ml pro Minute zudosiert.

15 Mit gleichbleibender Dosierrate von 600 ml pro Minute
werden nacheinander die Lösungen E-3, E-4, E-5 und E-6
zugesetzt. Nach einer Digestionszeit von 30 Minuten bei
55°C wird die Emulsion abgekühlt und anschließend in
üblicher Weise durch Flocken und Waschen von den lös-
lichen Salzen befreit. Das gewaschene Flockulat wird
20 dann in der Lösung E-7 durch 30 Minuten Rühren bei 40°C
redispergiert.

Diese Emulsion wird als EM-1 bezeichnet und hat einen
mittleren Korndurchmesser von 0.48 µm.

25

Vergleichsemulsion EM-2

Die Vergleichsemulsion EM-2 wird ähnlich wie EM-1 herge-
stellt; es werden dafür die nachfolgenden Lösungen be-
30 nötigt:

Lösung F-1:

Destilliertes Wasser	7 000 ml
Gelatine	100 g

35

A-G 5014

5	<u>Lösung F-2:</u>		
	Destilliertes Wasser	3 000 ml	
	Kaliumbromid	200 g	
	Natriumchlorid	270 g	
	Na ₂ IrCl ₆ * 6 H ₂ O	10.1 mg	
10			
	<u>Lösung F-3:</u>		
	Destilliertes Wasser	3 000 ml	
	Silbernitrat	700 g	
15	<u>Lösung F-4:</u>		
	Destilliertes Wasser	2 000 ml	
	Natriumchlorid	105 g	
	<u>Lösung F-5:</u>		
20	Destilliertes Wasser	2 000 ml	
	Silbernitrat	300 g	
	<u>Lösung F-6:</u>		
	Destilliertes Wasser	1 000 ml	
25	Kaliumbromid	324 g	
	<u>Lösung F-7:</u>		
	Destilliertes Wasser	9 000 ml	
	Gelatine	900 ml	
30			

Die Fällung der Vergleichsemulsion EM-2 erfolgt wie bei der Emulsion EM-1 beschrieben, die Vorlage F-1 und die Lösungen F-2 bis F-6 wurden jedoch auf 60°C erwärmt.

35

A-G 5014

5 Erfindungsgemäße Emulsion EM-3

Die erfindungsgemäße Emulsion EM-3 wurde nach der unter EM-1 beschriebenen Rezeptur hergestellt. Lediglich der Lösung E-2 wurden noch 10.1 mg $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zugesetzt.

Die Emulsionen EM-1 bis EM-3 werden jeweils mit 38 μMol Natriumthiosulfat, bezogen auf 1 Mol Silberhalogenid, versetzt und 120 Minuten bei 50°C digeriert.

Im Anschluß daran werden den Emulsionen jeweils 500 ml einer 0,5 % methanolischen Lösung eines spektralen Sensibilisators für den grünen Spektralbereich zugesetzt und 30 Minuten bei einer Temperatur von 56°C digeriert. Schließlich werden noch 100 ml einer 1 % Lösung eines Azaindenstabilisators zugegeben.

Zur sensitometrischen Prüfung werden die Emulsionen auf eine Papierunterlage gemeinsam mit einem üblichen Purpurkuppler vergossen und nach Belichtung hinter einem Graukeil in dem aus DE-A-3 107 173, Seite 23 ff. angegebenen Prozeß verarbeitet.

Die fotografische Prüfung der Emulsionen EM-1, EM-2 und EM-3 ergab die in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse.

35

5 Tabelle 1

<u>Emulsionen</u>	<u>E rel.</u>	<u>Gamma</u>	<u>Schleier</u>
EM-1 (nur Imidazol; Vergl.)	100	2.65	0.22
EM-2 (nur Iridium; Vergl.)	125	2.41	0.25
EM-3 (Imidazol+Ir; Erf.)	180	2.69	0.23

15 Bei vergleichbarem Schleier zeichnet sich die erfindungsgemäße Emulsion EM-3 durch steilere Gradation bei deutlich höherer Empfindlichkeit aus.

20 Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit und der Gradation von der Belichtungszeit (Schwarzschildverhalten) sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

Beispiel 2:

25 Vergleichsemulsion EM-4

Zur Herstellung der Vergleichsemulsion EM-4 werden die nachfolgend näher beschriebenen Lösungen verwendet:

30 Lösung K-1:

Destilliertes Wasser	15 000 ml
Gelatine	300 g
Natriumchlorid	290 g
Kaliumbromid	175 g
35 N-Methylimidazol	10 g
Salzsäure 5 n	20 ml

5 Lösung K-2:

Destilliertes Wasser	5 000 ml
Silbernitrat	1 000 g

Lösung K-3:

10 Destilliertes Wasser	9 000 ml
Gelatine	700 g

Die Vorlage - Lösung K-1 wird auf 55°C erwärmt und auf
pH 6.0 eingestellt. Bei intensiver Durchmischung wird
15 die gleichfalls auf 55°C aufgeheizte Lösung K-2 in 10
Sekunden zur Lösung K-1 zugefügt. Nach einer Digestions-
zeit von 40 Minuten bei 55°C wird die Emulsion abgekühlt
und anschließend in üblicher Weise durch Flocken und
Waschen von den löslichen Salzen befreit.

