

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 317 885
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 88119073.0

51

Int. Cl.4: **G03C 1/18**

22

Anmeldetag: 17.11.88

30

Priorität: 24.11.87 DE 3739783

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.05.89 Patentblatt 89/22

84

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB NL

71

Anmelder: **AGFA-GEVAERT AG**

D-5090 Leverkusen 1(DE)

72

Erfinder: **Kampfer, Helmut, Dr.**
Roggendorfstrasse 63
D-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Pätzold, Walter, Dr.**
Heymannstrasse 56
D-5090 Leverkusen 1(DE)

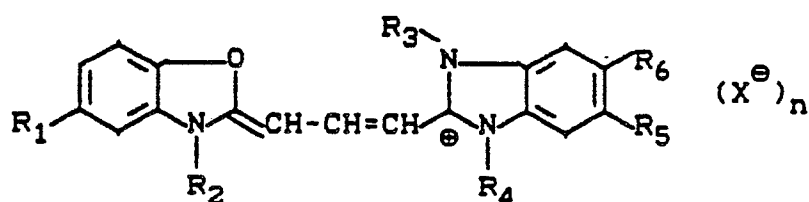
Erfinder: **Mahlberg, Günther, Dr.**
Mühlenstrasse 112
D-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)

54

Gradationsvariables SW-Papier.

57

Ein gradationsvariables SW-Papier mit nur einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, bei dem die Umsensibilisierung vermieden wird, wird durch Sensibilisierung mit wenigstens einer Verbindung der Formel



worin wenigstens einer der Rest R_1 , R_5 oder R_6 Halogen bedeutet, erhalten.

EP 0 317 885 A2

Gradationsvariables SW-Papier

Die Erfindung betrifft ein gradationsvariables Schwarz-Weiß-Papier (SW-Papier), das mindestens eine im grünen und blauen Spektralbereich empfindliche Emulsion enthält, wobei bei Belichtung im Grün ein größerer Belichtungsumfang als im Blau erhalten wird.

Gradationsvariable lichtempfindliche Silberhalogenidmaterialien enthalten Emulsionen, die für verschiedene Spektralbereiche lichtempfindlich sind. Je nach Zusammensetzung des Kopierlichtes erzielt man härtere oder weichere Gradation. Die Emulsionen werden üblicherweise vor dem Vergießen gemischt, damit nur eine Schicht gegossen werden muß. Dabei besteht die Gefahr, daß Umsensibilisierung eintritt, d.h., daß Sensibilisierungsfarbstoff von den Silberhalogenidkörnern einer Emulsion desorbiert und an Körnern einer unsensibilisierten, blauempfindlichen Emulsion absorbiert wird. Dies ist unerwünscht, da so eine differenzierte Belichtung durch Änderung des Kopierlichtes nicht mehr zu dem gewünschten Ergebnis führt. Unter ungünstigen Bedingungen ist der Vorgang der Umsensibilisierung nicht auf die Gießlösung beschränkt, sondern kann auch am fertigen Material auftreten, z.B. unter Einwirkung von Feuchte, Wärme oder beidem.

Um die Umsensibilisierung zu vermeiden, müssen aufwendige Vorkehrungen getroffen werden, beispielsweise bei der Lagerung des Fertigmateri als oder durch Verkürzen der Standzeit der fertigen Gießlösung. Da diese negativen Einflüsse nicht immer durch den Produzenten ausgeschaltet werden können, hat es nicht an Versuchen gefehlt, Methoden zur Vermeidung der Umsensibilisierung zu entwickeln. So wurde vorgeschlagen, überschüssigen Sensibilisierungsfarbstoff zu entfernen (DL-PS 7210), beim Mischen und Gießen der Gießlösung bestimmte kritische Temperaturen nicht zu überschreiten (US-PS 2 367 508), längere Stehzeiten der Gießlösungen zu vermeiden (GB-PS 540 451, DE-OS 2 426 676), den Gießlösungen Metallverbindungen zur Verhinderung der Diffusion der Sensibilisierungsfarbstoffe zuzusetzen (US-PS 2 336 260) oder die unterschiedlich sensibilisierten bzw. unsensibilisierten Emulsionen nicht zu mischen, sondern getrennt übereinander zu gießen (GB-PS 541 515 und FR-PS 2 251 837).

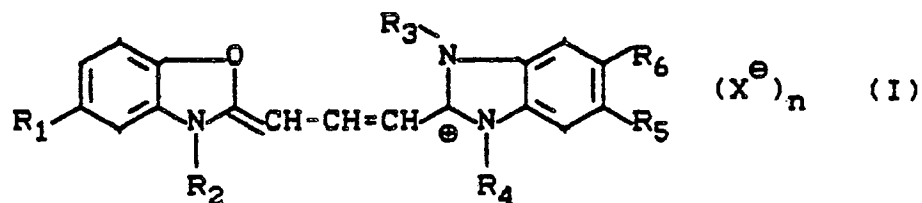
Als weitere Maßnahmen zur Vermeidung von Umsensibilisierung wurden die starke Herabsetzung der Sensibilisator menge (US-PS 2 280 300) sowie die Abmischung von Emulsionen unterschiedlicher Silberhalogenidzusammensetzung (DE-PS 1 597 476) vorgeschlagen.

