

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 517 053 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92108735.9**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 1/09**

(22) Anmeldetag: **23.05.92**

(30) Priorität: **06.06.91 DE 4118542**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.12.92 Patentblatt 92/50

W-5090 Leverkusen 1(DE)

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

(72) Erfinder: **Pätzold, Walter, Dr.**
Heymannstrasse 56
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Mücke, Bruno, Dr.**
Alte Wipperfürther Strasse 105
W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

(54) **Fotografische Silberhalogenid emulsion.**

(57) Durch die Zugabe eines Diindolyl-disulfides während der Emulsionsherstellung erhält man eine schnell entwickelnde und hochempfindliche Silberhalogenidemulsion, die sich durch eine steile Gradation, einen geringen Schleieranstieg während der Lagerung, eine verbesserte Schwellengradation und eine geringe Empfindlichkeit gegenüber unterschwelliger Vorbelichtung auszeichnet.

EP 0 517 053 A1

Die Erfindung betrifft eine fotografische Silberhalogenidemulsion, die sich durch hohe Maximaldichte, steile Gradation, große Empfindlichkeit und schnelle Entwickelbarkeit auszeichnet.

Es ist bekannt, daß eine hohe Maximaldichte sowie eine schnelle Entwickelbarkeit eines fotografischen Materials durch die Verwendung einer feinkörnigen Silberhalogenidemulsion erreicht werden kann.

Durch Dotierung mit Rh^{3+} - und/oder Ir^{4+} -Ionen erhält man ein Material mit steiler Gradation (DE-OS 2 226 877).

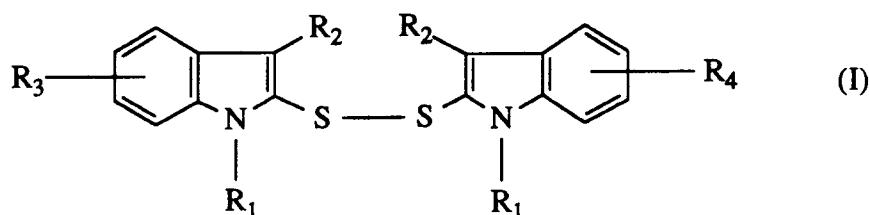
Um Silberhalogenidemulsionen der vorstehend genannten Art mit großer Empfindlichkeit herzustellen, ist es erforderlich, die chemische Reifung mit einer Kombination aus Gold- und Schwefelverbindungen durchzuführen (Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie; 4. Aufl., Bd. 18, S. 424).

Bei diesen Emulsionen kann als unerwünschter Nebeneffekt eine flache Schwellengradation auftreten, die zu einer Gradationsverflachung und einem Schleieranstieg führen kann. Weiterhin wird durch die notwendige starke Ausreifung ein weiterer Schleieranstieg, vor allem nach Lagerung bei normaler oder erhöhter Temperatur, beobachtet.

Aufgabe der Erfindung war es, die beschriebenen Nachteile zu vermeiden, also eine schnell entwickelnde und hochempfindliche Silberhalogenidemulsion herzustellen, die sich durch eine steile Gradation bei gleichzeitigem geringen Schleieranstieg des Materials während der Lagerung auszeichnet. Ein weiteres Ziel war es, eine Verbesserung der Schwellengradation und eine Erniedrigung der Empfindlichkeit gegenüber unterschwelliger Vorbelichtung, z.B. Dunkelkammerlicht, zu erreichen.

Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß man vor dem Beginn der chemischen Reifung der Silberhalogenidemulsion ein Diindolyl-disulfid zusetzt.

Gegenstand der Erfindung ist somit eine fotografische Silberhalogenidemulsion, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion 10^{-7} bis 10^{-3} Mol/Mol Silber einer Verbindung der Formel (I)



worin

R_1 H oder Alkyl,
 R_2 Alkyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl,
 R_3, R_4 H, Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Nitro bedeuten,
 enthält.

