(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 193 826 B1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.03.91**

(51) Int. Cl.5: **G03C 1/015**, G03C 1/06

(21) Anmeldenummer: **86102369.5**

(22) Anmeldetag: **24.02.86**

(54) Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einer Silberhalogenidemulsion und Verfahren zu deren Herstellung.

(30) Priorität: **06.03.85 DE 3507830**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.09.86 Patentblatt 86/37

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
13.03.91 Patentblatt 91/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 002 759
FR-A- 1 558 883
US-A- 4 163 669

PHOTOGRAPHIC SCIENCE AND ENGINEERING, Band 24, Nr. 6, November/Dezember 1980, Seiten 265-267, Society of Photographic Scientists and Engineers, Easton, Pennsylvania, US; B.H. CARROLL: "Iridium sensitization: a literature review"

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**

W-5090 Leverkusen 1(DE)

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

EP 0 193 826 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 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.

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 ist aber insbesondere, daß Thioether schwierig rein darzustellen sind und unerwünschte Verunreinigungen enthalten können. Ebenso nachteilig ist die Instabilitat von Thioethern, insbesondere in Gegenwart von Silberionen. 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, 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 und 2 566 263.

Weiter ist bekannt, den Emulsionen Iridiumsalze zur Verbesserung des Reziprozitätsfehlers zuzusetzen. Hierbei wird im allgemeinen die Empfindlichkeit nur bei 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 zugesetzt. 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 Belichtungszeiten durch Iridiumsalze, während der Fällung und auch bei Zugabe zur chemischen Reifung, beschreibt Bahnmüller in Phot. Korrespondenz 9 - (1968), Seite 173 ff. Hierbei wird eine geringe Empfindlichkeitssteigerung bei der Zugabe des Iridiums zur Fällung erhalten.

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 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 Abhängigkeit von der Verarbeitung. Das führt in bestimmten Fällen zu unerwünschten Farbstichen der Colorbilder.

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

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue farbfotografische Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserten sensitometrischen Eigenschaften bereitzustellen.

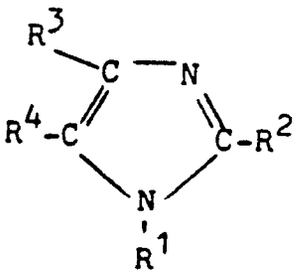
Es wurde nun ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches auf einem Schichtträger wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls weitere Schichten enthält, gefunden, bei dem die Silberhalogenidemulsion der Silberhalogenidemulsionsschicht Silberhalogenidkörner enthält, deren Kornbildung und/oder Kornwachstum wenigstens teilweise in Gegenwart eines Imidazols vorgenommen wurde. Erfindungsgemäß wurden Kornbildung und/oder Kornwachstum der Silberhalogenidkörner zusätzlich wenigstens teilweise in Gegenwart einer Iridiumverbindung vorgenommen.

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.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien zeigen überraschenderweise bei niedrigem Schleier eine hohe Empfindlichkeit, eine steile Gradation und eine hervorragende Konstanz der Empfindlichkeit und Gradation über einen Belichtungszeitraum von wenigstens 20/1000 sec bis 150 s sowie Unempfindlichkeit gegen Druck. Dies ist deshalb überraschend, weil Emulsionen, die allein Iridium enthalten, nicht die oben beschriebenen Eigenschaften aufweisen. Auch die Gegenwart von Imidazolen, aber in Abwesenheit von Iridiumverbindungen gefällte

Emulsionen erreichen nicht die erfindungsgemäß erzielbaren Werte.

Besonders vorteilhafte Imidazole entsprechen der folgenden allgemeinen Formel 1



(I)

worin bedeuten

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

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

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.

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

Araliphatische Substituenten können solche mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen im aliphatischen Teil und 6 bis 12 Kohlenstoffatomen im aromatischen Teil sein, beispielsweise Benzyl und Phenylethyl.

Geeignete substituierte Alkylgruppen sind beispielsweise Hydroxy-, Cyan-, Alkoxy-, freie oder veresterte Carboxy-und/oder Sulfoalkylgruppen. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Substanzen sind vorzugsweise wasserlöslich.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

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

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:

a) der silberionenhaltigen Ausgangslösung, also im allgemeinen der Silbernitratlösung;

b) der halogenidhaltigen Ausgangslösung.

Bei der Emulsionsfällung kann das Schutzkolloid (insbesondere die Gelatine) nicht nur in der Vorlage, sondern auch in der zufließenden Halogenidlösung vorhanden sein.