Alle diese Maßnahmen haben nicht zu einer befriedigenden Lösung des Problems geführt, da die Umsensibilisierung bei der Lagerung des fertigen Materials nicht ausgeschlossen werden konnte, die Herstellung des Materials durch den Mehrfachguß wesentlich aufwendiger wurde, eine Farbstoffmengenbegrenzung zu Empfindlichkeitsdifferenzen sowie eine unterschiedliche Halogenidzusammensetzung zu Bildtonunterschieden führte.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zu finden, bei dem zur Herstellung eines gradationsvariablen SW-Papiers eine spektrale Grünsensibilisierung angewandt wird, die die geschilderten Nachteile nicht aufweist.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Aufgabe lösen kann, wenn man eine Emulsion mit einem speziellen Grünsensibilisator in bestimmten Mengen sensibilisiert.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein gradationsvariables SW-Papier mit einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid mit wenigstens einer Verbindung der Formel I



50 worin

- R: Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy,
- R₂ Alkyl, Sulfoalkyl oder Carboxyalkyl,
- R₃ Alkyl, Hydroxyalkyl, Acyloxyalkyl,
- R₄ Alkyl, Sulfoalkyl oder Carboxyalkyl,

R_5 Halogen, Cyan, Aminocarbonyl, Trifluormethyl oder Alkoxy-carbonyl,

R_6 Wasserstoff oder R_5 ,

$X^\ominus$ ein Anion und

n 0 oder 1 bedeuten,

5 wobei wenigstens einer der Reste R_1 , R_5 und R_6 Halogen ist,

n 0 bedeutet, wenn einer der Reste R_2 oder R_4 Sulfoalkyl oder Carboxyalkyl bedeutet, und n 1 bedeutet,

wenn keiner der Reste R_2 und R_4 Sulfoalkyl oder Carboxyalkyl bedeutet,

in einer Menge von $\frac{10}{d}$ bis $\frac{80}{d}$ $\mu\text{Mol/Mol}$

10

Silberhalogenid grün sensibilisiert wird, wobei $\bar{d}$ der mittlere Korndurchmesser des Silberhalogenids in μm ist.

Alkyl-, Sulfoalkyl-, Carboxyalkyl-, Hydroxyalkyl- und Acyloxyalkylreste haben insbesondere 1 bis 6 C-Atome im Alkylteil. Unter Acyl wird vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylcarbonyl verstanden. Halogen ist bevorzugt

15 Chlor. Alkoxy und Alkoxy-carbonyl haben insbesondere 1 bis 4 C-Atome im Alkoxyteil.

Als Anionen kommen Halogenide wie Chlorid und Bromid sowie Sulfat und Alkylsulfate wie Methosulfat und Ethosulfat in Betracht, ferner Perchlorat und p-Toluolsulfonat.

Geeignete Verbindungen der Formel I sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen:

20

25

30

35

40

45

50

55

Table 1

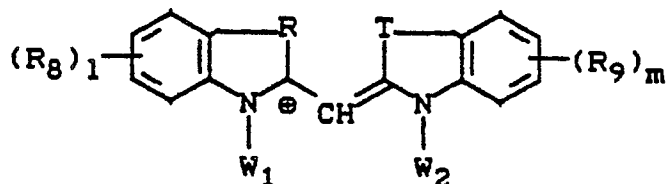
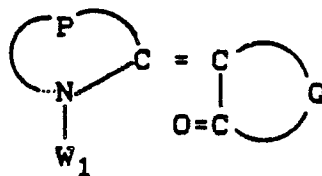
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X [⊖]	n
1	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	Cl	H	-	0
2	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₄ -SO ₃ [⊖]	Cl	H	-	0
3	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-SO ₃ [⊖]	Cl	H	-	0
4	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	Cl	H	-	0
5	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₄ -SO ₂ [⊖]	Cl	H	-	0
6	Cl	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-SO ₃ [⊖]	Cl	H	-	0
7	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	Cl	H	-	0
8	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₄ -SO ₃ [⊖]	Cl	H	-	0
9	Cl	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-	0
10	Cl	(CH ₂) ₄ -SO ₃ [⊖]	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	-	0
11	Cl	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-	0
12	Cl	(CH ₂) ₄ -SO ₃ [⊖]	CH ₃	CH ₃	Cl	H	-	0
13	Cl	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	-	0
14	Cl	(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-SO ₃ [⊖]	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	-	0
15	Cl	(CH ₂) ₄ -SO ₃ [⊖]	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Cl	H	-	0

T a b e l l e 1 (Forts.)