Die erfindungsgemäße Silberhalogenidemulsion wird vorzugsweise mit 10^{-9} bis 10^{-4} Mol/Mol Ag Rh^{3+} - und/oder Ir^{4+} -Ionen dotiert.

Die Emulsion wird bevorzugt mit Gold- und Schwefelverbindungen gereift, insbesondere in einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ Mol Goldverbindung/Mol Ag und 10^{-6} bis 10^{-4} Mol Schwefelverbindung/Mol Ag.

Als Silberhalogenide kommen AgCl, AgBr, AgBrCl, AgBrI und AgBrClI in Betracht.

Die erfindungsgemäße Silberhalogenidemulsion hat bevorzugt eine Zusammensetzung von $\text{AgCl}_{0.15}\text{Br}_{0.85}$ bis $\text{AgCl}_{0.999}\text{Br}_{0.001}$. Besonders deutliche Effekte werden bei sogenannten Chloridemulsionen erzielt, d.h. Silberchloridbromidemulsionen mit Chloridanteilen über 80, vorzugsweise über 95 Mol-%.

Die der Erfindung entsprechende Silberhalogenidemulsion kann für fotografische Materialien, insbesondere für Colornegativpapier und Schwarz-Weiß-Negativpapier verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein fotografisches Material mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion der Silberhalogenidemulsionsschicht eine Verbindung der Formel (I) in einer Menge 10^{-7} bis 10^{-3} Mol/Mol Ag enthält.

Das erfindungsgemäße fotografische Material kann farbfotografisches Material, z.B. ein Colornegativfilm, ein Colornegativpapier, ein Colorumkehrfilm oder ein Colorumkehrpapier oder ein Schwarz-Weiß-Material sein, z.B. ein Schwarz-Weiß-Film oder ein Schwarz-Weiß-Papier.

Geeignete Verbindungen zur Dotierung der erfindungsgemäßen Silberhalogenidemulsion sind z.B. Na_3RhCl_6 und Na_2IrCl_6 . Weitere geeignete Verbindungen sind in den Europäischen Patentschriften 336

425, 336 426 und 336 427 beschrieben.

Geeignete Goldreifmittel sind z.B. $H(AuCl_4) + KSCN$, $Na_3[Au(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$ und Goldrhodanin. Weitere Goldreifmittel sind aus den Deutschen Patentschriften 854 883 und 848 910 bekannt.

Geeignete Verbindungen für die Schwefelreifung sind z.B. Thiosulfate und Thioharnstoffe wie N,N-Dimethylthioharnstoff und N-Allylthioharnstoff sowie Thioacetamid.

Die erfindungsgemäßen Diindolyl-disulfide und deren Herstellung sind in Chem. Pharm. Bull. 21 (1973), 2739 beschrieben. Die Diindolyl-disulfide können während der Emulsionsherstellung zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen Verbindungen zu einem beliebigen Zeitpunkt nach dem Ende der Kristallerzeugung und vor dem Ende der chemischen Reifung zugegeben. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Zugabe direkt vor dem Beginn der chemischen Reifung.

Bei dem 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 kleiner als 8:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Die Schichten können aber auch tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 8:1 ist.

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 mittlere Korngröße der Emulsion liegt vorzugsweise zwischen $0,2 \mu m$ und $2,0 \mu m$, die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. 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 Silberhalogenidkomplexierungsmittelwachsen. 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.

Während der Fällung und/oder der physikalischen Reifung der Silberhalogenidkörner können auch Salze oder Komplexe von Metallen, wie Cd, Zn, Pb, Tl, Bi, Fe vorhanden sein.

Ferner kann die Fällung auch in Gegenwart von Sensibilisierungsfarbstoffen erfolgen. Komplexierungsmittel und/oder Farbstoffe lassen sich zu jedem beliebigen Zeitpunkt unwirksam machen, z.B. durch Änderung des pH-Wertes oder durch eine oxidative Behandlung.

