

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 317 886 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **16.03.94**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 1/005, G03C 1/34**

(21) Anmeldenummer: **88119074.8**

(22) Anmeldetag: **17.11.88**

(54) **Gradationsvariables SW-Papier.**

(30) Priorität: **24.11.87 DE 3739766**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.05.89 Patentblatt 89/22

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
16.03.94 Patentblatt 94/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB NL

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 040 771
DE-A- 3 028 167
DE-A- 3 605 713
DE-A- 3 635 388
US-A- 3 305 362

(73) Patentinhaber: **Agfa-Gevaert AG**
Kaiser-Wilhelm-Allee
D-51373 Leverkusen(DE)

(72) Erfinder: **Pätzold, Walter, Dr.**
Heymannstrasse 56
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Kampfer, Helmut, Dr.**
Roggendorfstrasse 63
D-5000 Köln 80(DE)

EP 0 317 886 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 gradationsvariables Schwarz-Weiß-Papier (SW-Papier), das mindestens zwei Silberhalogenidemulsionen enthält, die vor dem Vergießen gemischt werden und die für unterschiedliche Spektralbereiche empfindlich sind, wobei wenigstens einer Emulsion ein spezieller Stabilisator zugesetzt wird.

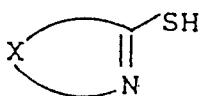
Gradationsvariable lichtempfindliche Silberhalogenidmaterialien enthalten Emulsionen, die für verschiedene Spektralbereiche lichtempfindlich sind. Je nach Zusammensetzung des Kopierlichtes erzielt man härtere oder weichere Gradation. Die Emulsionen werden üblicherweise vor dem Vergießen gemischt, damit 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 adsorbiert 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 Fertigmaterials 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, FR-PS 2 251 837 und DE-A-30 28 167).

Alle diese Maßnahmen haben nicht zu einer befriedigenden Lösung des Problems geführt, da entweder die Umsensibilisierung bei der Lagerung des fertigen Materials nicht ausgeschlossen werden konnte oder die Herstellung des Materials durch den Mehrfachguß wesentlich aufwendiger wurde.

Aufgabe der Erfindung war daher die Bereitstellung eines gradationsvariablen SW-Papiers, bei dem diese Nachteile nicht auftreten.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Aufgabe mit einem gradationsvariablem SW-Papier mit wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht lösen kann, wobei man mindestens zwei lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionen von denen die eine im Bereich von 480 bis 580 nm, vorzugsweise 500 bis 550 nm, und die andere unterhalb von 480 nm ihr Absorptionsmaximum hat, zu einer Gießlösung mischt und diese Gießlösung auf den Träger aufbringt, wobei die Emulsion, die unterhalb 480 nm ihr Absorptionsmaximum hat, eine Verbindung der Formel

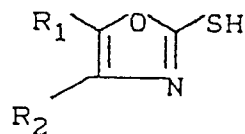


enthält, worin

X die restlichen Glieder eines gegebenenfalls weitere Substituenten enthaltenden, gegebenenfalls benzo- oder naphthokondensierten Heterocyclus darstellt.

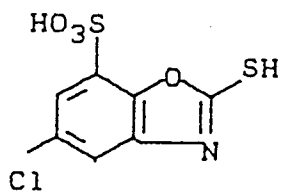
Als heterocyclische Ringe kommen 5- und 6-gliedrige Ringe infrage, die ein- bis drei Heteroatome aus der Reihe O, S, Se und N enthalten und benzo- oder naphthokondensiert sein können. Beispiele sind Oxazol, Thiazol, Selenazol, Imidazol, Tetrazol, Triazole, Pyrimidin sowie deren benzo- und naphthokondensierten Derivate, die durch Sulfo, Carboxy, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Aryl, insbesondere Phenyl, Sulfophenyl, Carboxyphenyl, C₁-C₄-Alkylcarbonylamino, C₁-C₄-Aminylaminosulfonyl oder Arylaminoaminosulfonyl, insbesondere Phenylaminosulfonyl und Chlorphenylaminosulfonyl substituiert sein können.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel

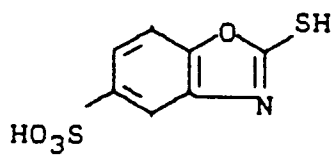


10 worin R_1 und R_2 die restlichen Glieder eines durch wenigstens eine Sulfogruppe substituierten Benzo- oder Naphthorestes sind, der gegebenenfalls weitere Substituenten enthalten kann.

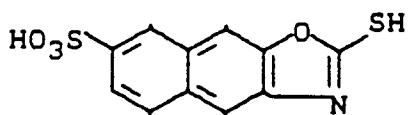
Vorzugsweise sind R_1 und R_2 die restlichen Glieder eines durch eine oder zwei Sulfogruppen substituierten Benzo- oder Naphthorestes, der durch C_1 - C_4 -Alkyl oder Halogen weiter substituiert sein kann. Die Sulfonsäure- und die Mercaptogruppen können auch in Form ihrer Salze, insbesondere ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze vorliegen. Geeignete Beispiele sind:



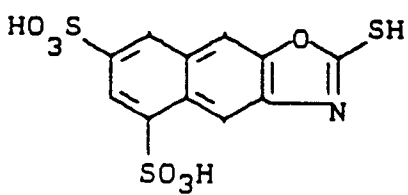
I



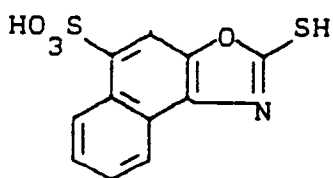
II



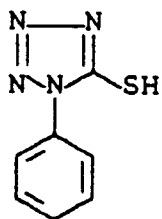
III



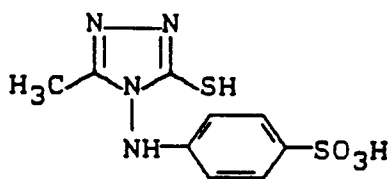
IV



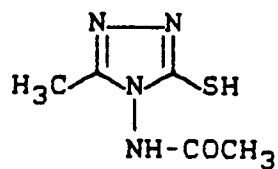
V



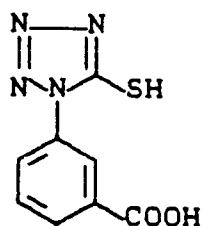
VI



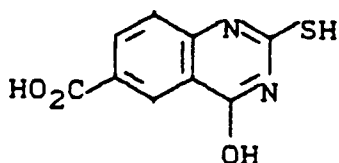
VII



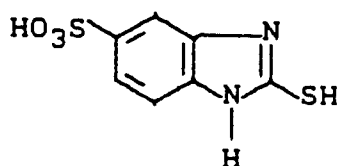
VIII



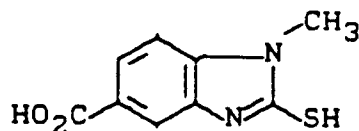
IX



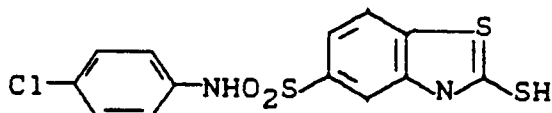
X



XI



XII



XIII

Die Emulsion mit einem Absorptionsmaximum zwischen 480 und 580 nm wird durch übliche spektrale Sensibilisierung mit grünempfindlichen Sensibilisatoren hergestellt.