	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	X [⊖]	n
16	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄ [⊖]	1
17	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	H	CH ₃ SO ₄ [⊖]	1
18	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	H	I [⊖]	1
19	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₄ -SO ₃ [⊖]	Cl	Cl	-	0
20	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-SO ₃ [⊖]	Cl	Cl	-	0
21	Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	Cl	Cl	-	0
22	Cl	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₄ -SO ₃ [⊖]	Cl	Cl	-	0
23	Cl	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₂ -CH(CH ₃)-SO ₃ [⊖]	Cl	Cl	-	0
24	Cl	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	-	0
25	Cl	(CH ₃) ₃ -SO ₃ [⊖]	C ₂ H ₅	CH ₃	Cl	Cl	-	0
26	Cl	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Cl	Cl	CH ₃ SO ₄ [⊖]	1
27	H	C ₂ H ₅	CH ₃	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	Cl	Cl	-	0
28	H	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	Cl	-	0
29	CH ₃	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	Cl	-	0
30	CH ₃	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	Cl	-	0
31	Cl	(CH ₂) ₃ -SO ₃ [⊖]	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CN	H	-	0

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird der Grünsensibilisator nur einem Teil der Emulsion, insbesondere 20 bis 80 Gew.-%, zugegeben. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält das gradationsvariable SW-Papier eine Mischung aus wenigstens einer Emulsion, die mindestens einen erfindungsgemäßen Grünsensibilisator enthält, und wenigstens einer spektral blau (im Bereich von 420 bis 480 μm) sensibilisierten Emulsion. Die Menge an blausensibilisierter Emulsion beträgt insbesondere 15 bis 60 Gew.-%. Durch diese Maßnahmen wird eine besonders gute Gradationsdifferenzierung erreicht.

Als Blausensibilisatoren sind beispielsweise Farbstoffe der folgenden Formeln geeignet:



worin

P die zur Ergänzung eines gegebenenfalls benzoanellierten heterocyclischen Fünfrings erforderlichen Glieder

Q die zur Ergänzung eines Rhodanin-, Thiohydantoin-, Thiooxazolidon- oder Thiobarbitursäurerings erforderlichen Ringglieder

W₁, W₂ gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkyl

l, m 0, 1 oder 2

R, T, O, S, N-R₇

R₇ gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkyl,

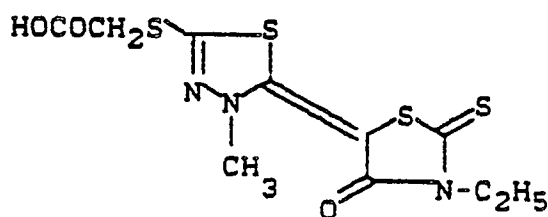
R₂, R₃ CH₃, CH₃O, Halogen oder - sofern R oder T Sauerstoff ist - Phenyl bedeuten.

Die durch P ergänzten heterocyclischen Ringe sind vorzugsweise Pyrolin, Oxazol, Imidazol, Thiazol, Selenazol und deren benzokondensierte Derivate sowie 1,3,4-Thiadiazol, die durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Cyan, Halogen, Aryl, insbesondere Phenyl, C₁-C₄-Alkylthio, Carb-C₁-C₄-alkoxy-C₁-C₄-alkylthio, Carboxy-C₁-C₄-alkylthio, Sulfo-C₁-C₄-alkyl und Sulfoaryl, insbesondere Sulfophenyl substituiert sein können.

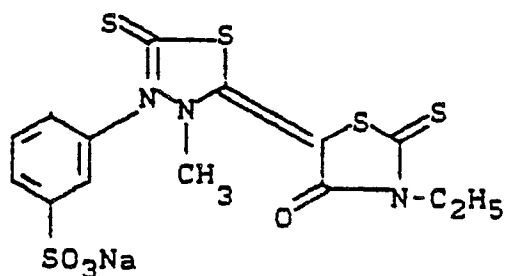
Die durch Q ergänzten Heterocyclen können durch C₁-C₅-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl, substituiert sein, wobei Aryl seinerseits substituiert sein kann, vorzugsweise durch Carboxy oder Sulfo.

Die Menge an Blausensibilisator ist nicht kritisch; vorzugsweise setzt man 10 bis 300 µMol/Mol Ag ein, insbesondere 20 bis 150 µMol.