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

Nach abgeschlossener Kristallbildung oder auch schon zu einem früheren Zeitpunkt werden die löslichen Salze aus der Emulsion entfernt, z.B. durch Nudeln und Waschen, durch Flocken und Waschen, durch Ultrafiltration oder durch Ionenaustauscher.

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

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzolsulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, (subst.) Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiazole, 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 fotografischen Emulsionen können unter Verwendung von Methinfarbstoffen oder anderen Farbstoffen spektral sensibilisiert werden. Besonders geeignete Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe und komplexe Merocyaninfarbstoffe.

Auf Sensibilisatoren kann verzichtet werden, wenn für einen bestimmten Spektralbereich die Eigenempfindlichkeit des Silberhalogenids ausreichend ist, beispielsweise die Blauempfindlichkeit von Silberbromid.

Geeignete Träger zur Herstellung farbfotografischer Materialien sind z.B. Filme und Folien von halbsynthetischen und synthetischen Polymeren, wie Cellulosenitrat, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyethylenterephthalat und Polycarbonat und mit einer Barytschicht oder α -Olefinpolymer-schicht(z.B. Polyethylen) laminiertes Papier. Diese Träger können mit Farbstoffen und Pigmenten, beispielsweise Titandioxid, gefärbt sein. Sie können auch zum Zwecke der Abschirmung von Licht schwarz gefärbt sein. Die Oberfläche des Trägers wird im allgemeinen einer Behandlung unterzogen, um die Adhäsion der fotografischen Emulsionsschicht zu verbessern, beispielsweise einer Corona-Entladung mit nachfolgendem Auftrag einer Substratschicht.

Farbfotografische Materialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Emulsionsschicht. Diesen Emulsionsschichten werden nicht diffundierende monomere oder polymere Farbkuppler zugeordnet, die sich in der gleichen Schicht oder in einer dazu benachbarten Schicht befinden können. Gewöhnlich werden den rotempfindlichen Schichten Blaugrünkuppler, den grünempfindlichen Schichten Purpurkuppler und den blauempfindlichen Schichten Gelbkuppler zugeordnet.

Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp; geeignete Beispiele hierfür sind in der Literatur bekannt.

Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler mit einer offenkettigen Katomethylengruppierung, insbesondere Kuppler vom Typ des α -Acylacetamids; geeignete Beispiele hierfür sind α -Benzoylacetanilidkuppler und α -Pivaloylacetanilidkuppler, die ebenfalls aus der Literatur bekannt sind.

5 Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes sind in der Regel Kuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder des Pyrazoloazols; geeignete Beispiele hierfür sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben.

Bei den Farbkupplern kann es sich um 4-Äquivalentkuppler, aber auch um 2-Äquivalentkuppler handeln. Letztere leiten sich von den 4-Äquivalentkupplern dadurch ab, daß sie in der Kupplungsstelle einen
10 Substituenten enthalten, der bei der Kupplung abgespalten wird. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind solche zu rechnen, die farblos sind, als auch solche, die eine intensive Eigenfarbe aufweisen, die bei der Farbkupplung verschwindet bzw. durch die Farbe des erzeugten Bildfarbstoffes ersetzt wird (Maskenkuppler), und die Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farbentwickleroxida-
15 tionenprodukten im wesentlichen farblose Produkte ergeben. Zu den 2-Äquivalentkupplern sind ferner solche Kuppler zu rechnen, die in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Rest enthalten, der bei Reaktion mit Farbentwickleroxida-
20 tionenprodukten in Freiheit gesetzt wird und dabei entweder direkt oder nachdem aus dem primär abgespaltenen Rest eine oder mehrere weitere Gruppen abgespalten worden sind (z.B. DE-A-27 03 145, DE-A-28 55 697, DE-A-31 05 026, DE-A-33 19 428), eine bestimmte erwünschte fotografische Wirksamkeit entfaltet, z.B. als Entwicklungsinhibitor oder -accelerator. Beispiele für solche 2-Äquivalent-
kuppler sind die bekannten DIR-Kuppler wie auch DAR- bzw. FAR-Kuppler.

