



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: **89810292.6**

 Int. Cl.4: **G 03 C 1/485**
G 03 C 1/02

 Anmeldetag: **18.04.89**

 Priorität: **27.04.88 CH 1567/88**

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.11.89 Patentblatt 89/44

 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

 Anmelder: **ILFORD AG**
Industriestrasse 15
CH-1701 Fribourg (CH)

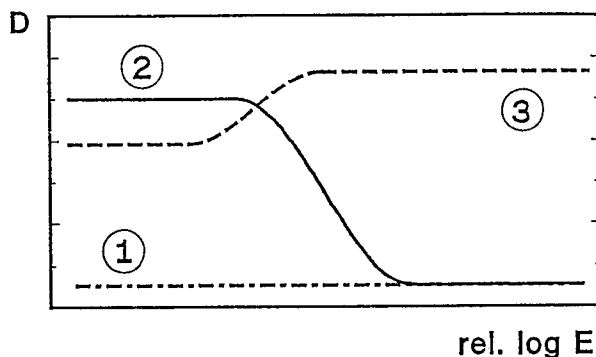
 Erfinder: **Kriebel, Arnd, Dr.**
Rte. Couchant 17
CH-1723 Marly (CH)

 Vertreter: **Matthews, Richard Nordan**
Ilford Limited Patents Department Mobberley
Knutsford, Cheshire, WA16 7HA (GB)

 **Photographische Innenbildemulsionen.**

 Photographische Innenbildemulsionen, bestehend aus Silberhalogenidkristallen mit einem jodidbeschichteten kubo-oktaedrischen Kern und einer Silberbromidhülle mit kubischen und/oder oktaedrischen Begrenzungsflächen.

Fig. 1



Beschreibung

Photographische Innenbildemulsionen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue photographische Innenbildemulsionen, die Silberhalogenidkristalle mit geschichtetem Aufbau enthalten und ein latentes Innenbild liefern können.

5 Photographische Innenbildemulsionen, die Silberhalogenidkristalle mit geschichtetem Aufbau enthalten, sind bekannt. So werden beispielsweise in US 3,206,313 Silberhalogenidemulsionen beschrieben, die Kristalle bestehend aus einem chemisch sensibilisierten Kern und einer Hülle aufweisen. Solche Emulsionen können zur Herstellung direktpositiver Bilder verwendet werden. Bei der bildmässigen Belichtung dieser Emulsionen werden nämlich an belichteten Stellen auf der Oberfläche der Kerne latente Innenbildzentren gebildet. Die 10 Hülle schützt diese Innenbildzentren vor der Entwicklung durch den Oberflächenentwickler. Dieser Oberflächenentwickler kann aber die unbelichteten Silberhalogenidkristalle unter den bekannten Voraussetzungen - Entwicklung in Gegenwart eines Keimbildners bzw. Schleiermittels oder homogene Blitzbelichtung (Zweitbelichtung) vor oder während der Entwicklung - angreifen, sodass eine Bildumkehr eintritt. Das Ergebnis ist also ein direktpositives Bild.

15 Direktpositive Bilder können auch mit den in US 4,704,349 beschriebenen Emulsionen hergestellt werden. Diese Emulsionen enthalten ebenfalls Silberhalogenidkristalle mit geschichtetem Aufbau: ein chemisch sensibilisierter Kern ist von einer Hülle umgeben, die zuerst einer Schwefel-Gold-Sensibilisierung und dann einer Behandlung mit Jodidionen unterzogen worden ist. Der grosse Vorteil dieser Emulsionen liegt darin, dass direktpositive Bilder ohne Anwendung von Keimbildnern oder diffuser Nachbelichtung erhalten werden 20 können. Allerdings ist die Herstellung der Emulsionen mit aufwendigen Optimierungsarbeiten verbunden, da die chemische Sensibilisierung von Kern und Hülle sowie die Hüllendicke genau aufeinander abgestimmt sein müssen.