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 der Verbindung reichen. Vorzugsweise werden sie in 0,003-molarer bis 1-molarer Lösung verwendet.

Geeignete Iridiumverbindungen sind insbesondere wasserlösliche Iridiumsalze und Komplexverbindungen. Besonders bevorzugt sind beispielsweise Iridiumtrichlorid, Iridiumtetrachlorid sowie 3- und 4-wertige Hexachloroiridate des Natriums, Kaliums und Ammoniums.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Iridiumverbindungen 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^{-5} Mol.

Der pH-Wert bei der Emulsionsherstellung ist im allgemeinen > 4, vorzugsweise werden pH-Werte zwischen 5,5 und 6,5 gewählt, doch sind auch alkalisch- pH-Werte möglich.

Der pH-Wert kann auch während der Fällung geändert werden. Insbesondere kann man die Silberhalogenidkeime bei pH >5 fällen und anschließend bei pH <5 zu größeren Silberhalogenidkristallen weiterwachsen lassen.

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 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 sein: z.B. Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur, Gold, Palladium, Platin, Thioharnstoffderivate, Formamidinsulfinsäure, Zinn(II)chlorid.

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

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

Silberhalogenidemulsionen können jedes der Silberhalogenide enthalten, die gemeinhin in der Silberhalogenidfotografie Verwendung finden, wie z.B. Silberchlorid, Silberbromid, Silberchloridbromid, Silberchloridbromidjodid, Silberchloridjodid und Silberbromidjodid.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden Silberhalogenidemulsionen wenigstens 20 Mol-% Silberchlorid, weniger als 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 lassen sich dadurch kennzeichnen, daß sie im wesentlichen 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 Durchmesser 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 Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 8:1 ist.

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 Silberhalogenidemulsionen können mittels der üblichen Verfahrensweisen (z.B. Einfacheinlauf, Doppeleinlauf, mit konstantem oder variablem 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 1 und II, veröffentlicht von Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire` P09 1 EF in Großbritannien. Es ist in einer anderen bevorzugten Ausführungsform auch möglich, sie mit Hilfe eines Umlöseverfahrens, welches z.B. in der DE-A-28 28 112 beschrieben ist, herzustellen.

Die Silberhalogenidkörner können einen geschichteten 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 unterschiedliche oder gleiche Halogenidzusammensetzung haben. Der Kern kann aus 100 %

AgCl, 100 % AgBr oder aus dazwischenliegenden Mischungen und entsprechenden Anteilen von AgJ bestehen.

Die 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 111.

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 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.

Es können die üblichen 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.

Den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschichten sind vorzugsweise Farbkuppler zugeordnet, die mit Farbentwickleroxidationsprodukten unter Bildung eines nicht-diffundierenden Farbstoffes reagieren. Zweckmäßigerweise sind die Farbkuppler nicht-diffundierend in der lichtempfindlichen Schicht selbst oder in enger Nachbarschaft hierzu untergebracht.

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 grünempfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes enthalten, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons verwendet werden. Die blauempfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens 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. Geeignete Kuppler sind beispielsweise bekannt aus den Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/ München", Band 111, 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 o.a. Research Disclosure, Abschnitt VII. Das Aufzeichnungsmaterial kann weiterhin DIR-Verbindungen und Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwicklerosidationensprodukten keinen Farbstoff ergeben, enthalten. Die von der DIR-Verbindungen abspaltbaren 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 Bestandteile des fotografischen Materials können in üblicher Weise eingearbeitet werden. 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. Verwiesen wird 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.

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

Geeignete Farbentwicklersubstanzen 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-ß-(methansulfonamido)-ethylanilinsulfathydrat; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-ß-hydroxyethylanilinsulfat; 4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure und N-Ethyl-N-ß-hydroxyethyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farbentwickler 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.

Nach der Farbentwicklung 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 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.

Beispiel 1

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

Lösung E-1:	
Destilliertes Wasser	7 000 ml
Gelatine	100 g
N-Methylimidazol	11 g
Lösung E-2:	
Destilliertes Wasser	3 000 ml
Kaliumbromid	200 g
Natriumchlorid	270 g
Lösung E-3:	
Destilliertes Wasser	3 000 ml
Silbernitrat	700 g
Lösung E-4:	
Destilliertes Wasser	2 000 ml
Natriumchlorid	105 g
Lösung E-5:	
Destilliertes Wasser	2 000 ml
Silbernitrat	300 g
Lösung E-6:	
Destilliertes Wasser	1 000 ml
Kaliumbromid	324 g
Lösung E-7:	
Destilliertes Wasser	9 000 ml
Gelatine	900 g

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.