Da bei den DIR-, DAR- bzw. FAR-Kupplern hauptsächlich die Wirksamkeit des bei der Kupplung freigesetzten Restes erwünscht ist und es weniger auf die farbbildenden Eigenschaften dieser Kuppler ankommt, sind auch solche DIR-, DAR- bzw. FAR-Kuppler geeignet, die bei der Kupplung im wesentlichen farblose Produkte ergeben (DE-A-1 547 640).

25 Der abspaltbare Rest kann auch ein Ballastrest sein, so daß bei der Reaktion mit Farbentwickleroxida-
tionenprodukten Kupplungsprodukte erhalten werden, die diffusionsfähig sind oder zumindest eine schwache bzw. eingeschränkte Beweglichkeit aufweisen (US-A-4 420 556).

Hochmolekulare Farbkuppler sind beispielsweise in DE-C-1 297 417, DE-A-24 07 569, DE-A-31 48 125, DE-A-32 17 200, DE-A-33 20 079, DE-A-33 24 932, DE-A-33 31 743, DE-A-33 40 376, EP-A-27 284, US-A-4
30 080 211 beschrieben. Die hochmolekularen Farbkuppler werden in der Regel durch Polymerisation von ethylenisch ungesättigten monomeren Farbkupplern hergestellt. Sie können aber auch durch Polyaddition oder Polykondensation erhalten werden.

Die Einarbeitung der Kuppler oder anderer Verbindungen in Silberhalogenidemulsionsschichten kann in der Weise erfolgen, daß zunächst von der betreffenden Verbindung eine Lösung, eine Dispersion oder eine
35 Emulsion hergestellt und dann die Gießlösung für die betreffende Schicht zugefügt wird. Die Auswahl des geeigneten Lösungs- oder Dispersionsmittels hängt von der jeweiligen Löslichkeit der Verbindung ab.

Methoden zum Einbringen von in Wasser im wesentlichen unlöslichen Verbindungen durch Mahlverfahren sind beispielsweise in DE-A-2 609 741 und DE-A-2 609 742 beschrieben.

40 Hydrophobe Verbindungen können auch unter Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln, sogenannten Ölbildnern, in die Gießlösung eingebracht werden. Entsprechende Methoden sind beispielsweise in US-A-2 322 027, US-A-2 801 170, US-A-2 801 171 und EP-A-0 043 037 beschrieben.

Anstelle der hochsiedenden Lösungsmittel können Oligomere oder Polymere, sogenannte polymere Ölbildner Verwendung finden.

Die Verbindungen können auch in Form beladener Latices in die Gießlösung eingebracht werden.
45 Verwiesen wird beispielsweise auf DE-A-2 541 230, DE-A-2 541 274, DE-A-2 835 856, EP-A-0 014 921, EP-A-0 069 671, EP-A-0 130 115, US-A-4 291 113.

Die diffusionsfeste Einlagerung anionischer wasserlöslicher Verbindungen (z.B. von Farbstoffen) kann auch mit Hilfe von kationischen Polymeren, sogenannten Beizpolymeren erfolgen.

Geeignete Ölbildner sind z.B. Phthalsäurealkylester, Phosphorsäureester, Citronensäureester, Benzoe-
50 säureester, Alkylamide, Fettsäureester und Trimesinsäureester.

Farbfotografisches Material umfaßt typischerweise mindestens eine rotempfindliche Emulsionsschicht, mindestens eine grünempfindliche Emulsionsschicht und mindestens eine blauempfindliche Emulsionsschicht auf dem Träger. Die Reihenfolge dieser Schichten kann je nach Wunsch variiert werden. Gewöhnlich werden blaugrüne, purpurfarbene und gelbe Farbstoffe bildende Kuppler in die rot-, grün- bzw.
55 blauempfindlichen Emulsionsschichten eingearbeitet. Es können jedoch auch unterschiedliche Kombinationen verwendet werden.