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von Direktpositivemulsionen vorzuschlagen. Erfindungsgemäss wurde die Aufgabe dadurch gelöst, dass man 25 von neuen Innenbildemulsionen ausging, die Silberhalogenidkristalle mit geschichtetem Aufbau enthalten und ein latentes Innenbild liefern können. Ueberraschenderweise wurde nämlich gefunden, dass wenn die Kerne dieser Silberhalogenidkristalle eine kubooktaedrische Form aufweisen, und die Oberfläche der Kerne ganz oder teilweise mit Silberjodid oder Silberbromojodid bedeckt ist, man auf die chemische Sensibilisierung der Kerne verzichten kann. Dadurch vereinfachen sich die oben genannten Optimierungsarbeiten ganz 30 wesentlich.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit photographische Innenbildemulsionen, die Silberhalogenidkristalle mit geschichtetem Aufbau enthalten und ein latentes Innenbild liefern können, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidkerne eine kubooktaedrische Form besitzen, wobei die Kubooktaeder mit Silberjodid oder Silberbromojodid beschichtet und von einer Hülle aus Silberbromid mit kubischen 35 und/oder oktaedrischen Begrenzungsflächen umgeben sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Verfahren zur Herstellung von Direktpositivemulsionen unter Verwendung der erfindungsgemässen Innenbildemulsionen, die so hergestellten Direktpositivemulsionen, photographische Aufzeichnungsmaterialien, photographische Elemente und Filmeinheiten für die chromogene Entwicklung, für Farbdiffusionstransferprozesse und für das Silberfarbbleichverfahren, die diese 40 Direktpositivemulsionen enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung direktpositiver Bilder unter Verwendung dieser Aufzeichnungsmaterialien.

In den erfindungsgemässen Innenbildemulsionen mit geschichtetem Aufbau müssen die Kerne eine kubooktaedrische Form, d.h. sowohl (100)- als auch (111)-Flächen besitzen. Die Grösse der kubischen Begrenzungsflächen der Kerne macht dabei vorzugsweise 15 bis 95 % der Gesamtoberfläche der Kerne aus, 45 kann also in weiten Grenzen variieren. Die Kerne bestehen vorzugsweise aus Silberbromid oder Silberchlorobromid.

Diese Kernemulsionen können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise nach den in Frieser, Haase, Klein, Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden, Band 3, 50 Seiten 63 ff, angegebenen Methoden.

In einer bevorzugten Ausführungsform besitzen die Kerne eine enge Kristallgrössenverteilung, d.h. der Variationskoeffizient der Kristallgrösse ist kleiner als 20 %. (Der Variationskoeffizient ist definiert als die 100fache Standardabweichung des Kristalldurchmessers geteilt durch den mittleren Kristalldurchmesser.)

Die Kernemulsion ist oberflächlich mit einer Silberjodid- oder Silberbromojodidschicht ganz oder teilweise überzogen. Diese Beschichtung kann beispielsweise durch herkömmliche Ausfällungsmethoden durch 55 definierte Zugabe von Jodid- und Silbersalzlösungen zur Kernemulsion erreicht werden. Vorzugsweise beträgt die zur Beschichtung der Kerne notwendige Menge an Jodid 0,5 bis 10 Mol % der Kernemulsion.

Die so beschichteten Kerne sind von einer Hülle aus Silberbromid mit kubischen und/oder oktaedrischen Begrenzungsflächen umgeben.

Diese Hülle wird vorzugsweise durch direktes Auffällen von Silberbromid z.B. nach dem kontrollierten Doppelstrahlverfahren erhalten. Die Dicke der Hülle muss genügend gross sein, um hohe Minimaldichten und die als Rereversal bezeichnete Erscheinung der Bildung eines Negativbilds bei Ueberbelichtung weitgehend 60 zu unterdrücken. Ferner ist die Dicke der Hülle auch vom Silberhalogenidlösungsvermögen des zu verwendeten Oberflächenentwicklers abhängig. Vorzugsweise beträgt die Dicke der Hülle mindestens 0,04

µm.

Nach Erzeugung der Silberbromidhülle kann die Emulsion mit an sich bekannten Waschtechniken wie sie z.B. in Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt IIA, Dezember 1978, beschrieben sind, von wasserlöslichen Salzen befreit werden. Ein Waschprozess kann sich aber auch schon nach Fällung der Kernemulsion anschliessen, falls dies als nötig erachtet wird.

Die erfindungsgemässen Innenbildemulsionen ergeben - auf einem Träger zu einer Schicht vergossen - nach Belichtung und Entwicklung in einem Oberflächenentwickler noch kein Bild (Kurve 1, Figur 1). Ein direktpositives Bild wird erst erhalten, wenn die Hüllen der Silberhalogenidkristalle dieser Innenbildemulsionen ebenfalls mit Silberjodid oder Silberbromojodid beschichtet und somit in Direktpositivemulsionen überführt werden. Vorzugsweise werden die Hüllen vor dieser Beschichtung noch gold- oder goldschwefelsensibilisiert (Kurve 2, Figur 1).

Photographische Direktpositivmaterialien, die solche Emulsionen enthalten, liefern wie in US 4,704,349 beschriebenen auf einfache Weise, d.h. Belichtung und Entwicklung in einem Oberflächenentwickler, direktpositive Bilder guter Qualität. Die Anwendung von Keimbildnern bzw. Schleiermitteln oder einer homogenen Zweitbelichtung in der Entwicklung erübrigt sich.