Besonders geeignet sind beispielsweise folgende Farbstoffe

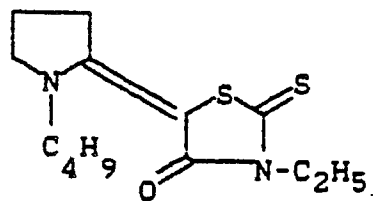


BS1



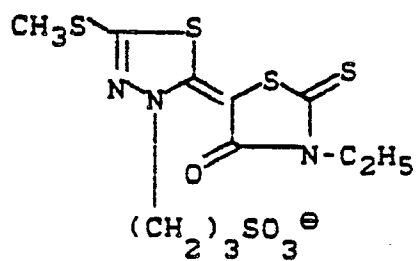
BS2

5



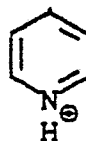
BS3

10

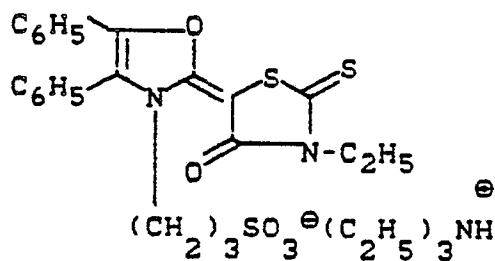


BS4

15



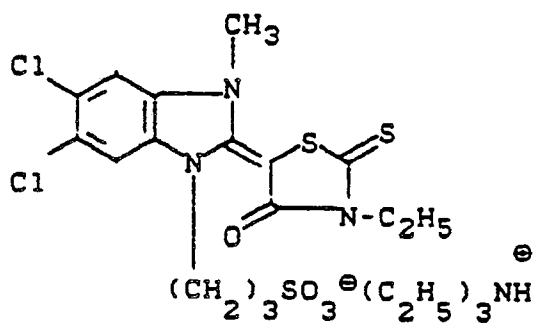
20



BS5

25

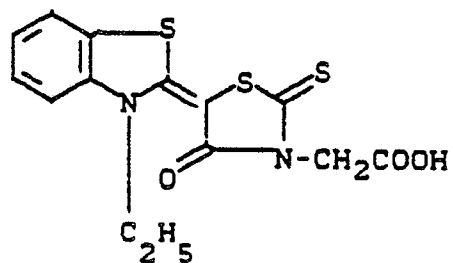
30



BS6

35

40

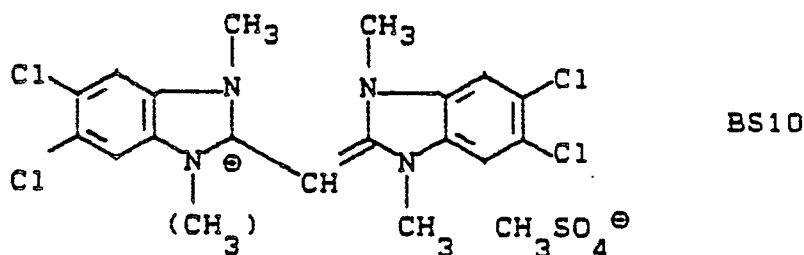
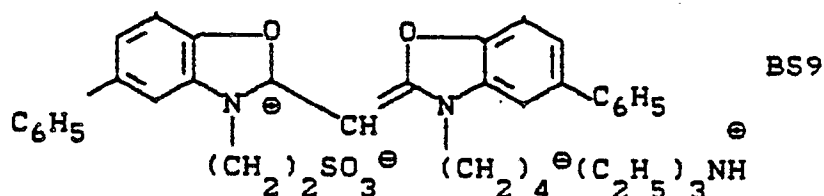
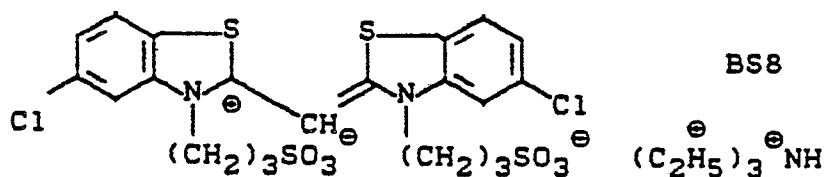


BS7

45

50

55



25 Die mittlere Korngröße der Silberhalogenidkörner beträgt vorzugsweise 0,2 bis 0,6 μm , bevorzugt 0,4 bis 0,5 μm .

Das Silberhalogenid setzt sich insbesondere aus 20 bis 80 Mol-% AgBr, 80 bis 20 Mol-% AgCl und 0 bis 5 Mol-% AgI zusammen.

Die Silberhalogenidkristalle können mit Rh^{3+} , Ir^{4+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} dotiert sein.

Die Entsalzung der Emulsion kann auf übliche Weise erfolgen (Dialyse, Flocken und Redispergieren, Ultrafiltration).

Wesentlicher Bestandteil der wenigstens einen lichtempfindlichen Schicht neben dem Silberhalogenid ist das Bindemittel.

35 Als Bindemittel wird vorzugsweise Gelatine verwendet. Diese kann jedoch ganz oder teilweise durch andere synthetische, halbsynthetische oder auch natürlich vorkommende Polymere ersetzt werden. Synthetische Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und deren Derivate, insbesondere deren Mischpolymerisate. Natürlich vorkommende Gelatineersatzstoffe sind beispielsweise andere Proteine wie Albumin oder Casein, Cellulose, Zucker, Stärke oder Alginat.

40 Halbsynthetische Gelatineersatzstoffe sind in der Regel modifizierte Naturprodukte. Cellulosederivate wie Hydroxyalkylcellulose, Carboxymethylcellulose und Phthalylcellulose sowie Gelatinederivate, die durch Umsetzung mit Alkylierungs- oder Acylierungsmitteln oder durch Aufpfropfung von polymerisierbaren Monomeren erhalten worden sind, sind Beispiel hierfür.

Die Bindemittel sollen über eine ausreichende Menge an funktionellen Gruppen verfügen, so daß durch Umsetzung mit geeigneten Härtungsmitteln genügend widerstandsfähigen Schichten erzeugt werden können. Solche funktionellen Gruppen sind insbesondere Aminogruppen, aber auch Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen und aktive Methylengruppen.

Die vorzugsweise verwendete Gelatine kann durch sauren oder alkalischen Aufschluß erhalten sein. Die Herstellung solcher Gelatinen wird beispielsweise in The Science and Technology of Gelatine, herausgegeben von A.G. Ward und A. Courts, Academic Press 1977, Seite 295 ff beschrieben. Die jeweils eingesetzte Gelatine soll einen möglichst geringen Gehalt an fotografisch aktiven Verunreinigungen enthalten (Inertgelatine). Gelatinen mit hoher Viskosität und niedriger Quellung sind besonders vorteilhaft.