Jede der lichtempfindlichen Schichten kann aus einer einzigen Schicht bestehen oder auch zwei oder mehr Silberhalogenemulsionsteilschichten umfassen (DE-C-1 121 470). Dabei sind rotempfindliche Silberha-

logenidemulsionsschichten dem Schichtträger häufig näher angeordnet als grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten und diese wiederum näher als blauempfindliche, wobei sich im allgemeinen zwischen grünempfindlichen Schichten und blauempfindlichen Schichten eine nicht lichtempfindliche gelbe Filterschicht befindet.

5 Bei geeignet geringer Eigenempfindlichkeit der grün- bzw. rotempfindlichen Schichten kann man unter Verzicht auf die Gelbfilterschicht andere Schichtanordnungen wählen, bei denen auf dem Träger z.B. die blauempfindlichen, dann die rotempfindlichen und schließlich die grünempfindlichen Schichten folgen.

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Ent-
wickleroxidaionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unter-
10 schiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

Liegen mehrere Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung vor, so können sich diese hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, insbesondere was Art und Menge der Silberhalogenidkörnchen betrifft, unterscheiden. Im allgemeinen wird die Teilschicht mit höherer Empfindlichkeit vom Träger entfernter angeordnet sein
15 als die Teilschicht mit geringerer Empfindlichkeit. Teilschichten gleicher spektraler Sensibilisierung können zueinander benachbart oder durch andere Schichten, z.B. durch Schichten anderer spektraler Sensibilisierung, getrennt sein. So können z.B. alle hochempfindlichen und alle niedrigempfindlichen Schichten jeweils zu einem Schichtpaket zusammengefaßt sein (DE-A-1 958 709, DE-A-2 530 645, DE-A-2 622 922).

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger und anderes enthalten.
20

UV-Licht absorbierende Verbindungen sollen einerseits die Bildfarbstoffe vor dem Ausbleichen durch UV-reiches Tageslicht schützen und andererseits als Filterfarbstoffe das UV-Licht im Tageslicht bei der Belichtung absorbieren und so die Farbwiedergabe eines Films verbessern. Üblicherweise werden für die beiden Aufgaben Verbindungen unterschiedlicher Struktur eingesetzt. Beispiele sind arylsubstituierte Benzotriazolverbindungen (US-A-3 533 794), 4-Thiazolidonverbindungen (US-A-3 314 794 und 3 352 681),
25 Benzophenonverbindungen (JP-A-2784/71), Zimtsäureesterverbindungen (US-A-3 705 805 und 3 707 375), Butadienverbindungen (US-A-4 015 229) 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
30 in einer speziellen Schicht fixiert sein.

Für sichtbares Licht geeignete Filterfarbstoffe umfassen Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrolfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe und Azofarbstoffe. Von diesen Farbstoffen werden Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe besonders vorteilhaft verwendet.

Geeignete Weißtöner sind z.B. in Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17 643, Kapitel V beschrieben.
35

Bestimmte Bindemittelschichten, insbesondere die vom Träger am weitesten entfernte Schicht, aber auch gelegentlich Zwischenschichten, insbesondere, wenn sie während der Herstellung die vom Träger am weitesten entfernte Schicht darstellen, können fotografisch inerte Teilchen anorganischer oder organischer Natur enthalten, z.B. als Mattierungsmittel oder als Abstandshalter (DE-A-3 331 542, DE-A-3 424 893, Research Disclosure Dezember 1978, Seite 22 ff, Referat 17643, Kapitel XVI).
40

Der mittlere Teilchendurchmesser der Abstandshalter liegt insbesondere im Bereich von 0,2 bis 10 μm . Die Abstandshalter 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
45 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 Ethyleniumtyps, des Acryloyltyps oder des Vinylsulfontyps. Ebenso eignen sich Härter der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe.