Die erfindungsgemässen Innenbildemulsionen können aber auch dann zur Herstellung direktpositiver Bilder verwendet werden, wenn die Silberbromidhülle der Silberhalogenidkristalle nur gold- oder goldschwefelsensibilisiert ist. Allerdings muss dann der herkömmliche Weg bei der Entwicklung entsprechender Direktpositivmaterialien (Schleiermittel bzw. Zweitbelichtung) beschritten werden.

Ersetzt man die in den erfindungsgemässen Innenbildemulsionen vorhandenen Kubooktaederkerne durch Kerne mit kubischem oder oktaedrischem Habitus, so erhält man nach chemischer Sensibilisierung und Jodidbeschichtung der Hülle nur ein stark verschleiertes Negativbild (Kurve 3, Figur 1), aber kein Direktpositiv.

Die erfindungsgemässen Direktpositivemulsionen enthalten ein Dispersionsmedium, in dem die Silberhalogenidkristalle dispergiert sind. Das Dispersionsmedium der Direktpositivemulsionsschichten und anderer Schichten der photographischen Elemente kann verschiedene Kolloide allein oder in Kombination als Bindemittel oder Dispergiertmittel enthalten. Bevorzugte Bindemittel und Dispersionsmittel wie z.B. Gelatine und Gelatinederivate sind z.B. in Research Disclosure 17 643, Abschnitt IX beschrieben.

Die mit den erfindungsgemässen Direktpositivemulsionen hergestellten photographischen Elemente und Filmeinheiten können mit bekannten Härtungsmitteln wie z.B. aus Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt X bekannt, gehärtet werden, um eine Verarbeitung bei höheren Temperaturen zu ermöglichen.

Zum Schutze vor Instabilitäten, die die Eigenschaften der Direktpositivmaterialien verändern könnten, können Stabilisatoren, Antischleiermittel, Mittel zur Verminderung der Druckempfindlichkeit, Stabilisierungsmittel für latente Bilder und ähnliche Zusätze, wie sie üblicherweise zur Herstellung photographischer Emulsionen verwendet werden, zugesetzt werden. Derartige Zusätze sind beispielsweise aus Research Disclosure Nr. 17 643, Dezember 1978, Abschnitt VI bekannt. Viele Antischleiermittel, die in Emulsionen wirksam sind, lassen sich auch in Entwicklern verwenden. Derartige Antischleiermittel werden beispielsweise näher beschrieben in C.E.K. Mees, The Theory of the Photographic Process, 2. Ausgabe, Verlag Macmillan, 1954, Seiten 677-680.

In manchen Fällen lassen sich vorteilhafte Ergebnisse dann erreichen, wenn die erfindungsgemässen Direktpositivmaterialien in Gegenwart von bestimmten Antischleiermitteln entwickelt werden, wie sie beispielsweise in US-A- 2 497 917 beschrieben werden.

Vorteilhafte Ergebnisse können auch dann erhalten werden, wenn die Direktpositivmaterialien in Gegenwart von vergleichsweise hohen Konzentrationen z.B. bis zu 5, vorzugsweise 1 bis 3 g pro Liter Entwicklerlösung der oben erwähnten Antischleiermittel entwickelt werden, oder wenn diese Verbindungen in die photographischen Aufzeichnungsmaterialien eingearbeitet werden, beispielsweise in Konzentrationen von bis zu 1000, vorzugsweise von 100 bis 500 mg pro Mol Silber.

Zusätzlich zu den genannten Additiven kann eine Vielzahl von anderen üblichen photographischen Zusätzen in den erfindungsgemässen Direktpositivemulsionen verwendet werden. Solche Zusätze sind beispielsweise in Research Disclosure Nr. 17643, Dezember 1978, in den Abschnitten V, VIII, XI - XIV, XVI, XX und XXI näher beschrieben.

Zur Erreichung eines grösseren Belichtungsspielraums können erfindungsgemässe Direktpositivemulsionen verschiedener Empfindlichkeit miteinander gemischt werden.

Die erfindungsgemässen Emulsionen können, sofern die Hüllen der Kristalle jodidbeschichtet oder gold- oder goldschwefelsensibilisator und jodidbeschichtet sind, zur Erfüllung spezieller Anforderungen auch mit konventionellen Negativemulsionen, die ein Oberflächenbild bilden, gemischt oder kombiniert werden. Letzteres ist vor allem für die Maskierung von Silberfarbbleichmaterialien von Bedeutung.

In der einfachsten Form enthält ein erfindungsgemässes Aufzeichnungsmaterial eine Direktpositivemulsionsschicht.