Die Emulsion mit einem Absorptionsmaximum unterhalb 480 nm ist entweder eine unsensibilisierte Silberhalogenidemulsion, deren Eigenempfindlichkeit in dem angegebenen Bereich liegt, wobei Absorptionen unterhalb 360 nm ohne Interesse sind, da von hier nach kürzeren Wellenlängen die Absorption der Gelatine liegt, oder eine Emulsion, die einen blauempfindlichen Sensibilisator enthält.

Die grün- und blauempfindlichen Teilemulsionen können im Gewichtsverhältnis 1,5:1 bis 1:10, vorzugsweise 1:1 bis 1:3, bezogen auf ihren Silbergehalt, abgemischt werden.

Bei den Emulsionen handelt es sich vorzugsweise um Silberchloridbromidemulsionen mit 20 bis 80 Mol-% Chlorid, 20 bis 80 Mol-% Bromid und 0 bis 5 Mol-% Iodid. Die mittlere Korngröße liegt insbesondere bei 0,2 bis 0,6 μm , wobei die Silberhalogenidkörner kubisch bis oktaedrisch sind.

Für erfindungsgemäßes Material geeignete fotografische Emulsionen können durch "Kippen" (= schnelles ungesteuertes Mischen der Reaktionslösungen), single-jet-Fällung, double-jet-Fällung oder Konvertierungsverfahren hergestellt werden.

Die mittlere Korngröße kann zwischen 0,2 bis 0,6 μm betragen, bevorzugt 0,4 bis 0,5 μm .

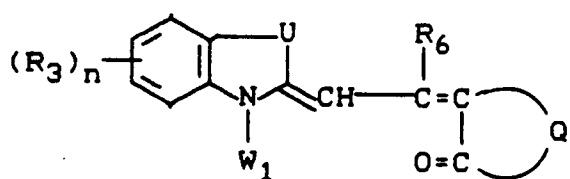
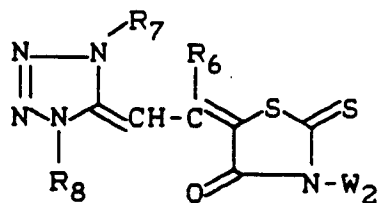
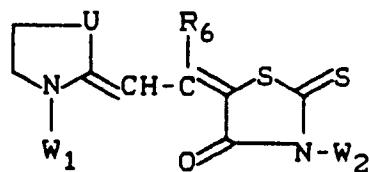
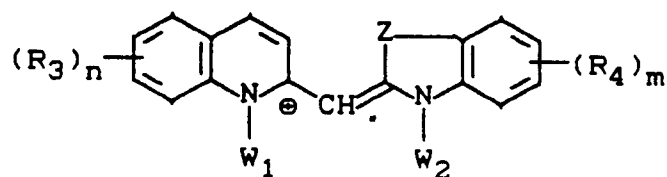
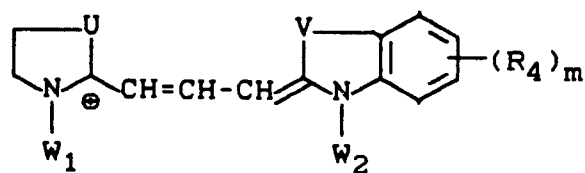
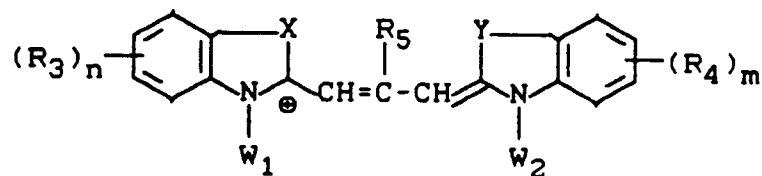
Die Silberhalogenidkristalle können mit Rh^{3+} , Ir^{4+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} dotiert sein.

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

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.

Zur Erzeugung der Empfindlichkeit im Bereich von 480-580 sind Cyanin- und Merocyaninfarbstoffe geeignet, wie sie in der Monographie von F. M. Hamer, The Cyanine Dyes and Related Compounds, 1964,

John Wiley & Sons, beschrieben sind. Geeignet sind beispielsweise Farbstoffe der folgenden Formeln:

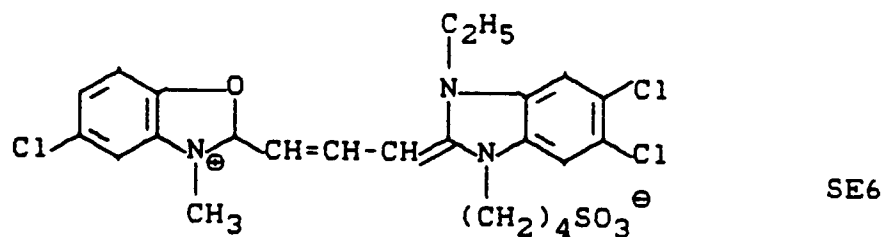
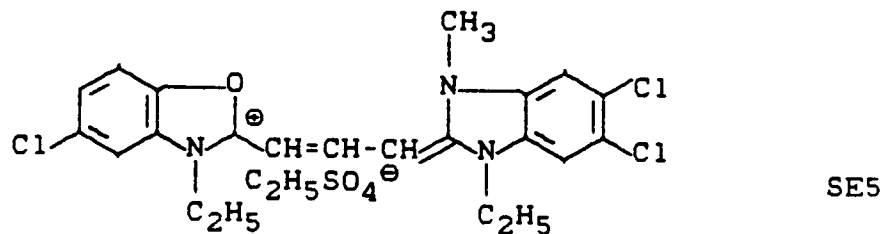
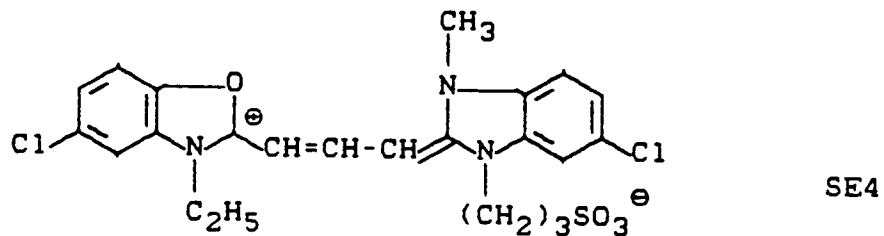
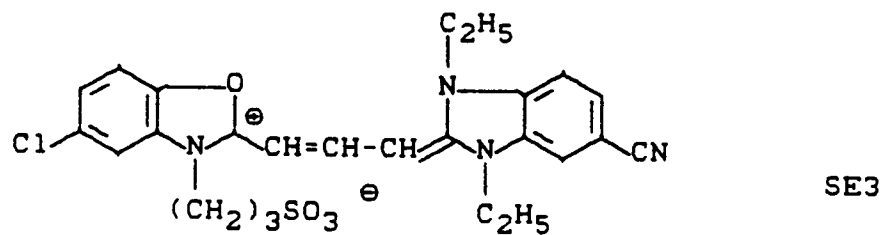
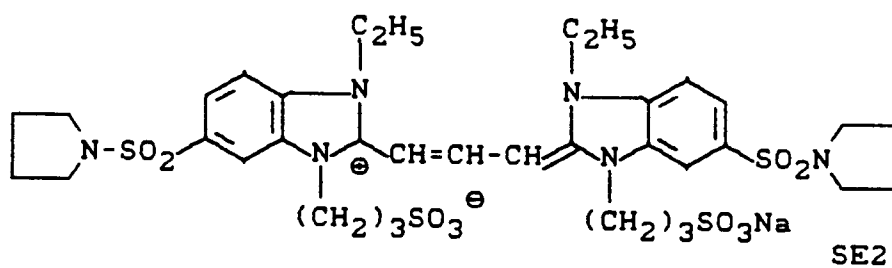
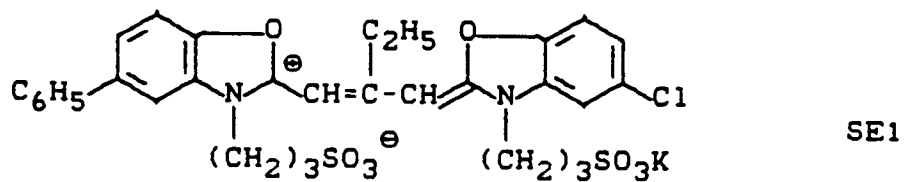


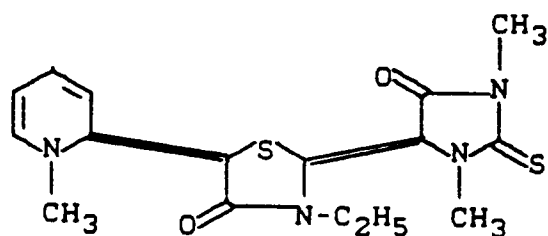
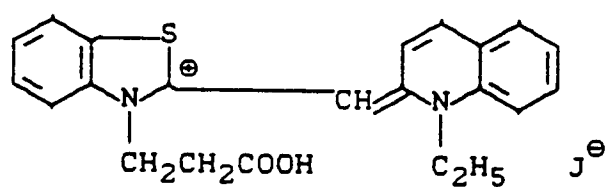
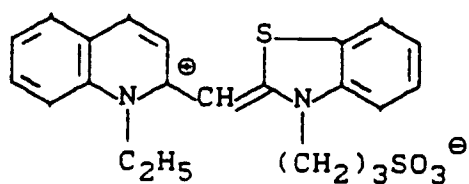
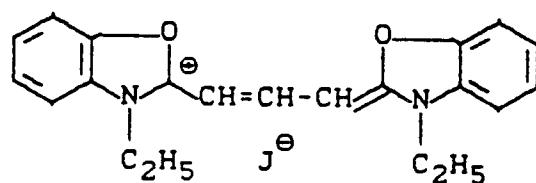
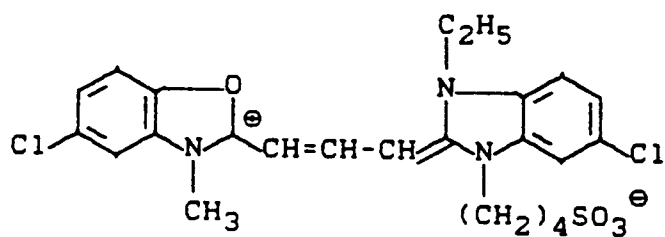
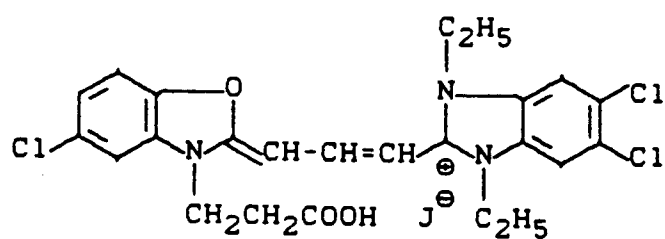
35

worin

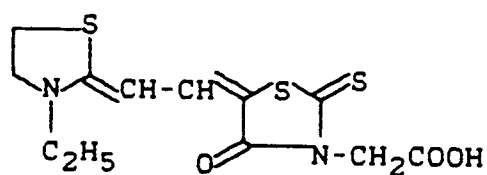
- 40
- 45
- 50
- 55
- | | |
|---------------------------------|---|
| X, Y | O, N-R ₇ |
| U, V | CH ₂ , C(R ₇) ₂ , O, N-R ₇ , S |
| Z | S, Se, -CH=CH- |
| R ₃ , R ₄ | CH ₃ , C ₂ H ₅ , OCH ₃ , Halogen, CN, SO ₂ R ₅ , Carbalkoxy, Sulfonamido, sowie - mit n bzw. m = 2 - Ergänzung zum anellierten Benzring |
| R ₅ , R ₆ | H, CH ₃ , C ₂ H ₅ |
| R ₇ , R ₈ | CH ₃ , C ₂ H ₅ |
| n, m | 0-2 |
| W ₁ , W ₂ | C ₁ -C ₄ -Alkyl, gegebenenfalls substituiert mit Hydroxy, Carboxy oder Sulfo und |
| Q | die zur Ergänzung eines Rhodanin-, Thiohydantoin-, Thiooxazolidon- oder Thiobarbitursäure-Rings erforderlichen Ringglieder bedeuten. |

