

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89113416.5**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **G03C 1/07**

22 Anmeldetag: **21.07.89**

30 Priorität: **03.08.88 DE 3826374**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**04.04.90 Patentblatt 90/14**

64 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI NL**

71 Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

**D-5090 Leverkusen 1(DE)**

72 Erfinder: **Bahn Müller, Wilfried, Dr.**  
**Pfaffenriedstrasse 14a**

**D-8192 Geretsried/Gelting(DE)**

Erfinder: **Finkener, Jutta, Dipl.-Ing.**  
**Ickstattstrasse 5**

**D-8000 München 5(DE)**

Erfinder: **Himmelreich, Dieter, Dr.**

**Gottfried-Böhm-Ring 49**

**D-8000 München 70(DE)**

Erfinder: **Reiber, Wolfgang, Dipl.-Ing.**

**Tulpenstrasse 36**

**D-8035 Gauting(DE)**

Erfinder: **Schwarz, Heinz, Dipl.-Ing.**

**Sankt-Catejan-Strasse 9**

**D-8000 München 80(DE)**

54 **Fotografisches, bei Tageslicht verarbeitbares Aufzeichnungsmaterial mit Halbtongradation.**

57 Als Schwarzweiß-Halbtton-Tageslichtfilm eignet sich ein fotografisches Material, dessen Silberhalogenid zu mindestens 75 mol-% aus Silberchlorid besteht und in Gegenwart einer 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol-Verbindung hergestellt worden ist.

**EP 0 361 004 A1**

### Fotografisches, bei Tageslicht verarbeitbares Aufzeichnungsmaterial mit Halbtongradation

Die Erfindung betrifft ein fotografisches, bei Tageslicht verarbeitbares Aufzeichnungsmaterial (Tageslichtfilm), das zur Wiedergabe von Halbtönen geeignet ist. Unter einem Tageslichtfilm wird ein Film verstanden, der bei Tageslicht oder tageslichtähnlichen Bedingungen gehandhabt, insbesondere bildmäßig belichtet und entwickelt werden kann. Ein solcher Film weist also eine vergleichsweise sehr geringe

5 Empfindlichkeit auf.

Es ist bekannt, daß beim Übergang von hochempfindlichen Silberhalogenidemulsionen zu niedriger empfindlichen die bei der Entwicklung erzeugte Gradationskurve immer steiler wird, bis eine gewisse Grenzgradation erreicht wird, die dann ohne zusätzliche Maßnahmen nicht mehr überschritten wird. Diese Gradation ist aber so steil, daß praktisch nur noch Schwarzweiß-Wiedergaben möglich sind, also keine

10 Grautöne mehr wiedergegeben werden.

Filme dieser Art werden schon lange vor allem in der grafischen Industrie verwendet. In den letzten Jahren ist es nun gelungen, die Filme so unempfindlich zu machen, daß sie auch bei gewöhnlichem Tageslicht oder bei Leuchtstoffröhrenbeleuchtung ohne Dunkelkammer gehandhabt werden können. Allerdings haben, wie schon erwähnt, alle auf dem Markt befindlichen Materialien dieser Art eine so steile

15 Gradation, daß Grautöne nicht wiedergegeben werden können. Es besteht aber der Bedarf an einem bei tageslichtähnlichen Bedingungen verarbeitbaren Aufzeichnungsmaterial, dessen Gradation so flach ist, daß Grautöne wiedergegeben werden können. Vor allem zur Herstellung von verlaufenden Masken wäre dies ein außerordentlicher Vorteil.