Die Aufzeichnungsmaterialien können jedoch auch mehr als nur eine Direktpositivemulsionsschicht aufweisen, wie auch Deckschichten, Haftsichten und Zwischenschichten, wie sie in üblichen photographischen Aufzeichnungsmaterialien vorliegen. Anstatt Emulsionen miteinander zu vermischen, wie oben beschrieben, lässt sich der gleiche Effekt oftmals auch dadurch erreichen, dass die Emulsionen in Form von separaten Schichten aufgetragen werden. So ist die Verwendung von separaten Emulsionsschichten zur Erzielung eines vorteilhaften Belichtungsspielraumes beispielsweise aus Zelikman und Levi, Making and Coating Photographic Emulsions, Focal Press, 1964, Seiten 234-238 und GB-B- 923 045 bekannt.

Des weiteren ist bekannt, dass sich eine erhöhte photographische Empfindlichkeit erzielen lässt, wenn vergleichsweise empfindliche und vergleichsweise weniger empfindliche Direktpositivemulsionsschichten in getrennten Schichten auf einen Träger aufgetragen werden, anstatt sie zu vermischen. Vorzugsweise liegt die empfindlichere Emulsionsschicht der Belichtungsquelle näher als die weniger empfindliche Emulsionsschicht.

5 Anstatt zwei Emulsionsschichten zu verwenden, können auch drei oder noch mehr Emulsionsschichten übereinander angeordnet werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemässen direktpositiven Aufzeichnungsmaterialien können die verschiedensten üblichen Schichtträger verwendet werden. Zu ihnen gehören Schichtträger aus polymeren Filmen, Holzfasern, z.B. Papier, Metallfolien, Glasträger und Träger aus keramischen Materialien, gegebenenfalls ausgerüstet mit einer oder mehreren Haftsichten, um die adhäsiven und antistatischen Eigenschaften, die Dimensionseigenschaften, Antilichthofeigenschaften und/oder andere Eigenschaften der Trägeroberfläche zu verbessern. Derartige Schichtträger sind beispielsweise aus Research Disclosure Nr. 17643, Dezember 1978, Abschnitt XVII, bekannt.

Die erfindungsgemässen direktpositiven Aufzeichnungsmaterialien können nach üblichen Methoden wie sie z.B. in Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt XVIII beschrieben sind, belichtet werden. Die erfindungsgemässen erzielbaren Vorteile kommen insbesondere dann zur Geltung, wenn eine bildweise Belichtung mit elektromagnetischer Strahlung desjenigen Bereiches des Spektrums erfolgt, in dem die vorhandenen spektralen Sensibilisierungsmittel Absorptionsmaxima aufweisen. Sind die photographischen Aufzeichnungsmaterialien dazu bestimmt, im blauen, grünen, roten oder infraroten Bereich aufzuzeichnen, so ist ein spektrales Sensibilisierungsmittel, das im blauen, grünen, roten oder infraroten Bereich des Spektrums absorbiert, zugegen. Im Falle von Schwarz-Weiss-Aufzeichnungsmaterialien hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Aufzeichnungsmaterialien orthochromatisch oder panchromatisch sensibilisiert sind, um den Empfindlichkeitsbereich in das sichtbare Spektrum zu verschieben. Die zur Belichtung verwendete Strahlung kann entweder nicht-kohärent (Randomphase) oder kohärent (in Phase, erzeugt durch Laser) sein.

20 Die Aufzeichnungsmaterialien lassen sich des weiteren bildweise bei normalen, erhöhten oder verminderten Temperaturen und/oder Drücken mit Lichtquellen der verschiedensten Intensität belichten. Dies kann kontinuierlich oder intermittierend geschehen. Die Belichtungszeiten können je nach Intensität Minuten bis Mikrosekunden betragen, sie können nach üblichen bekannten sensitometrischen Methoden bestimmt werden, wie sie beispielsweise näher beschrieben werden von T.H. James in The Theory of the Photographic Process, 4. Ausgabe, Verlag Macmillan, 1977, Kapitel 4, 6, 17, 18 und 23.

Das lichtempfindliche Silberhalogenid der Aufzeichnungsmaterialien kann nach der Belichtung in üblicher Weise zu sichtbaren Bildern entwickelt werden, indem das Silberhalogenid mit einem wässrigen alkalischen Medium, das eine Entwicklerverbindung enthält, in Kontakt gebracht wird.