20

Das gewaschene Flockulat wird dann in der Lösung K-3
während 30 Minuten Rühren bei 40°C redispergiert.

Die so hergestellte Emulsion wird mit EM-4 bezeichnet
25 und hat einen mittleren Korndurchmesser von 0.26 µm; die
Halogenidzusammensetzung beträgt 75 Mol-% AgCl und
25 Mol-% AgBr.

Vergleichsemulsion EM-5

30

Für die Herstellung der Vergleichsemulsion EM-5 werden
die folgenden Lösungen verwendet:

35

5 Lösung L-1:

	Destilliertes Wasser	15 000 ml
	Gelatine	300 g
	Natriumchlorid	290 g
	Kaliumbromid	175 g
10	Salzsäure 5 n	20 ml
	Na ₂ IrCl ₆ * H ₂ O	10.1 mg

Lösung L-2:

	Destilliertes Wasser	5 000 ml
15	Silbernitrat	1 000 g

Lösung L-3:

	Destilliertes Wasser	9 000 ml
20	Gelatine	700 g

Die Fällung der Vergleichsemulsion EM-5 erfolgt wie unter EM-4 beschrieben, die Vorlage - Lösung L-1 und die Lösung L-2 werden jedoch auf 60°C erwärmt, um eine vergleichbare Korngröße auch ohne Silberhalogenidlösungsmittel zu erhalten.

Erfindungsgemäße Emulsion EM-6

Die erfindungsgemäße Emulsion EM-6 wurde nach der für die Emulsion EM-4 beschriebenen Rezeptur hergestellt. Lediglich die Lösung K-1 wurde in der Weise abgeändert, daß ihr noch 10.1 mg Na₂IrCl₆ * H₂O zugefügt wurden.

Die Emulsionen EM-4 bis EM-6 wurden jeweils mit 25 µMol Natriumthiosulfat, bezogen auf 1 Mol Silberhalogenid versetzt und 90 Minuten bei 55°C digeriert.

5 Die spektrale Sensibilisierung und die Stabilisierung erfolgt bei diesen Emulsionen in gleicher Weise wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die fotografische Prüfung ergab die in der folgenden
10 Tabelle 2 aufgeführten sensitometrischen Ergebnisse, wobei die Empfindlichkeiten relativ zur Vergleichsemulsion EM-4 bestimmt wurden.

Tabelle 2

15

<u>Emulsionen</u>	<u>0 μm</u>	<u>E rel.</u>	<u>Gamma</u>	<u>Schleier</u>
EM-4 (nur Imidazol; Vergl.)	0.26	100	3.18	0.13
20 EM-5 (nur Iridium; Vergl.)	0.28	137	2.86	0.14
EM-6 (Imidazol+Ir; Erf.)	0.26	235	3.36	0.12

Es wird auch bei diesem Vergleich deutlich, daß die er-
25 findungsgemäße Emulsion EM-6 bei steiler Gradation die höchste Empfindlichkeit hat; der Schleier ist auf dem Niveau der Vergleichsemulsionen.

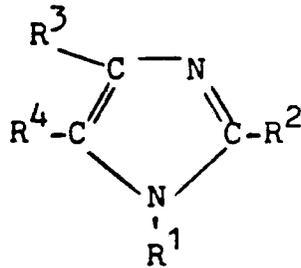
30

35

5 Patentansprüche:

1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches auf einem Schichtträger wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls weitere Schichten enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion der Silberhalogenidemulsionsschicht Silberhalogenidkörner enthält, deren Kornbildung und/oder Kornwachstum wenigstens teilweise in Gegenwart einer Iridiumverbindung und eines Imidazols vorgenommen wurde.
2. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Iridiumverbindung und das Imidazol während der Fällung verwendet wurden.
3. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Iridiumverbindung eine wasserlösliche Verbindung ist.
4. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Iridiumverbindung ein Hexachloroiridat ist.
5. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Imidazol folgender Formel entspricht:

5



10

worin bedeuten

15

R¹, R², R³, R⁴ = gleich oder verschieden, Wasserstoff und/oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylrest.