Besonders geeignet sind beispielsweise folgende Farbstoffe:



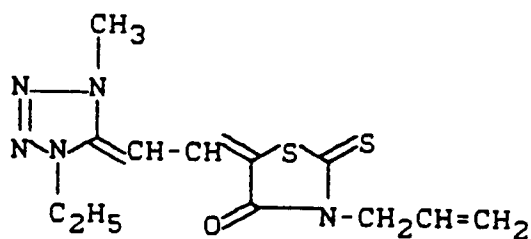


5



SE13

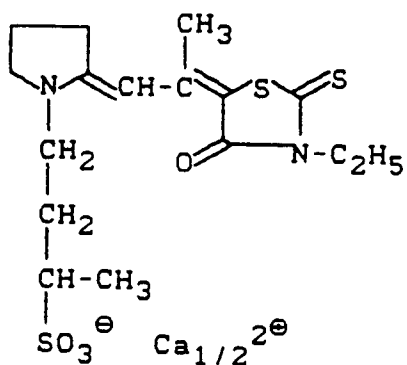
10



SE14

15

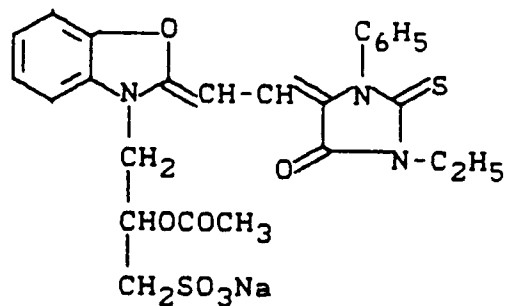
20



SE15

25

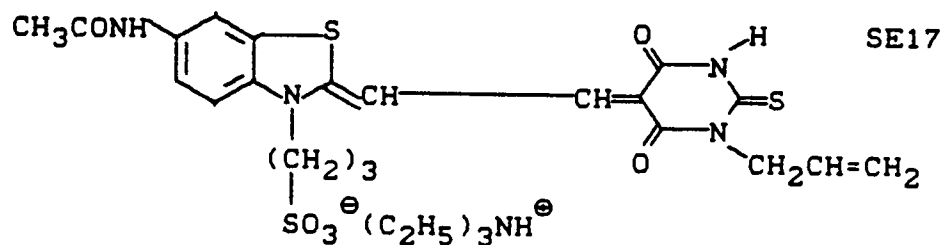
30



SE16

35

40

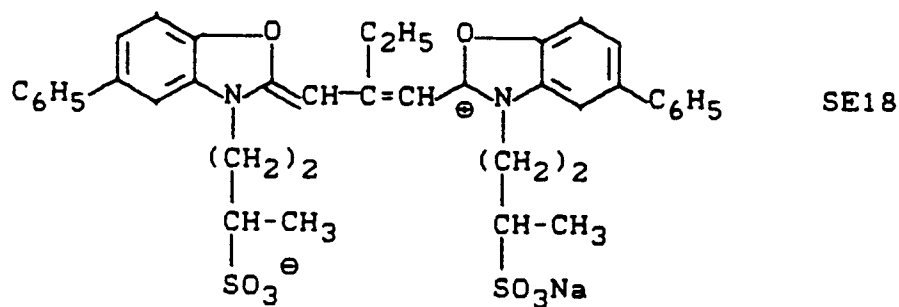


SE17

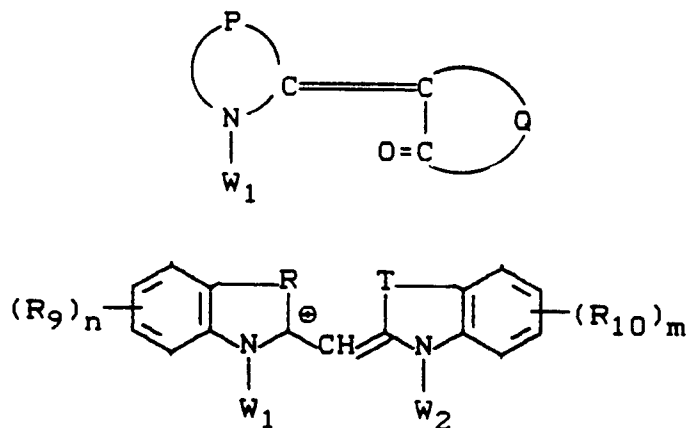
45

50

55



Obwohl der zweite Emulsionsanteil mit einer spektralen Empfindlichkeit < 480 nm auch ohne Zusatz eines spektralen Sensibilisators erfindungsgemäß verwendet werden kann, ist es doch von Vorteil, diesen Emulsionsteil in der Empfindlichkeit bei Wellenlängen < 480 nm durch Zusatz eines geeigneten Sensibilisierungsfarbstoffs zu erhöhen. Zu diesem Zweck sind beispielsweise Farbstoffe der folgenden Formeln geeignet:



35 worin

P die zur Ergänzung eines gegebenenfalls benzo-anellierten heterocyclischen Fünfrings erforderlichen Glieder

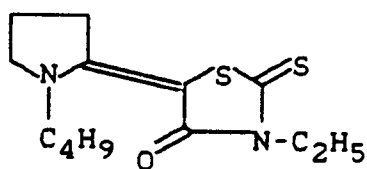
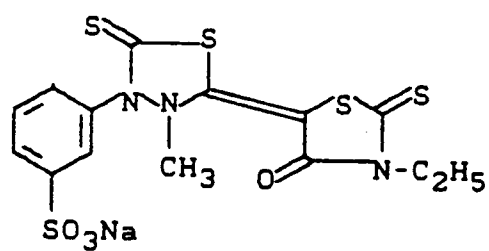
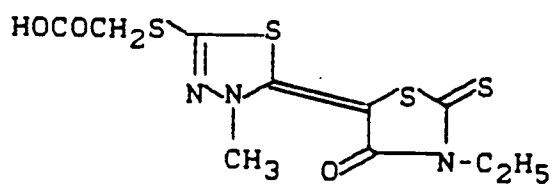
R, T O, S, N-R₇