Bei dem als lichtempfindlichen Bestandteil in dem fotografischen Material befindlichen Silberhalogenid kann es sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch plättchenförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke bevorzugt größer als 5:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kornbereich (core/shell), wobei die Halogenidzusammensetzung und/oder sonstige Modifizierungen, wie z.B. Dotierungen der einzelnen Kornbereiche unterschiedlich sind. Die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95% der Körner nicht mehr als $\pm 30\%$ von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können außer dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenztriazolat oder Silberbehenat.

Es können zwei oder mehrere Arten von Silberhalogenidemulsionen, die getrennt hergestellt werden, als Mischung verwendet werden.

Die fotografischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden (z.B. P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikman et al, *Making and Coating Photographic Emulsion*, The Focal Press, London (1966) aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Die Fällung des Silberhalogenids erfolgt bevorzugt in Gegenwart des Bindemittels, z.B. der Gelatine und kann im sauren, neutralen oder alkalischen pH-Bereich durchgeführt werden, wobei vorzugsweise Silberhalogenidkomplexbildner zusätzlich verwendet werden. Zu letzteren gehören z.B. Ammoniak, Thioether, Imidazol, Ammoniumthiocyanat oder überschüssiges Halogenid. Die Zusammenführung der wasserlöslichen Silbersalze und der Halogenide erfolgt wahlweise nacheinander nach dem single-jet-oder gleichzeitig nach dem double-jet-Verfahren oder nach beliebiger Kombination beider Verfahren. Bevorzugt wird die Dosierung mit steigenden Zuflußraten, wobei die "kritische" Zufuhrgeschwindigkeit, bei der gerade noch keine Neukeime entstehen, nicht überschritten werden sollte. Der pAg-Bereich kann während der Fällung in weiten Grenzen variieren, vorzugsweise wird das sogenannte pAg-gesteuerte Verfahren benutzt, bei dem ein bestimmter pAg-Wert konstant gehalten oder ein definiertes pAg-Profil während der Fällung durchfahren wird. Neben der bevorzugten Fällung bei Halogenidüberschuß ist aber auch die sogenannte inverse Fällung bei Silberionenüberschuß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkristalle auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittel wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Ostwaldreifung erfolgen, wobei vorzugsweise eine feinkörnige, sogenannte Lippmann-Emulsion, mit einer schwerer löslichen Emulsion gemischt und auf letzterer umgelöst wird.

Die fotografischen Emulsionen können Verbindungen zur Verhinderung der Schleierbildung oder zur Stabilisierung der fotografischen Funktion während der Produktion, der Lagerung oder der fotografischen Verarbeitung enthalten.

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, (subst.) Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure Nr. 17643 (1978), Abschnitt VI, veröffentlicht.

Die Stabilisatoren können den Silberhalogenidemulsionen vor, während oder nach deren Reifung zugesetzt werden. Selbstverständlich kann man die Verbindungen auch anderen fotografischen Schichten, die einer Halogensilberschicht zugeordnet sind, zusetzen.

Es können auch Mischungen aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

Die fotografischen Emulsionsschichten oder andere hydrophile Kolloidschichten des erfindungsgemäß hergestellten lichtempfindlichen Materials können oberflächenaktive Mittel für verschiedene Zwecke enthalten, wie Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung der fotografischen Charakteristika (z.B. Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung usw.).

Die chemische Sensibilisierung kann durch labile Schwefelverbindungen (z.B. Thiosulfat, Diacetylthioharnstoff), durch Gold-Schwefelreifung oder Reduktionsreifung erfolgen. Die chemische Sensibilisierung kann unter Zusatz von Ir, Rh, Pb, Cd, Hg, Au erfolgen, ebenso ist Zusatz von optischen Sensibilisatoren oder Stabilisatoren möglich.

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandhalter, Formalinfänger und anderes enthalten.

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch

UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A 3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A 3 314 794 und 3 352 681), Benzophenoverbindungen (JP-A 2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A 3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A 4 045 229) oder Benzoxazolverbindungen (US-A 3 700 455).

Es können auch ultraviolettabsorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolettabsorbierende Polymere verwendet werden. Diese Ultraviolettabsorbentien können durch Beizen in einer speziellen Schicht fixiert sein.

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel V beschrieben.

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μm . Die Abstandshalter sind wasserunlöslich und können alkalionlöslich oder alkalilöslich sein, wobei die alkalilöslichen im allgemeinen im alkalischen Entwicklungsbad aus dem fotografischen Material entfernt werden. Beispiele für geeignete Polymere sind Polymethylmethacrylat, Copolymere aus Acrylsäure und Methylmethacrylat sowie Hydroxypropylmethylcellulosehexahydrophthalat.

Die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials, insbesondere wenn als Bindemittel Gelatine eingesetzt wird, werden mit geeigneten Härtern gehärtet, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des Ethylenimintyps, des Acryloyltyps oder des Vinylsulfontyps. Ebenso eignen sich Härter der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe.