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 löslichen Salzen befreit. Das gewaschene Flockulat wird 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.

Vergleichsemulsion EM-2

Die Vergleichsemulsion EM-2 wird ähnlich wie EM-1 hergestellt; es werden dafür die nachfolgenden Lösungen benötigt:

Lösung F-1:	
Destilliertes Wasser	7 000 ml
Gelatine	100 g

Lösung F-2:	
Destilliertes Wasser	3 000 ml
Kaliumbromid	200 g
Natriumchlorid	270 g
$Na_2IrCl_6 * 6 H_2O$	10.1 mg

Lösung F-3:	
Destilliertes Wasser	3 000 ml
Silbernitrat	700 g

Lösung F-4:	
Destilliertes Wasser	2 000 ml
Natriumchlorid	105 g

Lösung F-5:	
Destilliertes Wasser	2 000 ml
Silbernitrat	300 g

Lösung F-6:	
Destilliertes Wasser	1 000 ml
Kaliumbromid	324 g

Lösung F-7:	
Destilliertes Wasser	9 000 ml
Gelatine	900 ml

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.

Erfindungsgemäße Emulsion EM-3

Die erfindungsgemäße Emulsion EM-3 wurde nach der unter EM-1 beschriebenen Rezeptur hergestellt. Lediglich der Lösung E-S wurden noch 10.1 mg $Na_2IrCl_6 * 6 H_2O$ 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.

Tabelle 1

Emulsionen	E rel.	Gamma	Schleier
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

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

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

Beisniel 2:

Vergleichsemulsion EM-4

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

Lösung K-1:

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

Lösung K-2:	
Destilliertes Wasser	5 000 ml
Silbernitrat	1 000 g

Lösung K-3:	
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 die gleichfalls auf 55 °C aufgeheizte Lösung K-2 in 10 Sekunden zur Lösung K-1 zugefügt. Nach einer Digestionszeit von 40 Minuten bei 55 °C wird die Emulsion abgekühlt und anschließend in üblicher Weise durch Flocken und Waschen von den löslichen Salzen befreit.

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 und hat einen mittleren Korndurchmesser von 0.26 μm; die Halogenidzusammensetzung beträgt 75 Mol-% AgCl und 25 Mol-% AgBr.

Vergleichsemulsion EM-5

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

Lösung L-1:	
Destilliertes Wasser	15 000 ml
Gelatine	300 g
Natriumchlorid	290 g
Kaliumbromid	175 g
Salzsäure 5 n	20 ml
$Na_2IrCl_6 * H_2O$	10.1 mg

Lösung L-2:	
Destilliertes Wasser	5 000 ml
Silbernitrat	1 000 g

Lösung L-3:	
Destilliertes Wasser	9 000 ml
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 $Na_2IrCl_6 * H_2O$ 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.

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 Tabelle 2 aufgeführten sensitometrischen Ergebnisse, wobei die Empfindlichkeiten relativ zur Vergleichsemulsion EM-4 bestimmt wurden.

Tabelle 2

Emulsionen	0 µm	E rel.	Gamma	Schleier
EM-4 (nur Imidazol; Vergl.)	0.26	100	3.18	0.13
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 erfindungsgemäße Emulsion EM-6 bei steiler Gradation die höchste Empfindlichkeit hat; der Schleier ist auf dem Niveau der Vergleichsemulsionen.

Ansprüche

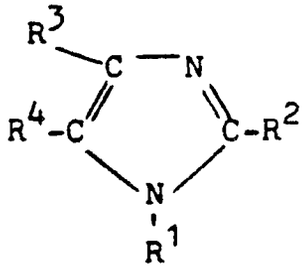
1. Farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches auf einem Schichtträger wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls weitere Schichten enthält, bei dem die Silberhalogenidemulsion der Silberhalogenidemulsionsschicht Silberhalogenidkörner enthält, deren Kornbildung und/oder Kornwachstum wenigstens teilweise in Gegenwart eines Imidazols vorgenommen wurde, dadurch gekennzeichnet, daß Kombildung und/oder Komwachstum zusätzlich wenigstens teilweise in Gegenwart einer Iridiumverbindung 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:



worin bedeuten

R^1, R^2, R^3, R^4 = gleich oder verschieden, Wasserstoff und/oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Alkenyl-, Aryl- oder Aralkylrest.