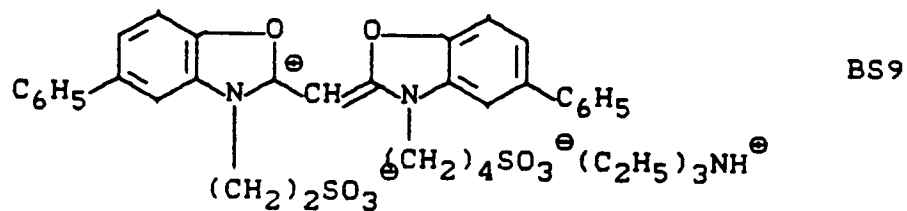
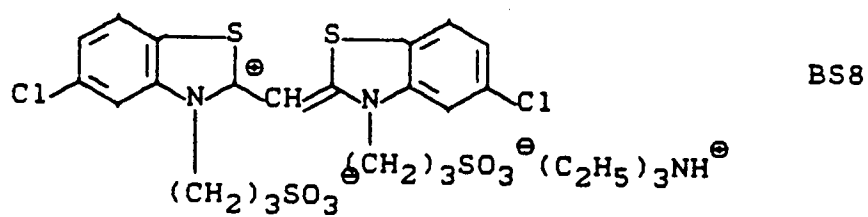
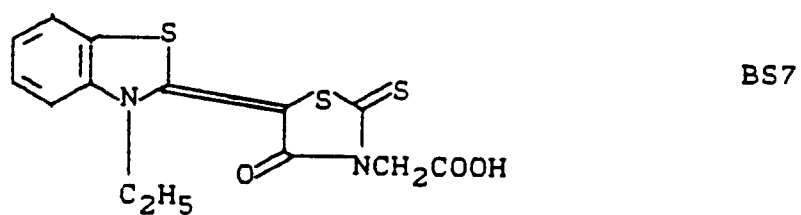
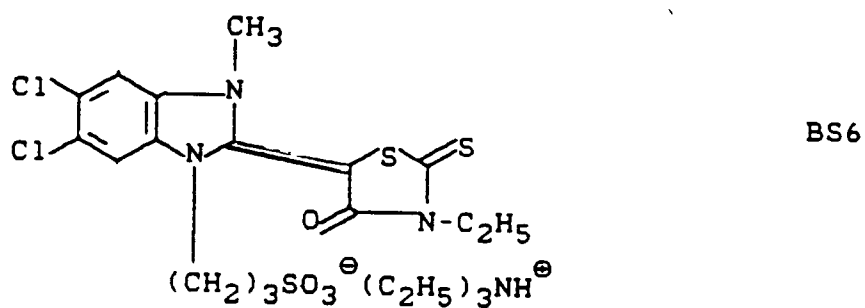
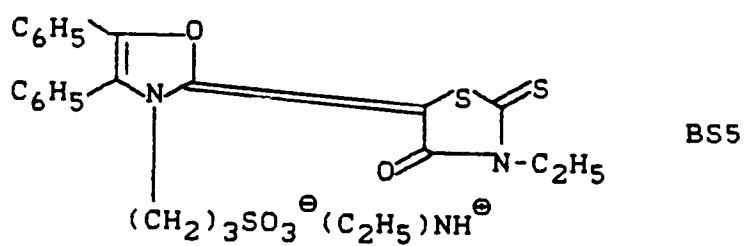
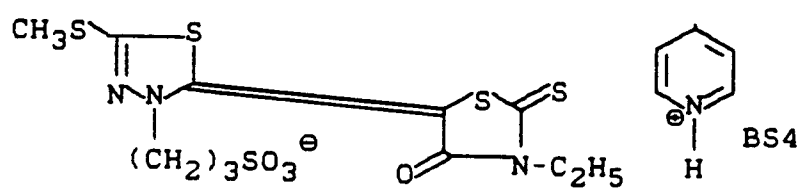
40 R₉, R₁₀ CH₃, CH₃O, Halogen und - sofern R oder T O ist - Phenyl bedeuten

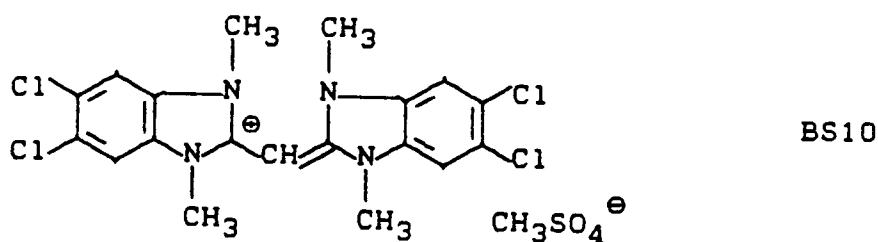
und

Q, W₁, W₂, n, m die oben angegebene Bedeutung haben.

Besonders geeignet sind beispielsweise folgende Farbstoffe:







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

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 Alginate, 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 Beispiele 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. Silberbenzotriazol 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 zusätzlich zu den erfindungsgemäß einzusetzenden mercapto-substituierten Heterocyclen Verbindungen zur Verhinderung der Schleierbildung oder zur Stabilisierung der fotografischen Funktion während der Produktion, der Lagerung oder der fotografischen Verarbeitung enthalten, insbesondere auch in der im Bereich von 480 bis 580 nm empfindlichen Schicht.

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.) Benzotriazole 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-A3 314 794 und 3 352 681), Benzophenonverbindungen (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 ultraviolett absorbierende Kuppler (wie Blaugrünkuppler des α -Naphtholtyps) und ultraviolett absorbierende 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 Abstandhalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μm . Die Abstandhalter sind wasserunlöslich und können alkalilöslich 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.

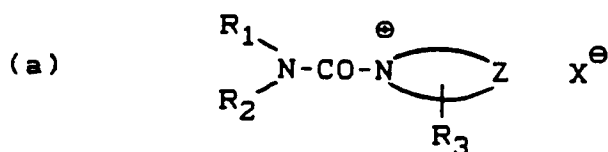
Die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials, insbesondere wenn als Bindemittel Gelatine eingesetzt wird, werden mit geeigneten Härtern gehärtet, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des Ethylenimintyps, des Acryloyltyps oder des Vinylsulfontyps. Ebenso eignen sich Härter der Diazin-, Triazin-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

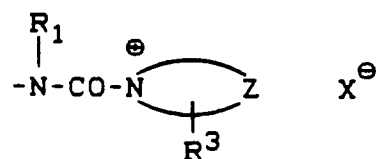


worin

R₁

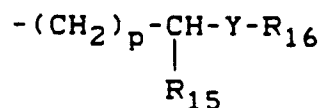
R₂

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



R₁ und R₂

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



R₄, R₆, R₇, R₉, R₁₄, R₁₅, R₁₇, R₁₈, und R₁₉

R₅

R₈

R₁₀

R₁₁

R₁₂

R₁₃

R₁₆

oder ein Brückenglied oder eine direkte Bindung an eine Polymerkette steht, wobei

Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder NR₆R₇,

-COR₁₀

NR₁₁R₁₂

C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

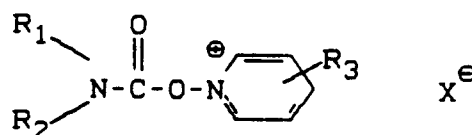
Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Aryl, insbesondere Phenyl,

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	O oder NR ₁₇ bedeuten oder
5 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 C ₁ -C ₃ -Alkyl oder Halogen substituiert sein kann,
10 Z	die zur Vervollständigung eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen heterocyclischen Ringes, gegebenenfalls mit anelliertem Benzolring, erforderlichen C-Atome und
X [⊖]	ein Anion bedeuten, das entfällt, wenn bereits eine anionische Gruppe mit dem übrigen Molekül verknüpft ist;

(b)



worin

R₁, R₂, R₃ und X[⊖] die für Formel (a) angegebene Bedeutung besitzen.