Wenn der mit Tageslichtsystemen arbeitende Reprofotograf heute eine solche verlaufende Maske

20 herstellen will, dann muß er, weil hierfür nur empfindlichere Filme zur Verfügung stehen, die nicht tageslichtsicher sind, die Maske in einer Dunkelkammer auf einem der handelsüblichen klassischen Halbtonfilme belichten und in einer dort befindlichen weiteren Entwicklungsmaschine entwickeln, also sein gesamtes Arbeitsfeld verlassen. Dies bedeutet einen erheblichen zusätzlichen Aufwand an Zeit und Kosten (Material und Investitionen). Ein Verfahren, das sowohl Dunkelkammer als auch eine gesonderte Entwick-

25 lungsmaschine vermeidet, hätte große Vorteile.

Es ist bekannt und Stand der Technik, das Kornwachstum bei der Herstellung von Silberhalogenidemulsionen da durch zu hemmen, daß man die Fällung des Silberhalogenids in Gegenwart von Verbindungen durchführt, die stark am Silberhalogenid adsorbiert werden. In der Literatur sind hierzu verschiedene Stabilisatoren beschrieben, insbesondere Aminosäuren oder andere Stickstoff und/oder Schwefel enthaltende organische Verbindungen. Eine der für solche Zwecke häufig eingesetzten Verbindungen ist Phenylmercaptotetrazol, vergl. GB 1 204 623. Normalerweise werden solche Versuche nur mit Silberhalogenidemulsionen durchgeführt, die hauptsächlich aus Silberbromid mit gegebenenfalls geringen Anteilen Silberchlorid und/oder Silberiodid bestehen, denn der große Vorteil des Silberchlorids, die schnelle Entwickelbarkeit, kommt bei derart feinkörnigen Emulsionen nicht mehr wesentlich zum Tragen.

30

Versucht man nun bei silberchloridreichen Emulsionen das Kornwachstum mit einem Stabilisator vom Typ des Phenylmercaptotetrazols zu hemmen, so stellt man überraschend fest, daß die Gradation der erhaltenen Emulsionen sehr viel flacher ist als erwartet, je nach Menge des verwendeten Wachstumshemmers einstellbar. Dies geschieht, ohne daß die Korngrößenverteilung der Emulsion sich auffällig verbreitert. Das ist ein völlig überraschender und unerwarteter Effekt. Üblicherweise wird eine flache Gradation durch

40 eine sehr breite Korngrößenverteilung des Silberhalogenids erzeugt, was einer breiten Empfindlichkeitsverteilung der Körner entspricht.

Gegenstand der Erfindung ist ein fotografisches, bei Tageslicht verarbeitbares Aufzeichnungsmaterial, insbesondere ein Tageslichtfilm mit mindestens einer auf einen Schichtträger aufgetragenen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid zu mindestens 75 mol-%, vorzugsweise zu mindestens 95 mol-%, aus Silberchlorid besteht und in Gegenwart eines 1-Phenyl-5-mercaptotetrazols hergestellt worden ist.

45

Die verwendete 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol-Verbindung kann 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol selbst sein, sie kann aber auch am Phenylring substituiert sein, z. B. mit Amino, Acylamino oder mit löslichmachenden funktionellen Gruppen wie Hydroxyl oder Carboxyl. Die 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol-Verbindung kann aber

50 auch in einer Form vorliegen, bei der die Mercaptogruppe blockiert ist und gegebenenfalls erst unter den Fällungsbedingungen freigesetzt wird; 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol-Verbindungen mit blockierter Mercaptogruppe sind beispielsweise in DE-A-21 61 044 und DE-A-21 61 045 beschrieben.

Die 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol-Verbindung wird vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 50 mmol verwendet, bezogen auf 1 mol des bei der Fällung des Silberhalogenids insgesamt einzusetzenden Silbernitrats.