Bei den zur Entwicklung des Silberhalogenides verwendeten Entwicklern handelt es sich um Oberflächenentwickler. Der Begriff "Oberflächenentwickler" umfasst dabei solche Entwickler, die latente Oberflächenbildzentren auf einem Silberhalogenidkorn freilegen, jedoch keine im wesentlichen latenten Innenbildzentren in einer latente Innenbilder liefernden Emulsion freilegen unter den Bedingungen, die im allgemeinen zur Entwicklung einer oberflächenempfindlichen Silberhalogenidemulsion ange wandt werden. In den Oberflächenentwickler können ganz allgemein die üblichen Silberhalogenidentwicklerverbindungen oder Reduktionsmittel verwendet werden, jedoch ist das Entwicklerbad oder die Entwicklerzusammensetzung im allgemeinen von einem Silberhalogenidlösungsmittel, z.B. wasserlöslichen Thiocyanaten, wasserlöslichen Thioethern, Thiosulfaten und Ammoniak, im wesentlichen frei, welche das Silberhalogenidkorn aufbrechen oder lösen, unter freilegung des Innenbildes. Gelegentlich sind vergleichsweise geringe Mengen an Halogenidionen im Entwickler wünschenswert oder werden in die Emulsion als Halogenid freisetzende Verbindungen einverleibt, doch werden hohe Konzentrationen an Jodid oder Jodid freisetzenden Verbindungen vermieden, um ein Aufbrechen des Kornes zu vermeiden.

Typische Silberhalogenidentwicklerverbindungen, die in den Entwicklern verwendet werden können, sind z.B. Hydrochinone, Brenzkatechine, Aminophenole, 3-Pyrazolidone, Ascorbinsäure und seine Derivate, Reduktone, Phenylendiamine oder Kombinationen hiervon. Die Entwicklerverbindungen können dabei in die Aufzeichnungsmaterialien selbst eingearbeitet werden, wobei sie nach der bildweisen Belichtung mit dem Silberhalogenid in Kontakt gebracht werden. In bestimmten Fällen jedoch werden sie vorzugsweise in einer Entwicklerlösung oder einem Entwicklerbad verwendet.

50 Sofern das zu entwickelnde Direktpositivmaterial nur oberflächlich gold- oder goldschwefelsensibilisierte erfindungsgemässe Direktpositivemulsionen enthält, muss die Entwicklung wie z.B. in US 4,395,478 gezeigt in Gegenwart eines Schleiermittels oder bei gleichzeitiger homogener Blitzbelichtung durchgeführt werden.

Die Entwicklung erfolgt vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen z.B. zwischen 30 und 60°C.

Photographische Aufzeichnungsmaterialien, sowie Elemente und Filmeinheiten, die die erfindungsgemässen Direktpositivemulsionen enthalten, können in bekannter Weise zur Herstellung von Farbbildern durch selektive Zerstörung oder Bildung von Farbstoffen verwendet werden, z.B. zur Bilderzeugung durch chromogene Entwicklung oder durch das Silberfarbbleichverfahren. Diese Verfahren sind in T.H. James, The Theory of the Photographic Process, 1977, Seiten 335 bis 372, beschrieben.

Auch für photographische Diffusionstransferprozesse, wie sie beispielsweise in Research Disclosure Nr. 15, 162, November 1976 beschrieben sind, können die erfindungsgemässen Direktpositivemulsionen verwendet werden.

65 Die erfindungsgemässen Direktpositivemulsionen zeichnen sich durch die Einfachheit der Herstellung, die

hohe Empfindlichkeit und universelle Anwendbarkeit aus. Sie zeigen keine Neigung zu Rereversal, d.h. der Bildung eines Negativbildes bei Ueberbelichtung und besitzen eine gute Stabilität bei der Lagerung.
Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1: Direktpositivemulsion mit kubischem Habitus

5

A. Herstellung einer Innenbildemulsion

1. Fällung einer kubooktaedrischen Kernemulsion

Zu 2000 ml einer 4,5%igen Gelatinelösung, die 12 g NH_4NO_3 und 9 ml 4n NaOH enthält, lässt man bei 53°C und $\text{pAg} = 6,5$ nach dem Doppelstrahlverfahren je 2000 ml einer 4n AgNO_3 -Lösung und einer 4n KBr-Lösung zulaufen. Der 4n KBr-Lösung werden vorher noch 24 g NH_4NO_3 und 18 ml 4n NaOH zugesetzt. Nach Zulauf der halben AgNO_3 - und KBr-Menge wird der pAg -Wert auf 9,0 gestellt. Nach einer Stunde ist die Fällung beendet. Das Resultat sind monodisperse AgBr-Kubooktaeder der Grösse 0,60 μm mit einer Verteilungsbreite $\delta = 4,1\%$. Die Emulsion wird in bekannter Weise geflockt und gewaschen und so redispergiert, dass 1 kg Emulsion 1 Mol Ag und 50 g Gelatine enthält.

10

15

2. Oberflächenbeschichtung dieser Kernemulsion mit Silberjodid

Zu 2000 g der Kernemulsion lässt man bei 53°C, $\text{pH} = 6,3$ und $\text{pAg} = 8,5$ unter gutem Rühren 30 ml 1,0 m KJ-Lösung zulaufen und nach 5 Minuten ca. 30 ml 1,0 m AgNO_3 -Lösung, um den pAg -Wert auf 6,5 einzustellen.