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

Beispiel 1 (Vergleichsversuch)

Eine durch teilweise Konvertierung hergestellte AgClBrI-Emulsion mit 40 % AgCl, 59,5 % AgBr und 0,5 % AgI, dotiert mit $4 \cdot 10^{-8}$ Mol NaRhCl₄/Mol AgNO₃ und $2 \cdot 10^{-5}$ Mol Na₂IrCl₆/Mol AgNO₃, mittl. Korndurchmesser 0,42 µm, wird auf bekannte Weise entsalzt und nach Zusatz von 20 µm Thiosulfat/Mol AgNO₃ unter sensitometrischer Kontrolle zu einem optimalen Empfindlichkeits-Schleier-Verhältnis gereift. Die Emulsion enthält 100 g AgNO₃ in 1 kg Emulsion.

Grünsensibilisierte Teilemulsion: 300 g der Emulsion werden durch Zusatz von 37 mg des Sensibilisators SE 18 für den grünen Spektralbereich optisch sensibilisiert und durch Zusatz von 30 mg 5-Hydroxy-7-methyl-1,3,8-triazaindolizin pro kg Emulsion stabilisiert.

Unsensibilisierte Teilemulsion: 700 g der Emulsion werden durch Zusatz von 30 mg 5-Hydroxy-7-methyl-1,3,8-triazaindolizin stabilisiert. Die Teilemulsionen werden vermischt; ein Teil wird unter Zusatz eines Gelatinehärtungsmittels auf einem opaken Träger vergossen (Versuch 1A). Ein anderer Teil der Mischung wird 4 Stunden bei 40° C gehalten und dann unter Zusatz eines Gelatinehärtungsmittels vergossen (Versuch 1B).

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

Emulsionsherstellung und Sensibilisierung für den Spektralbereich von 480 bis 580 nm erfolgt gemäß Beispiel 1.

Unsensibilisierte Teilemulsion: Dieser Teil der Emulsion wird wie in Beispiel 1 mit 30 mg 5-Hydroxy-7-methyl-1,3,8-triazaindolizin und zusätzlich mit 200 mg Stabilisator III pro kg Emulsion stabilisiert.

Die Teilemulsionen werden gemäß Beispiel 1 vermischt und vergossen (Versuche 2A und 2B).

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Emulsionsherstellung und Sensibilisierung für den Spektralbereich von 480 bis 580 nm entsprechen Beispiel 1, allerdings werden 250 g einer Emulsion aus 60 Mol-% AgCl, 39,5 Mol-% AgBr und 0,5 Mol-%

AgI verwendet.

Blausensibilisierte Teilemulsion: 250 g der unsensibilisierten Emulsion werden mit 20 mg Sensibilisator BS6 und 30 mg 5-Hydroxy-7-methyl-1,3,8-triazaindolizin versetzt.

Unsensibilisierte Teilemulsion: 500 g der unsensibilisierten Emulsion werden mit 30 mg 5-Hydroxy-7-methyl-1,3,8-triazaindolizin und 160 mg Stabilisator I versetzt.

Die drei Teilemulsionen werden gemischt und gemäß Beispiel vergossen (Versuche 3A und 3B).

Fotografische Auswertung der Beispiele 1-3

Eine Probe des Materials wird hinter einem Gelbfilter und einem Stufenteil belichtet. Eine 2. Probe wird hinter einem Purpurfilter und einem Stufenteil belichtet. Danach wird mit einem für SW-Papier üblichen Entwickler (z.B. Agfa 100) entwickelt und die Dichte der Stufen gemessen. Aus der Schwärzungskurve wird log ER nach ANSI-Norm PH 2.2-1966 bestimmt (Tabelle 1).

(Bei Belichtung durch Gelbfilter erhält man eine Abbildung mit geringem Kontrast $\hat{=}$ hohem log ER, durch Purpurfilter mit hohem Kontrast $\hat{=}$ niedrigem log ER).

Künstliche Alterung

Ein Teil des Materials (1A, 2A, 3A) wird einer künstlichen Alterung unterworfen durch 2-tägige Lagerung in einer feuchtwarmen Atmosphäre bei 45 ° C und 65% rel. Feuchte (1C, 2C, 3C).

Anschließend fotografische Auswertung wie beschrieben (Tabelle 2).

Tabelle 1

log ER	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Gelbfilter:	1A 1B	1,20 0,95	2A 2B
		1,25 1,20	3A 3B
Purpur- filter:	1A 1B	0,60 0,75	2A 2B
		0,58 0,62	3A 3B
			0,56 0,60

Tabelle 2

log ER	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Gelbfilter:	1A 1C	1,20 1,05	2A 2C
		1,25 1,20	3A 3C
Purpur- filter:	1A 1C	0,60 0,70	2A 2C
		0,58 0,61	3A 3C
			0,56 0,59

Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen jeweils die geringsten Veränderungen.

Beispiel 4

Analog zu Beispiel 1 werden die folgenden Emulsionen der angegebenen Zusammensetzung und Korngröße hergestellt und chemisch gereift. Jede Emulsion wird in 2 gleiche Teile geteilt, wovon die erste Teilemulsion mit dem Spektralsensibilisator im Bereich zwischen 480 und 580 nm sensibilisiert wird und die zweite Teilemulsion erfindungsgemäß mit dem Stabilisator versetzt wird. Dann werden die beiden Teilemulsionen vermischt und wie übliche auf PE-Papierunterlage mit einem Auftrag von 1,4 g Silber pro m² vergossen. Diese erfindungsgemäßen Proben erhalten die Bezeichnung A.