Die 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol-Verbindung wird im allgemeinen bei der Fällung in gelöster Form zusammen mit einem Emulsionsbindemittel, insbesondere Gelatine, vorgelegt, und die Fällungsreaktionspartner - Silbernitratlösung einerseits und Halogenidlösung andererseits - werden im allgemeinen nach dem üblichen Doppelinlauf-Verfahren (double jet) zugefügt. Die Zusammensetzung der Halogenidlösung entspricht im wesentlichen dem Halogenidverhältnis der gewünschten Emulsion. Demnach besteht das Halogenid der Halogenidlösung hauptsächlich, d. h. zu mehr als 75 mol-%, bevorzugt zu mehr als 95 mol-%, aus Chlorid; der Rest besteht aus Bromid und/oder Iodid, wobei der Iodidanteil im allgemeinen nicht größer als 10 mol-% ist. Das Iodid kann aber auch ganz oder teilweise nach Abschluß der eigentlichen Fällung zugefügt werden. Bromid und Iodid können aber auch vollständig fehlen, wenn eine reine Silberchloridemulsion hergestellt werden soll.

Die erfindungsgemäßen Silberchloridemulsionen haben normalerweise eine durchschnittliche Korngröße von weniger als 0,1  $\mu\text{m}$ . Es kann sich dabei um homodisperse oder heterodisperse Emulsionen handeln, beispielsweise um eine Emulsion, in der 90 % aller Körner eine Korngröße haben, die um 0,04  $\mu\text{m}$  oder weniger von der durchschnittlichen Korngröße nach oben oder unten abweicht.

Die Aufarbeitung der Emulsionen kann in der üblichen Weise erfolgen, z. B. durch Flocken, Auswaschen und Redispersieren. Die Emulsionen werden nicht chemisch gereift, sie können aber noch mit den üblichen Zusätzen versehen werden. Das sind insbesondere weitere Stabilisatoren, wie Quecksilbersalze, Triazaindolizine, Netzmittel und Härtungsmittel. Man kann sogar, ohne daß sich die Tageslichtsicherheit wesentlich ändert, spektrale Sensibilisatoren zusetzen. Vorteilhaft ist auch der Zusatz von Elektronenfängern wie Pinakrytolgelb und ähnlichen als Desensibilisatoren, um die Tageslichtempfindlichkeit noch weiter zu drücken.

Auch die Zugabe von Edelmetallverbindungen wie beispielsweise Hexahalogenokomplexe des Rhodiums, Iridiums oder Osmiums ist möglich und gegebenenfalls sinnvoll.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Silberhalogenidemulsion beispielsweise pro mol Silber 10 - 200 mg Pinakrytolgelb und/oder 1 - 100 mg Natriumhexachlororhodiatrium.

Die erfindungsgemäße Emulsion kann als einzelne Schicht vergossen werden oder aber auch auf zwei oder mehrere Schichten verteilt werden, die direkt aufeinander gegossen werden oder durch Trennschichten getrennt sein können. Um besondere Formen der Schwärzungskurven zu erzielen, kann man auch einen mehrschichtigen Film herstellen, bei dem eine oder mehrere Schichten aus einer kontrastreichen Emulsion sowie ein oder mehrere Schichten aus der beschriebenen Halbtontageslichtemulsion bestehen. Es ist sogar zur Erzielung besonderer Effekte denkbar, die erfindungsgemäße Halbtontageslichtemulsionen mit klassischen Emulsionen zu kombinieren. Über der Schicht mit der erfindungsgemäßen Emulsion befindet sich üblicherweise eine Schutzschicht, zwischen ihr und der Substratschicht des Schichtträgers kann sich eine weitere nichtsilberhaltige Schicht befinden. Auch eine Kombination von einer normalen steil arbeitenden Silberhalogenidemulsionsschicht mit einer Schicht der erfindungsgemäßen Emulsion, gegebenenfalls mit gleicher oder verschiedener Spektralsensibilisierung, ist möglich. Alle Schichten können sogenannte Schirmfarbstoffe enthalten, die fotografisch nicht aktiv sind, sondern nur Licht absorbieren und somit zur Schärfe beitragen.