50 Vorzugsweise werden die Bindemittel des erfindungsgemäßen Materials mit Soforthärtern gehärtet.

Unter Soforthärtern werden Verbindungen verstanden, die geeignete Bindemittel so vernetzen, daß unmittelbar nach Beguß, spätestens nach 24 Stunden, vorzugsweise spätestens nach 8 Stunden die Härtung so weit abgeschlossen ist, daß keine weitere durch die Vernetzungsreaktion bedingte Änderung der Sensitometrie und der Quellung des Schichtverbandes auftritt. Unter Quellung wird die Differenz von
55 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. in der Europäischen Patentschrift 313 949 beschrieben.

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

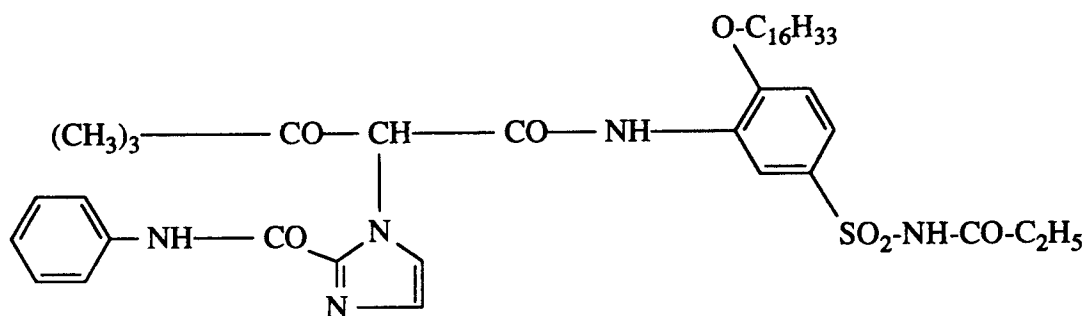
Beispiel 1

Es werden die folgenden Lösungen jeweils mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

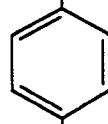
Lösung 1:	7000 ml 540 g	Wasser Gelatine
Lösung 2:	7000 ml 1300 g 21,5 g $5 \cdot 10^{-5}$ g $3 \cdot 10^{-5}$ g	Wasser NaCl KBr K_2IrCl_6 Na_3RhCl_6
Lösung 3:	7000 ml 3000 g	Wasser $AgNO_3$

Lösungen 2 und 3 werden bei 50 °C im Laufe von 120 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zur Lösung 1 gegeben. Es wird eine Silberchloridemulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,8 μm erhalten. Das Gelatine/ $AgNO_3$ -Gewichtsverhältnis beträgt 0,18. Die Emulsion wird in bekannter Weise geflockt, gewaschen und mit so viel Gelatine redispersiert, daß das Gelatine/ $AgNO_3$ -Gewichtsverhältnis 1,0 beträgt. Die Emulsion enthält pro kg 1 Mol Silberhalogenid. Anschließend wird bei einem pH von 4,5 mit 3,5 μmol Goldchlorid/Mol Ag und 1,5 μmol $Na_2S_2O_3$ /Mol Ag optimal gereift. Nach der chemischen Reifung wird die Emulsion (Silberhalogenidzusammensetzung: $AgCl_{0,99}Br_{0,01}$) stabilisiert und für den blauen Spektralbereich sensibilisiert.