20

3. Umhüllung der beschichteten Kernemulsion mit Silberbromid

Zu 2060 g der beschichteten kubooktaedrischen Kernemulsion lässt man bei $\text{pH} = 5,0$, $\text{pAg} = 6,5$ und $T = 53^\circ\text{C}$ nach dem kontrollierten Doppelstrahlverfahren je 1000 ml einer 4m AgNO_3 - und 4m KBr-Lösung zulaufen.

25

Man erhält monodisperse kubische Kristalle der Grösse 0,76 μm mit der Verteilungsbreite $\delta = 2,5\%$.

Diese Kristalle enthalten eine innere $\text{AgBr}_{1-x}\text{J}_x$ -Schicht kubooktaedrischer Form. Sie besitzen Innen-, aber keine Oberflächenempfindlichkeit. Die Emulsion wird entsalzt und wie im Schritt 1 redispergiert.

30

B. Herstellung einer Direktpositivemulsion

4. Oberflächenreifung und Beschichtung der umhüllten Kernemulsion mit Silberjodid

1000 g der kubisch aufgewachsenen Emulsion werden bei 65°C, $\text{pH} = 6,3$ und $\text{pAg} = 7,5$ mit 1,34 μMol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und 2,5 μMol HAuCl_4 90 Minuten lang chemisch sensibilisiert.

35

Nach Senkung der Temperatur auf 40°C und Justierung des pH auf 6,5 und des pAg auf 8,5 lässt man unter gutem Rühren 250 ml 0,1 m KJ-Lösung und nach 5 Minuten 250 ml 0,1 m AgNO_3 -Lösung zulaufen.

Diese Emulsion, auf einen Schichtträger vergossen, liefert bei Belichtung durch einen Stufenkeil und Entwicklung (1 Minute bei 39°C) in einem Oberflächenentwickler der Zusammensetzung:

40

Aethylendi-	2	g
amintetraes-		
sigsäure,		
Na-Salz		
Kaliumsulfat	37	g
Natriumsulfat	15	g
Phenidon Z	3	g
Hydrochinon	15	g
Kaliummetab-	11	g
orat		
Borsäure	7,7	g
Ascorbinsäure	12	g
Kaliumbromid	2	g
Benztriazol	0,9	g
Aethylcellul-	57	g
solve		
Wasser bis	1000	ml

45

50

55

60

ein direktpositives Bild guter Empfindlichkeit, wobei an Stellen der Maximaldichte 96,5 % des Silberhalogenids und an Stellen der Minimaldichte 8,5 % des Silberhalogenids entwickelt sind.

Beispiel 2: Einfluss der Hüllendicke

Auf eine Kernemulsion mit jodidbeschichteter Oberfläche, wie sie in Beispiel 1 beschrieben ist, werden pro Mol Silberhalogenid

65

- a) 2 Mol
b) 1 Mol
c) 0,5 Mol

Silberbromid mit kubischem Habitus nach der im Beispiel 1 angegebenen Vorschrift aufgefällt.

- 5 Die drei Emulsionen enthalten kubische Kristalle mit Kantenlängen von 0,87, 0,76 und 0,69 μm und Hüllendicken von 0,13, 0,08 bzw. 0,045 μm . Sie werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, bei 65°C, pH = 6,3 und pAg = 6,5 mit 2,5 μMol HAuCl_4 pro Mol Silberhalogenid chemisch sensibilisiert und anschliessend oberflächlich mit 2,8 Mol% Jodid beschichtet.

- 10 Nach dem Vergiessen der drei Emulsionen auf einen Schichtträger, Belichtung und Verarbeitung wie in Beispiel 1, ergeben sich die in Tabelle 1 angegebenen sensitometrischen Eigenschaften.

Tabelle 1

		D-max	D-min	rel. log. E
15	Emulsion A	96,2	1,5	4,8
	Emulsion B	94,6	2,0	4,5
	Emulsion C	97,1	19,0	4,2

- 20 Mit abnehmender Hüllendicke nimmt die Empfindlichkeit ab und die Minimaldichte zu. Durch spektrale Sensibilisierung kann aber die Minimaldichte reduziert werden (Beispiel 4).

Beispiel 3: Direktpositivemulsion mit kubooktaedrischem Habitus

- 25 Zu 1000 g der kubooktaedrischen Kernemulsion des Beispiels 1 werden bei 40°C 4 g NH_4NO_3 , gelöst in 50 ml H_2O , und 13 ml 1 m NaOH zugegeben.