Die Emulsionen können auf transparente Unterlagen gegossen werden, z.B. auf einen transparenten Film oder auf Glasplatten, es ist auch die Verwendung von opaken Unterlagen möglich, z.B. von Schichtträgern aus Papier, das gegebenenfalls ein- oder beidseitig durch Beschichtung hydrophobiert sein kann.

Zur Vereinfachung der Entwicklung können Entwicklersubstanzen in der Emulsionsschicht enthalten sein. Es ist aber auch möglich, die Entwicklersubstanzen in separate Schichten über, unter oder zwischen der/den Emulsionsschicht/en einzulagern.

Der erfindungsgemäße Tageslichtfilm eignet sich hervorragend zur Herstellung von schwarzweißen Halbtontwiedergaben, insbesondere zur Herstellung von verlaufenden Masken, die in der Reprofotografie gelegentlich kombiniert mit Farbauszugswiedergaben verwendet werden. Aufgrund seiner Eigenschaft, bei Tageslicht oder tageslichtähnlichen Bedingungen, z. B. bei Leuchtstoffröhrenlicht, verarbeitet werden zu können, stellt er eine wertvolle Bereicherung für die Reprofotografie dar, weil sich eine zusätzliche Dunkelkammereinrichtung erübrigt.

#### Beispiel 1

55

Emulsionsrezept

A: 3500 ml Wasser 25 ° C  
1225 g AgNO<sub>3</sub>

B: 3000 ml Wasser 25 ° C

172 g KBr

5 375 g NaCl

C: 5600 ml Wasser 40 ° C

172 g Inertgelatine

Phenylmercaptotetrazol (wie in Tabelle 1 angegeben) gelöst in 350 ml Methanol

10 Beide Lösungen A und B werden im üblichen double jet - Verfahren in 120 s ohne pAg-Steuerung in die vorgelegte Lösung C gegeben. Nach Beendigung des Doppeleinlaufes wird eine Lösung von 12 g KI in 100 ml Wasser zugefügt, dann wird 4 min weiter gerührt und anschließend mit Polystyrolsulfonsäure in der üblichen Weise geflockt und ausgewaschen.

Die Emulsionen werden nicht chemisch gereift. Vor dem Beguß wird, berechnet auf 45 g AgNO<sub>3</sub>, zugefügt:

15 32 mg Pinakryptolgelb (gelöst in Wasser)

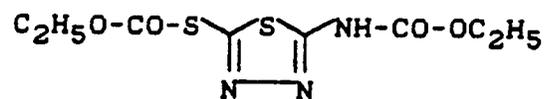
0,68 mg Natriumhexachlororhodiad-III

32 mg Verbindung der Formel I

3200 mg Verbindung der Formel II

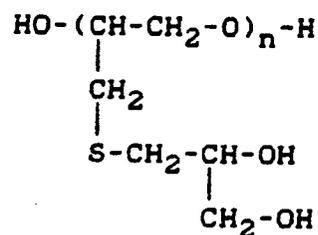
Netzmittelzugabe erfolgt entsprechend dem Gießsystem.

20



I

25



II

30

35

n = 21

40 Von der Emulsion wird eine Beschichtung hergestellt mit einem Auftrag entsprechend 3,0 g Silbernitrat pro m<sup>2</sup>. Über die Emulsionsschicht wird eine Schutzschicht gezogen, bestehend aus einer 3,2 %igen wäßrigen Gelatinelösung, die Netzmittel entsprechend dem Gießsystem und als Härtungsmittel 0,2 % Formaldehyd enthält.

Die Dicke der Schutzschicht beträgt nach der Trocknung ca. 1 µm.

45 Nach dem Beguß wird das Material gelagert, bis die Härtung auf einen konstanten Wert angestiegen ist. Zur Prüfung wird das Material an einem der handelsüblichen Tageslichtkopiergeräte hinter einem Stufenkeil belichtet. Entwickelt wird bei 27 ° C unterschiedlich lang in einem Phenidon-Hydrochinonentwickler der folgenden Zusammensetzung:

2 g Trilon B

70 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

200 g K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>

30 g KBr

50

16 g KOH

60 g Hydrochinon

1,45 g Phenidon

90 mg 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol

55

auffüllen mit Wasser auf 1000 ml (Konzentrat); zum Gebrauch wird 1 Volumenteil des Konzentrates mit 2 Volumenteilen Wasser verdünnt.