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.

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

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

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

Claims

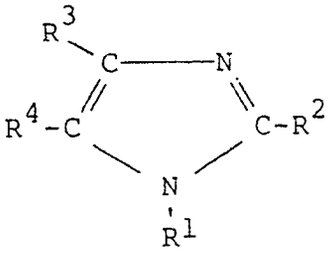
1. A color photographic recording material containing at least one photosensitive silver halide emulsion layer and, optionally, other layers on a layer support has now been found in which the silver halide of the silver halide emulsion layer contains silver halide crystals of which the crystal formation and/or crystal growth was carried out at least partly in the presence of an imidazole, characterized in that crystal formation and/or crystal growth was also carried out at least partly in the presence of an iridium compound.

2. A color photographic recording material as claimed in Claim 1, characterized in that the iridium compound and the imidazole were used during precipitation.

3. A color photographic recording material as claimed in Claim 1, characterized in that the iridium compound is a water-soluble compound.

4. A color photographic recording material as claimed in Claim 1, characterized in that the iridium compound is a hexachloroiridate.

5. A color photographic recording material as claimed in Claim 1, characterized in that the imidazole corresponds to the following formula:



in which

R^1,R^2,R^3 and R^4 may be the same or different and represent hydrogen and/or an optionally substituted alkyl, alkenyl, aryl or aralkyl group.

6. A color photographic recording material as claimed in Claim 1, characterized in that the imidazole is selected from the following group imidazole, 1-methyl imidazole, 2-methyl imidazole, 1,2-dimethyl imidazole, 1-allyl imidazole, 1-methoxymethyl imidazole, 1-(2-carboxyethyl)-imidazole, 4-(or 5-) methyl imidazole, 2-ethyl-4-methyl imidazole.

7. A color photographic recording material as claimed in Claim 1, characterized in that it contains color couplers.

8. A color photographic recording material as claimed in Claim 1, characterized in that the silver halide emulsion layer contains at least 20 mol-% silver chloride and at least 80 mole-% silver bromide.

9. A process for the production of a photographic silver halide emulsion in which the silver halide crystals were prepared at least partly in the presence of an imidazole before the termination of crystal growth, characterized in that the silver halide crystals were also prepared at least partly in the presence of an iridium compound.

Revendications

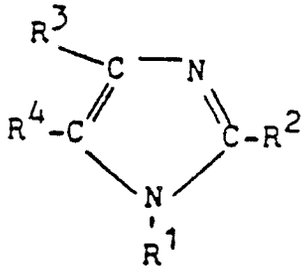
1. Matériau de reproduction photographique couleur qui contient sur un support de couches au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible à la lumière et éventuellement d'autres couches, dans lequel l'émulsion d'halogénure d'argent de la couche d'émulsion d'halogénure d'argent contient des grains d'halogénure d'argent dont la formation de grain et/ou la croissance de grain ont été effectuées au moins partiellement en présence d'un imidazole, caractérisé en ce que la formation de grain et/ou la croissance de grain ont été effectuées en outre au moins partiellement en présence d'un composé d'iridium.

2. Matériau de reproduction photographique couleur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'iridium et l'imidazole ont été utilisés pendant la précipitation.

3. Matériau de reproduction photographique couleur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'iridium est un composé soluble dans l'eau.

4. Matériau de reproduction photographique couleur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'iridium est un hexachloroiridate.

5. Matériau de reproduction photographique couleur selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'imidazole répond à la formule suivante :



dans laquelle
R^1 , R^2 , R^3 et R^4 sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène et/ou un groupe alkyle, alcényle, aryle et/ou aryl-alkyle éventuellement substitué.

6. Matériau de reproduction photographique couleur selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'imidazole est choisi dans le groupe suivant : imidazole, 1-méthylimidazole, 2-méthylimidazole, 1,2-diméthylimidazole, 1-allylimidazole, 1-méthoxyméthylimidazole, 1-(2-carboxyéthyl)-imidazole, 4-(ou 5-)méthylimidazole et 2-éthyl-4-méthylimidazole.

7. Matériau de reproduction photographique couleur selon la revendication 1, caractérisé en ce que le matériau contient des coupleurs chromogènes.

8. Matériau de reproduction photographique couleur selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche d'émulsion d'halogénure d'argent contient au moins 20 mol % de chlorure d'argent et au maxiumum 80 mol % de bromure d'argent.