Nach 5 Minuten gibt man 100 ml einer 0,1 m KJ-Lösung zu und nach weiteren 5 Minuten wird der Halogenidüberschuss durch 10 ml 1,0 m AgNO_3 -Lösung ausgeglichen.

- 30 Die Temperatur wird auf 55°C erhöht und der pAg = 9,0 eingestellt. Man lässt dann je 750 ml einer 2 m AgNO_3 -Lösung und einer 2 m KBr-Lösung, die zusätzlich 6 g NH_4NO_3 und 19,5 ml 1 m NaOH enthält, nach dem kontrollierten Doppelstrahlverfahren zulaufen.

Es wird anschliessend geflockt, gewaschen und auf 5 % Gelatine und 1 Mol Silberhalogenid/kg Emulsion redispergiert. Das Resultat ist eine monodisperse kubooktaedrische Kern-Hülle-Emulsion einer kubenäquivalenten Kristallkantenlänge von 0,818 μm und einer Grössenverteilung von $\delta = \pm 2,8 \%$.

- 35 Die Oberflächenreifung erfolgt mit 2,5 μMol HAuCl_4 pro Mol AgBr bei einer Temperatur von 65°C, bei pH = 6,3, pAg = 6,5. Bereits diese Reifung führt zu einem Direktpositiv, aber die zusätzliche Oberflächenbehandlung mit KJ wie in Beispiel 1 beschrieben erhöht die Direktpositivempfindlichkeit um einen Faktor 2.

Man erhält die folgenden sensitometrischen Eigenschaften:

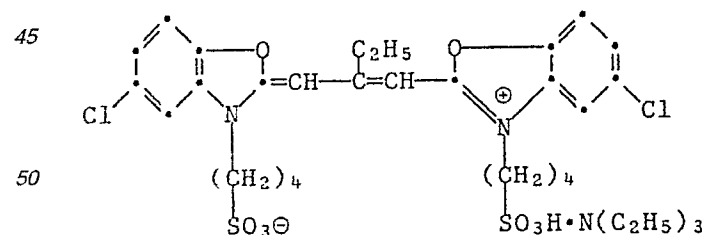
Empfindlichkeit: 4,6 rel. log. E

D-max: 96 %

- 40 D-min: 3 %

Beispiel 4: Spektralsensibilisierung der Direktpositivemulsionen

Die Emulsionen des Beispiels 2 werden pro 1 g Ag mit 4,8 mg des Grünsensibilisators der Formel



- 55 spektral sensibilisiert. Die Emulsionen werden mit 1,2 Ag/m² auf einen Polyesterträger vergossen und wie üblich durch einen Stufenkeil mit grünem Licht belichtet, wie in Beispiel 1 entwickelt und sensitometrisch ausgemessen. Tabelle 2 zeigt die Grünempfindlichkeiten E(grün), sowie D-max und D-min für diese drei Emulsionen (D-max und D-min in Prozent des entwickelbaren Silbers).

60

65

Tabelle 2

	D-max	D-min	rel. log. E (grün)
Emulsion A	94,2	0,2	5,2
Emulsion B	93,0	0,0	4,9
Emulsion C	94,8	1,7	4,4

5

10

Beispiel 5: Vergleichsbeispiel mit kubischer bzw. oktaedrischer Silberbromidkernemulsion

Es werden zwei Silberbromidemulsionen hergestellt:

D) mit kubischen Kristallen mit einer Kantenlänge von 0,6 μm

E) mit oktaedrischen Kristallen, volumengleich mit den kubischen Kristallen.

Bei beiden Emulsionen wird wie in Beispiel 1 beschrieben zunächst eine Jodidbeschichtung der Oberfläche vorgenommen und dann eine Silberbromidhülle aufgefällt. Werden die Emulsionen gemäss Beispiel 1 verarbeitet, so erhält man ein Negativbild. Auch nach chemischer Oberflächensensibilisierung und Jodidbeschichtung entsteht kein Direktpositivbild, sondern nur ein Negativbild mit hohem Schleier.

15

Beispiel 6: Variation der Begrenzungsfläche der Kernemulsion

20

Das Grössenverhältnis von (111)- zu (100)-Begrenzungsflächen der Kernemulsion kann in einfacher Weise dadurch verändert werden, dass der Zeitpunkt, an dem der pAg-Wert von 6,5 auf 9,0 erhöht wird, variiert wird.

Auf diese Weise wurden analog Beispiel 1 zwei Kernemulsionen F und G mit unterschiedlichem Verhältnis von (111)- zu (100)-Flächen hergestellt. Aus Tabelle 3 sind die Flächenverhältnisse ersichtlich. Die Grösse r gibt an, wieviel Prozente der Kernemulsion zum Zeitpunkt der pAg-Änderung von 6,5 auf 9,0 bereits ausgefällt wurden.