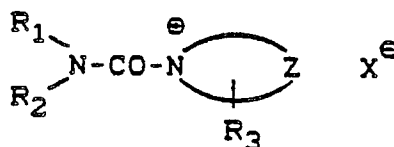
Vorzugsweise werden die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials mit Soforthärtern gehärtet.

Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von Naßschichtdicke und Trockenschichtdicke bei der wäßrigen Verarbeitung des Films verstanden (Photogr. Sci. Eng. 8 (1964), 275; Photogr. Sci. Eng. (1972), 449).

Bei diesen mit Gelatine sehr schnell reagierenden Härtungsmitteln handelt es sich z.B. um Carbamoylpyridiniumsalze, die mit freien Carboxylgruppen der Gelatine zu reagieren vermögen, so daß letztere mit freien Aminogruppen der Gelatine unter Ausbildung von Peptidbindungen und Vernetzung der Gelatine reagieren.

Geeignete Beispiele für Soforthärter sind z.B. Verbindungen der allgemeinen Formeln

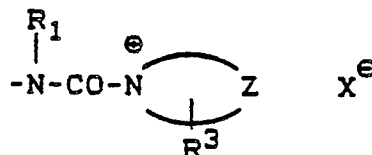
(a)



worin

R₁ Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeutet,

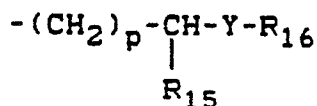
R₂ die gleiche Bedeutung wie R₁ hat oder Alkylen, Arylen, Aralkylen oder Alkaralkylen bedeutet, wobei die zweite Bindung mit einer Gruppe der Formel



verknüpft ist, oder

R₁ und R₂ zusammen die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome bedeuten, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

R₃ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Alkoxy, -NR₄-COR₅, -(CH₂)_m-NR₈R₉, -(CH₂)_n-CONR₁₃R₁₄ oder



5

oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei
 R_4 , R_6 , R_7 , R_9 , R_{14} , R_{15} , R_{17} , R_{18} , und R_{19} Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,
 R_5 Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

10 R_8 -COR₁₀ R_{10} NR₁₁R₁₂ R_{11} C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl, R_{12} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl, R_{13} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,15 R_{16} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, COR₁₈ oder CONHR₁₉,

m eine Zahl 1 bis 3

n eine Zahl 0 bis 3

p eine Zahl 2 bis 3 und

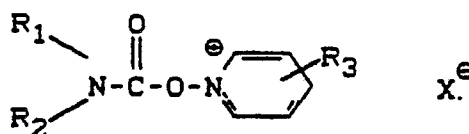
Y 0 oder NR₁₇ bedeuten oder20 R_{13} und R_{14} gemeinsam die zur Vervollständigung eines gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ringes, beispielsweise eines Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinringes erforderlichen Atome darstellen, wobei der Ring z.B. durch C₁-C₃-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,

Z die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und

25 $\text{X}^\ominus$ ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

(b)

30



35

worin

 R_1 , R_2 , R_3 und $\text{X}^\ominus$ die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

40 Die erfindungsgemäßen Materialien, werden nach dafür empfohlenen Prozessen in üblicher Weise verarbeitet.

Beispiel 1

45 Eine durch Doppel-Einlauf und teilweise Konvertierung hergestellte Silberchloridbromidemulsion mit 15 Mol-% Chlorid und 85 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,34 μ , dotiert mit 0,17 μ Mol RhCl₃ pro Mol Ag, wird nach Zusatz von 20 μ Mol Natriumthiosulfat pro Mol Ag zu einem optimalen Empfindlichkeits-Schleier-Verhältnis gereift. Die Emulsion enthält 100 g AgNO₃ pro kg.50 Diese Emulsion wird mit einem Grünsensibilisator in der angegebenen Menge (Tabelle 1) sensibilisiert und nach Zugabe eines Netzmittels auf PE-Papier mit einem Silberauftrag von 1,4 g pro m² vergossen.Das Material wird dann einer sensitometrischen Belichtung hinter einem Gelb- und einem Purpurfilter unterworfen. Anschließend wird in Agfa-Neutol-Entwickler entwickelt und die Gradationsdifferenzierung hinter den beiden Filtern als Belichtungsumfang in logarithmischen Einheiten (logBU) bestimmt. Als logBU wird der Belichtungsumfang zwischen den erhaltenen Schwärzungsdichten $D = 1,7$ und $D = 0,04$ bezeichnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, und zwar angegeben in

55

Spalte 1: der verwendete Grünsensibilisator

Spalte 2: die Menge an Grünsensibilisator in μ Mol pro Mol Silber

Spalte 3: logBU hinter Gelbfilter

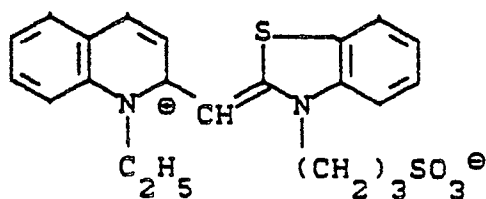
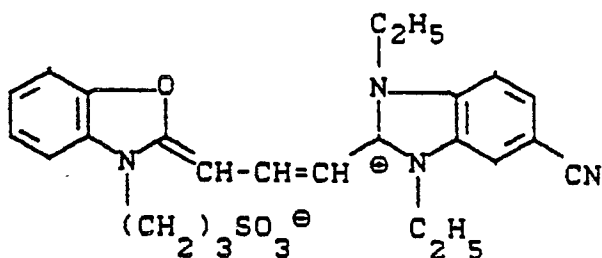
Spalte 4: logBU hinter Purpurfilter

Spalte 5: das Sensibilisierungsmaximum in nm.