Tabelle 1

Menge Phenylmercaptotetrazol [g]	Gradation gemessen zwischen den Dichten 0,3 und 1,7 nach Entwicklungsdauer		
	164 s	82 s	32 s
0	2,98	2,77	2,69
6,5	1,57	1,45	1,27
13,0	1,45	1,25	1,06
26,0	0,78	0,76	0,74

Beispiel 2

Nach den Angaben von Beispiel 1 wird eine Emulsion hergestellt, wobei jedoch statt 172 g KBr nur 17,2 g KBr und statt 375 g NaCl 451 g NaCl verwendet werden.

Tabelle 2

Menge Phenylmercaptotetrazol [g]	Gradation gemessen zwischen den Dichten 0,3 und 1,7 nach Entwicklungsdauer		
	164 s	82 s	32 s
0	3,14	3,01	3,20
26,0	1,03	0,99	0,98

**Ansprüche**

1. Fotografisches bei Tageslicht verarbeitbares Aufzeichnungsmaterial mit mindestens einer auf einen Schichtträger aufgetragenen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Silberhalogenid zu mindestens 75 mol-% aus Silberchlorid besteht und in Gegenwart eines 1-Phenyl-5-mercaptotetrazols hergestellt worden ist.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion nicht chemisch gereift ist.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion 0-25 mol-% Silberbromid und/oder 0-10 mol-% Silberiodid enthält.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion in Gegenwart von 0,5-50 mmol eines 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazols bezogen auf ein mol des bei der Fällung insgesamt einzusetzenden Silbernitrats, hergestellt worden ist.
5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion pro mol Silber 10-200 mg Pinakrytolgelb enthält.
6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion pro mol Silber 1-100 mg Natriumhexachlororhodiatrium enthält.
7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion pro mol Silberhalogenid 10-250 mg eines Spektralsensibilisators enthält.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X,Y	EP-A-0 256 781 (KONISHIROKU) * Ansprüche, Seite 6, Verbindung (S-6); Seite 18, Zeile 17 - Seite 19, Zeile 39; Seite 21, Zeile 38 * ---	1-7	G 03 C 1/07
Y	DE-A-3 403 825 (MITSUBISHI) * Seite 15, Zeile 5, Verbindung (D-2); Seite 16, Zeilen 7-27; Seite 34, Verbindung (A); Seite 37, Zeile 19 - Seite 38, Zeile 7 * ---	5-7	
A	EP-A-0 255 721 (FUJI) * Ansprüche * ---	1-4	
A	PHOTOGRAPHISCHE KORRESPONDENZ, Band 98, 1962, Seiten 59-60, Verlag Dr. Othmar Helwich, Darmstadt, Wien, DE; K. POKORNY: "Über den Rhodiumeffekt und andere Probleme moderner Emulsionstechnik" * Insgesamt * ---	6	
A	J.M. EDER et al.: "Sensibilisierung und Desensibilisierung", 3. Auflage, Band 3, Teil 3 des "Ausführliches Handbuch der Photographie", 1932, Verlag W. Knapp, Halle, Saale, DE * Kapitel 2, Teil 2: "Pinakryptolgelb." * ---	5	RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int. Cl.5)  G 03 C
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 6, Nr. 229 (P-155)[1107], 16. November 1982; & JP-A-57 132 137 (KONISHIROKU SHASHIN KOGYO K.K.) 16-08-1982 -----	1-7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 06-10-1989	Prüfer BUSCHA A.J.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer  anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : mündliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder  nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument  .....  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes  Dokument</p>			