20

6. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Imidazol aus folgender Gruppe ausgewählt ist Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 1,2-Dimethylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Methoxymethylimidazol, 1-(2-Carboxyethyl)-imidazol, 4-(bzw.5-)Methylimidazol, 2-Ethyl-4-methylimidazol.

25

7. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Material Farbkuppler enthalten sind.

30

8. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschicht wenigstens 20 Mol-% Silberchlorid und maximal 80 Mol-% Silberbromid enthält.

35

5 9. Verfahren zur Herstellung einer fotografischen Silberhalogenidemulsion, dadurch gekennzeichnet, daß
10 die Silberhalogenidkörner wenigstens zeitweise in Gegenwart einer Iridiumverbindung und eines Imidazols vor Abschluß des Kornwachstums hergestellt wurden.

15

20

25

30

35

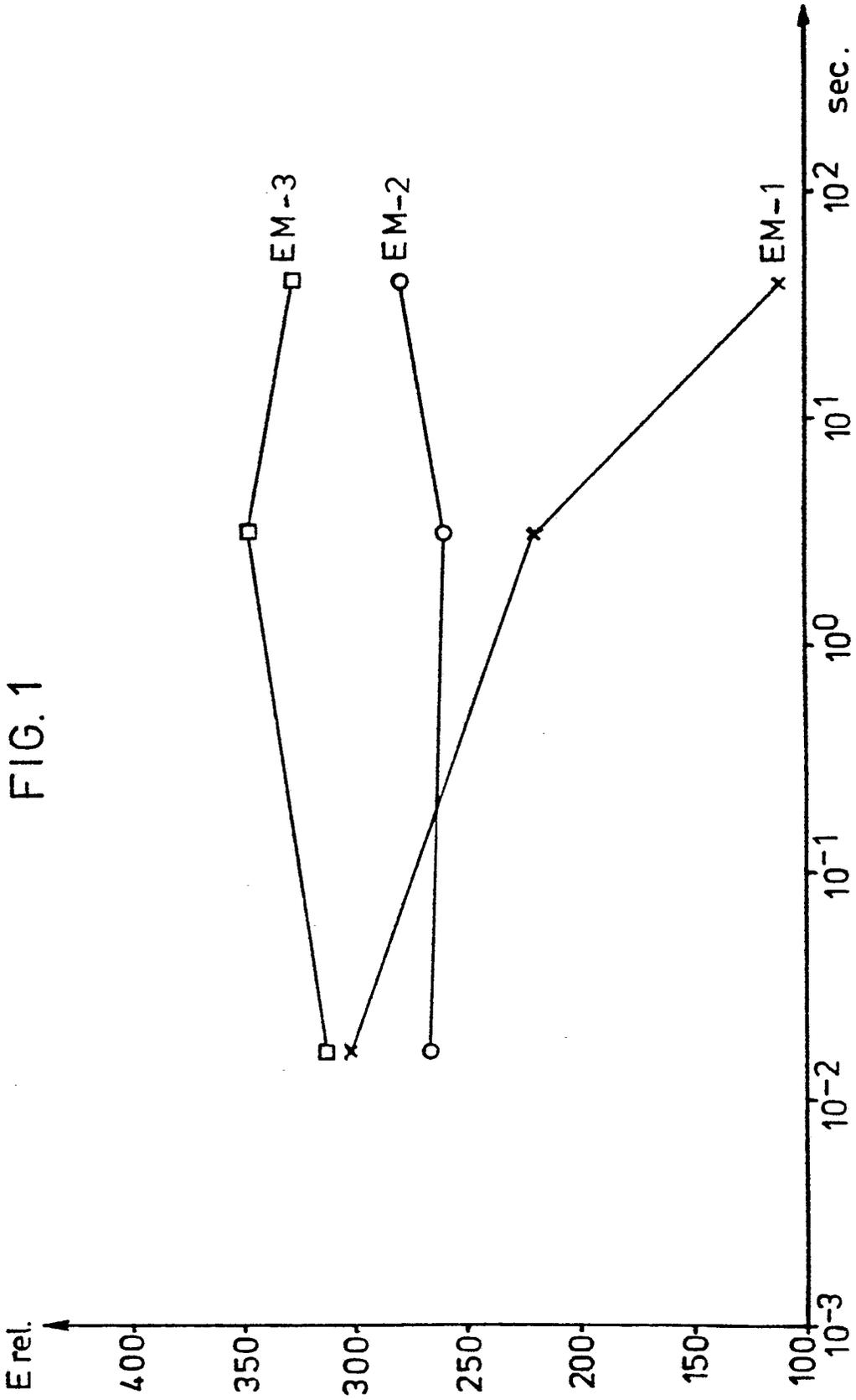


FIG. 2