Tabelle 2

1	2	3	4	5	
3	39	1,30	0,65	527	Erfindung
3	58	1,40	0,60	527	Erfindung
3	87	1,40	0,60	527	Erfindung
3	130	1,20	0,70	527	Erfindung
5	87	1,20	0,75	545	Erfindung
2	87	1,40	0,80	525	Erfindung
1	39	1,40	0,70	532	Erfindung
1	58	1,50	0,65	532	Erfindung
1	87	1,50	0,65	532	Erfindung
3	240	0,75	0,70	527	Vergleich
5	240	0,80	0,75	545	Vergleich
2	240	0,80	0,80	525	Vergleich
1	240	0,75	0,65	532	Vergleich
A	39	0,85	0,70	528	Vergleich
A	58	0,75	0,70	528	Vergleich
A	87	0,70	0,70	528	Vergleich
B	39	0,75	0,70	520	Vergleich
B	58	0,65	0,65	520	Vergleich
B	87	0,70	0,65	520	Vergleich

Wie der Tabelle 2 entnommen werden kann, ist die Gradationsdifferenzierung bei Belichtung hinter Gelb- und Purpurfilter bei den erfindungsgemäßen Grünsensibilisatoren sehr gut und innerhalb gewisser Grenzen nur wenig abhängig von der Menge an Farbstoff; während bei höheren Mengen - in diesem Emulsionsbeispiel 240 $\mu\text{Mol/Mol}$ Silber - und bei Grünsensibilisatoren nicht erfindungsgemäßer Konstitution (A oder B) die Differenzierung ausbleibt.

Vergleichsfarbstoff A**Vergleichsfarbstoff B**

Beispiel 2

Beispiel 2 wird analog Beispiel 1 ausgeführt, wobei als Emulsion eine nach dem Kipp-Verfahren hergestellte Silberchloridbromidemulsion mit 27 Mol-% Bromid und 73 Mol-% Chlorid, Korngröße 0,30 μ ,
 5 dotiert mit 0,35 μ Mol RhCl_3 pro Mol Ag, verwendet wird. Die Ergebnisse enthält Tabelle 3.

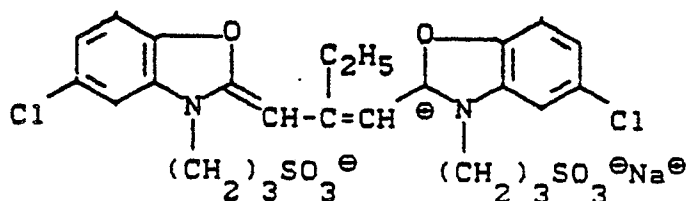
Vergleichsfarbstoff C

Tabelle 3 zeigt, daß auch mit dieser Emulsion mit hohem Chloridgehalt mit den erfindungsgemäßen Grünsensibilisatoren eine Gradationsdifferenzierung erhalten wird, während die Vergleichsfarbstoffe keine Differenzierung aufweisen.

Tabelle 3

1	2	3	4	5	
24	75	1,10	0,60	555	Erfindung
23	75	1,40	0,60	545	Erfindung
21	75	1,30	0,55	545	Erfindung
20	75	1,25	0,60	545	Erfindung
7	75	1,25	0,70	530	Erfindung
1	71	1,40	0,60	525	Erfindung
1	89	1,35	0,60	525	Erfindung
1	107	1,20	0,65	525	Erfindung
2	75	1,50	0,70	525	Erfindung
12	75	1,30	0,65	545	Erfindung
A	75	0,70	0,65	525	Vergleich
B	75	0,75	0,70	520	Vergleich
C	71	0,65	0,60	520	Vergleich
C	107	0,60	0,60	520	Vergleich

Beispiel 3

Die Silberchloridbromidemulsionen entsprechend den Beispielen 1 und 2, in diesem Beispiel mit Emulsion 1 bzw. 2 bezeichnet, werden mit den in Tabelle 4 angegebenen erfindungsgemäßen Grünsensibilisatoren sensibilisiert. Die jeweilige Farbstoffmenge wird jedoch nicht der gesamten Emulsionsprobe zugesetzt, sondern nur dem in Spalte 6 der Tabelle 4 angegebenen Anteil (in %). Der spektral sensibilisierte Anteil wird 20 Minuten bei 40° C digeriert und dann zum nicht sensibilisierten Rest der Emulsionsprobe
 50 gegeben. Anschließend erfolgt Beguß und sensitometrische Prüfung wie im Beispiel 1 beschrieben.

Man sieht aus der Tabelle 4, daß durch die Maßnahme einer nur partiellen Spektralsensibilisierung der Emulsion mit den erfindungsgemäßen Farbstoffen eine besonders gute Gradationsdifferenzierung erhalten wird.