Zum Vergleich werden 2 weitere Proben B und C hergestellt: Die Proben B unterscheiden sich von A durch Weglassen des Stabilisators in der zweiten Teilemulsion. Die Proben C enthalten den Spektralsensibilisator gleichmäßig verteilt auf alle Emulsionskristalle in der gleichen Konzentration pro m² wie bei den Proben A und B.

Die Proben werden dann einer sensitometrischen Belichtung unterworfen hinter einem Gelb- und einem Purpurfilter mit der im Fig. 1 angegebenen Spektralcharakteristik "Gb" bzw. "Pp". Anschließend wird in Agfa-Neutol-Papierentwickler entwickelt und log ER bestimmt.

Die Ergebnisse sind in den Tabelle 3-5 angegeben. Die Tabellen 3-5 enthalten in

Spalte 1	die Art der Probe (A, B oder C),
Spalte 2	den verwendeten Sensibilisator
Spalte 3	die Sensibilisatormenge in μ Mol pro Mol Silber der ersten Teilemulsion bzw. der gesamten Emulsion bei den Proben C
Spalte 4	den verwendeten Stabilisator
Spalte 5	die Menge des Stabilisators in mg pro Mol Silber der zweiten Teilemulsion
Spalte 6	log ER hinter Gb-Filter
Spalte 7	log ER hinter Pp-Filter
Spalte 8	das spektrale Sensibilisierungsmaximum in nm

Tabelle 3

Emulsion: 85 % Br ^e , 15 % Cl ^e , Korngröße: 0,34 μ m							
1	2	3	4	5	6	7	8
A	SE5	200	VIII	300	1,12	0,67	540
B	SE5	200	-	-	0,75	0,68	540
C	SE5	100	-	-	0,64	0,66	540
A	SE3	200	IX	300	1,15	0,71	520
B	SE3	200	-	-	0,85	0,75	520
C	SE3	100	-	-	0,71	0,73	520
A	SE16	200	I	300	1,12	0,69	525
B	SE16	200	-	-	0,75	0,74	525
C	SE16	100	-	-	0,73	0,72	525
A	SE17	200	III	300	1,28	0,79	545
B	SE17	200	-	-	0,78	0,72	545
C	SE17	100	-	-	0,65	0,70	545
A	SE1	50	III	400	1,13	0,68	545
B	SE1	50	-	-	0,86	0,74	545
C	SE1	25	-	-	0,72	0,64	545
A	SE18	50	XII	400	1,16	0,67	545
B	SE18	50	-	-	0,78	0,72	545
C	SE18	25	-	-	0,74	0,73	545
A	SE18	50	XII	200	1,22	0,75	545
A	SE1	50	III	200	1,17	0,72	545

EP 0 317 886 B1

Tabelle 4

Emulsion: 85 % Br ^o , 15 % Cl ^o , Korngröße: 0,34 µm							
1	2	3	4	5	6	7	8
A	SE12	50	III	300	1,05	0,75	535
B	SE12	50	-	-	0,70	0,79	535
C	SE12	25	-	-	0,69	0,78	535
A	SE13	50	XII	300	0,98	0,76	530
B	SE13	50	-	-	0,58	0,69	530
C	SE13	25	-	-	0,62	0,67	530
A	SE14	50	XIII	300	1,10	0,75	515
B	SE14	50	-	-	0,71	0,71	515
C	SE14	25	-	-	0,62	0,72	515
A	SE15	50	III	300	0,99	0,75	530
B	SE15	50	-	-	0,61	0,72	530
C	SE15	25	-	-	0,63	0,73	530
A	SE8	200	XI	150	1,19	0,70	530
B	SE8	200	-	-	0,89	0,69	530
C	SE8	100	-	-	0,78	0,67	530
A	SE4	200	XIII	150	1,05	0,68	520
B	SE4	200	-	-	0,72	0,65	520
C	SE4	100	-	-	0,70	0,65	520
A	SE6	200	XI	200	1,36	0,65	545
B	SE6	200	-	-	0,90	0,68	545
C	SE6	100	-	-	0,85	0,67	545

Tabelle 5

Emulsion: 60 % Br ^o , 40 % Cl ^o , Korngröße: 0,42 µm							
1	2	3	4	5	6	7	8
A	SE10	200	XIII	300	1,12	0,62	515
B	SE10	200	-	-	0,91	0,64	515
C	SE10	100	-	-	0,70	0,65	515
A	SE9	150	VII	300	0,95	0,71	510
B	SE9	150	-	-	0,83	0,70	510
C	SE9	75	-	-	0,80	0,71	510
A	SE2	200	VI	150	1,19	0,66	550
B	SE2	200	-	-	0,82	0,66	550
C	SE2	100	-	-	0,73	0,62	550
A	SE7	200	II	150	1,05	0,69	525
B	SE7	200	-	-	0,85	0,73	525
C	SE7	100	-	-	0,80	0,68	525
A	SE2	50	IX	200	1,13	0,75	550
B	SE2	50	-	-	0,87	0,73	550
C	SE2	25	-	-	0,81	0,74	550
A	SE1	100	III	200	1,16	0,71	550
B	SE1	100	-	-	0,95	0,68	550
C	SE1	50	-	-	0,75	0,63	550
A	SE18	100	XII	200	1,30	0,64	550
B	SE18	100	-	-	1,10	0,68	550
C	SE18	50	-	-	0,67	0,65	550

Wie man den erfindungsgemäßen Proben A der Tabellen 3-5 entnimmt, ist die Gamma-Differenzierung bei Belichtung hinter dem Gelbfilter (Spalte 6) wesentlich höher als bei den stabilisatorfreien Vergleichsproben B und C.

5 Beispiel 5

Eine Silberchlorid-Emulsion mit 70 Mol-% Chlorid und 30 Mol-% Bromid sowie einer mittleren Korngröße von 0,3 μ wird hergestellt und chemisch gereift wie im Beispiel 1 beschrieben.

Die Emulsion wird dann, wie in Beispiel 4 beschrieben in zwei gleiche Teile geteilt. Die erste Teilemulsion wird mit 75 μ Mol pro Mol Ag des Sensibilisatorfarbstoffs SE 6 sensibilisiert. Die zweite Teilemulsion wird mit einem Blausensibilisator BS wie in Tabelle 6 angegeben sensibilisiert und mit 240 mg des Stabilisators III stabilisiert. Nach Vermischen der Teilemulsionen wird auf PE-Papierunterlagen vergossen. Die Schichten werden wie in Beispiel 4 einer sensitometrischen Belichtung hinter Gelb- und Purpurfilter unterworfen.

Die Ergebnisse enthält Tabelle 6.