9. Procédé pour la fabrication d'une émulsion d'halogénure d'argent photographique, dans lequel les grains d'halogénure d'argent ont été fabriqués au moins temporairement en présence d'un imidazole avant la fin de la croissance de grain, caractérisé en ce qu'ils ont en outre été fabriqués au moins temporairement en présence d'un composé d'iridium.

FIG. 1

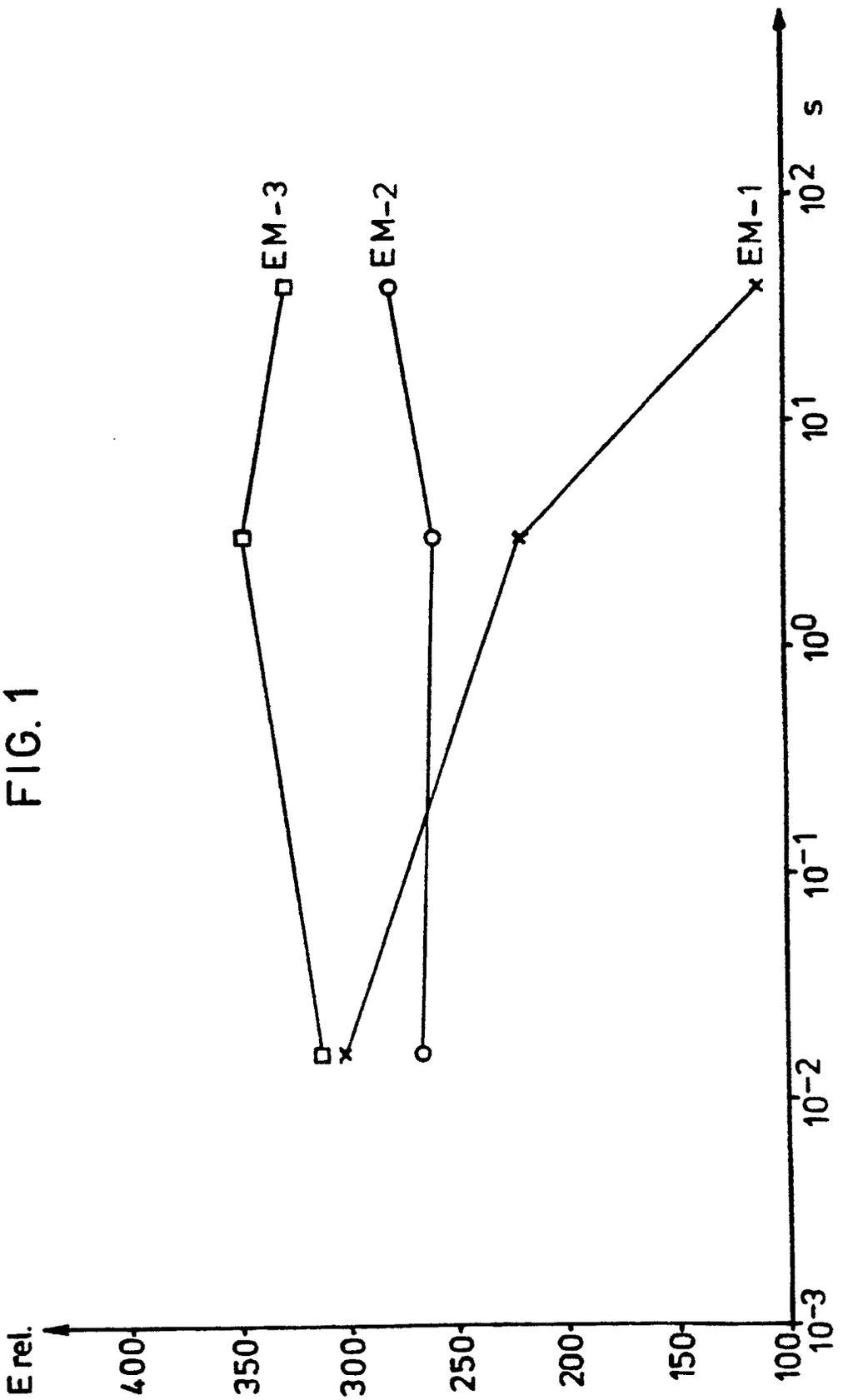

E rel.
400
350
300
250
200
150
100
10⁻³
10⁻²
10⁻¹
10⁰
10¹
10²
s
EM-3
EM-2
EM-1

FIG. 2