Tabelle 4

1	2	3	4	5	6	Emulsion
7	150	1,50	0,65	530	50	2
11	75	1,30	0,75	545	50	2
12	150	1,35	0,60	545	50	2
26	75	1,30	0,80	545	50	2
27	75	1,15	0,60	550	50	2
28	75	1,50	0,65	550	50	2
1	250	1,55	0,65	525	30	2
1	150	1,45	0,65	525	50	2
3	172	1,60	0,70	527	50	1
1	261	1,50	0,70	532	33	1
1	174	1,50	0,70	532	50	1
1	116	1,40	0,70	532	75	1
24	175	1,20	0,70	560	50	1
25	175	1,20	0,80	520	50	1

Beispiel 4

Die Emulsionsproben gemäß Beispiel 3 wurden wiederholt, jedoch wurden jeweils 50 % der Emulsion erfindungsgemäß grün-sensibilisiert und 50 % der Emulsion durch Zugabe eines Blausensibilisators im blauen Spektralbereich sensibilisiert. Beguß und sensitometrische Prüfung erfolgten wie beschrieben. Durch die Blausensibilisierung wurde die Blauempfindlichkeit hinter dem Purpurfilter angehoben und auf diese Weise der Empfindlichkeitsabstand zu der hohen Grünempfindlichkeit, die mit den erfindungsgemäßen

Grünsensibilisatoren erreicht wird, vermindert.

Die Ergebnisse der Proben enthalten Tabelle 5 und 6, und zwar in den Spalten

- 1 den Grünsensibilisator
- 2 Menge an Grünsensibilisator in μMol pro Mol Ag
- 3 Blausensibilisator BS
- 4 Menge an Blausensibilisator in μMol pro Mol Ag
- 5 logBU hinter Gelbfilter
- 6 logBU hinter Purpurfilter
- 7 relative Empfindlichkeit hinter Purpurfilter.

Tabelle 5

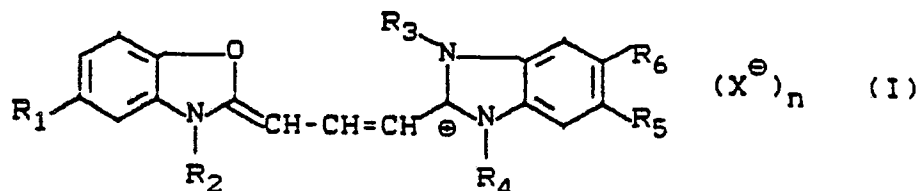
Emulsion 2 aus Beispiel 3						
1	2	3	4	5	6	7
1	89	-	-	1,45	0,65	100
1	89	BS6	40	1,40	0,60	180
1	89	BS4	40	1,45	0,55	215
1	89	BS8	40	1,35	0,60	255
1	89	BS1	20	1,35	0,65	220

Tabelle 6

Emulsion 1 aus Beispiel 3						
1	2	3	4	5	6	7
3	86	-	-	1,60	0,70	100
3	86	BS6	90	1,55	0,70	170
3	86	BS4	90	1,50	0,75	160
3	86	BS1	75	1,45	0,70	195

15 Ansprüche

1. Gradationsvariables SW-Papier mit einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid mit einer Verbindung der Formel



worin

R₁ Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Alkoxy,

R₂ Alkyl, Sulfoalkyl oder Carboxyalkyl

R₃ Alkyl, Hydroxyalkyl, Acyloxyalkyl,

R₄ Alkyl, Sulfoalkyl oder Carboxyalkyl

R₅ Halogen, Cyan, Aminocarbonyl, Trifluormethyl oder Alkoxyycarbonyl,

R₆ Wasserstoff oder R₅,

X[⊖] ein Anion und

n 0 oder 1 bedeuten,

wobei wenigstens einer der Reste R₁, R₅ und R₆ Halogen ist,

n 0 bedeutet, wenn einer der Reste R₂ oder R₄ Sulfoalkyl oder Carboxyalkyl bedeutet, und n 1 bedeutet, wenn keiner der Reste R₂ und R₄ Sulfoalkyl oder Carboxyalkyl bedeutet,

in einer Menge von $\frac{10}{\bar{d}}$ bis $\frac{80}{\bar{d}}$ μMol/Mol

Silberhalogenid grün sensibilisiert wird, wobei $\bar{d}$ der mittlere Korndurchmesser des Silberhalogenids in μm ist.

2. Gradationsvariables SW-Papier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nur 20 bis 80 Gew.-% der Emulsion mit einer Verbindung der Formel (I) grün sensibilisiert sind.

3. Gradationsvariables SW-Papier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschicht eine Mischung aus 40 bis 85 Gew.-% gemäß Anspruch 1 grün sensibilisierter Emulsion und 15 bis 60 Gew.-% blau sensibilisierter Emulsion enthält.

4. Gradationsvariables SW-Papier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Korngröße der Silberhalogenidkörner 0,2 bis 0,6 μm beträgt.

5. Gradationsvariables SW-Papier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich das Silberhalogenid der Silberhalogenidemulsionsschicht aus 20 bis 80 Mol-% AgBr, 80 bis 20 Mol-% AgCl und 0 bis 5 Mol-% AgI zusammensetzt.