Die Tabelle 6 enthält in

Spalte 1	den Blausensibilisator BS
Spalte 2	die Menge des Blausensibilisators in μ Mol pro Mol Ag der zweiten Teilemulsion
Spalte 3	log ER hinter Gb-Filter
Spalte 4	log ER hinter Pp-Filter
Spalte 5	die Zunahme der Empfindlichkeit hinter Pp-Filter in relativen log-Einheiten im Vergleich zu einer BS-freien Probe
Spalte 6 und 7	die spektralen Sensibilisierungsmaxima in nm

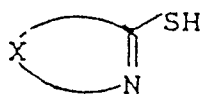
Tabelle 6

Emulsion: 70 % Cl ^o , 30 % Br ^o , 0,30 μ m						
1	2	3	4	5	6	7
BS8	20	1,07	0,50	0,35	467	545
BS4	40	1,01	0,53	0,40	470	545
BS6	40	1,20	0,51	0,25	455	545
BS3	40	1,16	0,55	0,15	445	545
BS7	40	1,10	0,51	0,30	470	545
-	-	1,18	0,52	-	-	545

Wie man der Tabelle 6 entnimmt läßt sich die Blauempfindlichkeit (Spalte 5) durch Zusatz der Blausensibilisatoren erheblich steigern ohne Verlust der erfindungsgemäßen Gamma-Differenzierung.

Patentansprüche

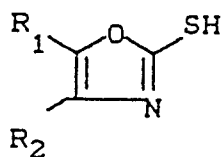
1. Gradationsvariables SW-Papier mit wenigstens einer Silberhalogenidemulsionsschicht aus einer Mischung von mindestens zwei lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen, von denen die eine im Bereich von 480 bis 580 nm und die andere unterhalb 480 nm ihr Absorptionsmaximum hat, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion, die unterhalb 480 nm ihr Absorptionsmaximum hat, eine Verbindung der Formel



enthält, worin

X die restlichen Glieder eines gegebenenfalls weitere Substituenten enthaltenden, gegebenenfalls benzo- oder naphthokondensierten Heterocyclus darstellt.

2. Gradationsvariables SW-Papier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion, die unterhalb 480 nm ihr Absorptionsmaximum hat, eine Verbindung der Formel



enthält, worin

R₁ und R₂ die restlichen Glieder eines durch wenigstens eine Sulfogruppe substituierten Benzo- oder Naphthorestes sind, der gegebenenfalls weitere Substituenten enthalten kann.

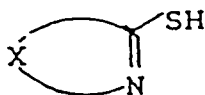
3. Gradationsvariables SW-Papier nach Anspruch 2, wobei R₁ und R₂ die restlichen Glieder eines durch eine oder zwei Sulfogruppen substituierten Benzo- oder Naphthorestes, der durch C₁-C₄-Alkyl oder Halogen substituiert sein kann, bedeuten.

4. Gradationsvariables SW-Papier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionen Silberhalogenide aus 20 bis 80 Mol-% Chlorid, 20 bis 80 Mol-% Bromid und 0 bis 5 Mol-% Iodid enthalten.

5. Gradationsvariables SW-Papier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Korngröße der Silberhalogenidemulsionen bei 0,2 bis 0,6 µm liegt.

Claims

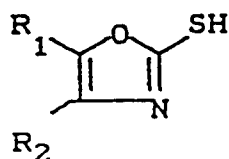
1. A gradation-variable BW paper comprising at least one silver halide emulsion layer of a mixture of at least two photosensitive silver halide emulsions, of which one has its absorption maximum in the range from 480 to 580 nm while the other has its absorption maximum below 480 nm, characterized in that the emulsion which has its absorption maximum below 480 nm contains a compound corresponding to the following formula:



in which

X represents the remaining members of an optionally benzo- or naphtho-condensed heterocycle optionally containing further substituents.

2. A gradation-variable BW paper as claimed in claim 1, characterized in that the emulsion which has its absorption maximum below 480 nm contains a compound corresponding to the following formula:



in which

R₁ and R₂ are the remaining members of a benzo or naphtho radical substituted by at least one sulfo group and optionally containing further substituents.

3. A gradation-variable BW paper as claimed in claim 2, in which R_1 and R_2 represent the remaining members of a benzo or naphtho radical substituted by one or two sulfo groups and optionally substituted by C_{1-4} alkyl or halogen.

5 4. A gradation-variable BW paper as claimed in claim 1, characterized in that the emulsions contain silver halides of 20 to 80 mol-% chloride, 20 to 80 mol-% bromide and 0 to 5 mol-% iodide.

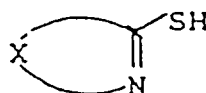
5. A gradation-variable BW paper as claimed in claim 1, characterized in that the average grain size of the silver halide emulsions is from 0.2 to 0.6 μm .

10

Revendications

1. Papier noir et blanc à gradation variable comprenant au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent constituée par un mélange d'au moins deux émulsions photosensibles à l'halogénure d'argent, dont la première a son maximum d'absorption dans le domaine de 480 à 580 nm et l'autre en dessous de 480 nm, caractérisé en ce que l'émulsion qui a son maximum d'absorption en dessous de 480 nm contient un composé de formule

20



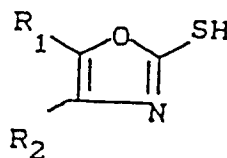
25

dans laquelle

X représente les chaînons restants d'un radical hétérocyclique éventuellement benzo- ou naphto-condensé et contenant éventuellement d'autres substituants.

30 2. Papier noir et blanc à gradation variable selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'émulsion qui a son maximum d'absorption en dessous de 480 nm contient un composé de formule

35



40

dans laquelle

R_1 et R_2 sont les chaînons restants d'un radical benzo- ou naphto-substitué par au moins un groupe sulfo, qui peut contenir éventuellement d'autres substituants.

45 3. Papier noir et blanc à gradation variable selon la revendication 2, dans lequel R_1 et R_2 représentent les chaînons restants d'un radical benzo- ou naphto-substitué par un ou deux groupes sulfo, qui peut être substitué par un groupe alkyle en C_{1-4} ou par un atome d'halogène.

50 4. Papier noir et blanc à gradation variable selon la revendication 1, caractérisé en ce que les émulsions contiennent des halogénures d'argent constitués par 20 à 80 moles % de chlorure, 20 à 80 moles de % de bromure et 0 à 5 moles % d'iodure.

5. Papier noir et blanc à gradation variable selon la revendication 1, caractérisé en ce que la granulométrie moyenne des émulsions à l'halogénure d'argent se situe de 0,2 à 0,6 μm .

55