25

Tabelle 3

Emulsion	(100)-Fläche %	(111)-Fläche %	r	D-max	D-min	rel. log. E
F	90	10	73	89,5	2,4	4,79
G	30	70	40	89,0	4,6	4,52

30

35

Die beiden Kernemulsionen F und G werden entsprechend der Schritte 2 bis 4 in Beispiel 1 behandelt. Die sensitometrischen Eigenschaften der daraus resultierenden Direktpositivemulsionen sind in den Kolonnen 5 bis 7 der Tabelle 3 zusammengestellt. Dies zeigt, dass das (100) : (111)-Flächenverhältnis in weiten Grenzen variiert werden kann.

40

Patentansprüche

1. Photographische Innenbildemulsionen, die Silberhalogenidkristalle mit geschichtetem Aufbau enthalten und ein latentes Innenbild liefern können, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidkerne eine kubooktaedrische Form besitzen, wobei die Kubooktaeder mit Silberjodid oder Silberbromojodid beschichtet und von einer Hülle aus Silberbromid mit kubischen und/oder oktaedrischen Begrenzungsflächen umgeben sind.

45

2. Photographische Innenbildemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kubischen Begrenzungsflächen der Silberhalogenidkerne 15 bis 95 % der Gesamtoberfläche der Silberhalogenidkerne ausmachen.

50

3. Photographische Innenbildemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Variationskoeffizient der Kristallgrösse der Silberhalogenidkerne kleiner als 20 % ist.

4. Photographische Innenbildemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Hülle mindestens 0,04 μm beträgt.

55

5. Photographische Innenbildemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Beschichtung der Silberhalogenidkerne benötigte Menge an Jodid 0,5 bis 10 Mol % der Kernemulsion beträgt.

6. Photographische Innenbildemulsionen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die zur Beschichtung der Silberhalogenidkerne benötigte Menge an Jodid 1 bis 5 Mol % der Kernemulsion beträgt.

60

7. Verfahren zur Herstellung von Direktpositivemulsionen, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberbromidhülle der Silberhalogenidkristalle der Innenbildemulsionen nach Anspruch 1 mit Silberjodid oder Silberbromojodid beschichtet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberbromidhülle vor der

65

Beschichtung einer Gold- oder Goldschwefelsensibilisierung unterzogen wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Direktpositivemulsionen, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberbromidhülle der Silberhalogenidkristalle der Innenbildemulsionen nach Anspruch 1 einer Gold- oder Goldschwefelsensibilisierung unterzogen wird.

10. Photographische Direktpositivemulsionen, die Silberhalogenidkristalle mit geschichtetem Aufbau enthalten und ein latentes Innenbild liefern können, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidkerne eine kubooktaedrische Form besitzen, wobei die Kubooktaeder mit Silberjodid oder Silberbromojodid beschichtet und von einer Hülle aus Silberbromid mit kubischen und/oder oktaedrischen Begrenzungsflächen umgeben sind, und die Hülle ebenfalls mit Silberjodid oder Silberbromojodid beschichtet ist.

11. Photographische Direktpositivemulsionen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Hülle gold- oder goldschwefelsensibilisiert ist.

12. Photographische Direktpositivemulsionen, die Silberhalogenidkristalle mit geschichtetem Aufbau enthalten und ein latentes Innenbild liefern können, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidkerne eine kubooktaedrische Form besitzen, wobei die Kubooktaeder mit Silberjodid oder Silberbromojodid beschichtet und von einer gold- oder goldschwefelsensibilisierten Hülle aus Silberbromid mit kubischen und/oder oktaedrischen Begrenzungsfläche umgeben sind.

13. Photographische Materialien sowie photographische Elemente und Filmeinheiten für die chromogene Entwicklung, Farbdiffusionstransferprozess und das Silberfarbbleichverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass sie in mindestens einer Schicht eine Direktpositivemulsion gemäss Anspruch 10 oder 12 enthalten.

14. Verfahren zur Herstellung von Direktpositivbildern, dadurch gekennzeichnet, dass photographisches Material, das in mindestens einer Schicht eine Direktpositivemulsion gemäss Anspruch 10 enthält, belichtet, in einem Oberflächenentwickler entwickelt, fixiert, gewässert und getrocknet wird.

15. Verfahren zur Herstellung von Direktpositivbildern, dadurch gekennzeichnet, dass photographisches Material, das in mindestens einer Schicht eine Direktpositivemulsion gemäss Anspruch 12, enthält, belichtet, die Entwicklung in einem Oberflächenentwickler entweder in Gegenwart eines Schleiermittels oder bei gleichzeitiger homogener Blitzbelichtung vorgenommen, fixiert, gewässert und getrocknet wird.

Fig. 1