Danach wird die Emulsion mit einer Lösung des Gelbkupplers der Formel



und dem Weißkuppler der Formel



20

25

25

30



40

40

45

50

55

Tabelle 1

5

	Versuch	$D_{\min}(1)$	$D_{\min}(2)$	$\lg I \cdot t$	G_1	G_2	
	+	1	0.111	0.174	2.055	1.67	3.69
10	*	2	0.109	0.130	1.997	1.90	4.20
	*	3	0.107	0.123	1.981	2.12	4.45

15

$D_{\min}(1)$ Schleier nach 1 Tag

$D_{\min}(2)$ Schleier nach 6 Monaten (Lagerung bei 20°C)

20

$\lg I \cdot t$ Empfindlichkeit

G_1 Schwellengradation

G_2 Schultergradation

+

Vergleichsbeispiel

25

*

Erfindung

Beispiel 4

Es werden die folgenden Lösungen jeweils mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 1:	8000 ml 360 g 10 g	Wasser Gelatine NaCl
Lösung 2:	6000 ml 390 g 700 g $4 \cdot 10^{-4}$ g	Wasser NaCl KBr Na_3RhCl_6
Lösung 3:	6000 ml 2000 g	Wasser AgNO_3

Lösungen 2 und 3 werden bei 55 °C im Laufe von 60 Minuten bei einem pAg von 7,8 gleichzeitig unter intensivem Rühren zur Lösung 1 gegeben. Die Emulsion wird in bekannter Weise geflockt, gewaschen und unter Zusatz von Gelatine, Phenol (als Konservierungsmittel) und Wasser redispersiert. Die Emulsion enthält pro kg 0,9 Mol Silberhalogenid. Anschließend wird unter Zusatz von 10 μMol $\text{HAuCl}_4/\text{Mol}$ Ag und 20 μMol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Mol}$ Ag 120 Minuten bei 52 °C gereift. Danach wird die Emulsion (Silberhalogenidzusammensetzung: $\text{AgCl}_{0,5}\text{Br}_{0,5}$) auf einem beidseitig mit Polyethylen beschichteten Papierträger unter Zusatz von Sensibilisatoren, Stabilisatoren, Weichmacher-Latex, optischen Aufhellern, Entwicklersubstanzen und Härtungsmitteln vergossen. Das Material wird bildmäßig belichtet und nach dem Rezept AGFA 100 verarbeitet.

Beispiel 5

Die Emulsion wird hergestellt und verarbeitet wie in Beispiel 4 beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, daß bei der chemischen Reifung vor der Zugabe der Reifsubstanzen 160 mg Diphenyldisulfid

zugesezt werden.

Beispiel 6

- 5 Die Emulsion wird hergestellt und verarbeitet wie in Beispiel 4 beschrieben. Die Messung der sensitometrischen Daten erfolgt jedoch erst nach einer zweitägigen Lagerung bei 60 ° C.

Beispiel 7

- 10 Die Emulsion wird hergestellt und verarbeitet wie in Beispiel 5 beschrieben. Die Messung der sensitometrischen Daten erfolgt jedoch erst nach einer zweitägigen Lagerung bei 60 ° C.

Beispiel 8

- 15 Die Emulsion wird hergestellt und verarbeitet wie in Beispiel 4 beschrieben, jedoch erfolgte nach bildmäßiger Belichtung eine zusätzliche diffuse Belichtung durch Amber-Filter (entspricht dem Norm-Entwurf ISO/DIS 8374).

Beispiel 9

- 20 Die Emulsion wird hergestellt und verarbeitet wie in Beispiel 5 beschrieben, jedoch erfolgte nach bildmäßiger Belichtung eine zusätzliche diffuse Belichtung durch Amber-Filter (entspricht dem Norm-Entwurf ISO/DIS 8374).

Die sensitometrischen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Versuch	S	D _{min}	lg I·t	ER	D _{max}	G ₁	G ₂
+ 4	0.005	0.081	2.27	0.60	2.13	1.75	4.50
* 5	0.002	0.080	2.26	0.52	2.13	2.17	4.67
+ 6		0.341	2.70	1.06	2.14	0.58	2.74
* 7		0.174	2.57	0.85	2.12	1.50	3.00
+ 8		0.220	2.52	1.29	2.11	1.33	4.38
* 9		0.086	2.27	0.60	2.14	2.06	4.53

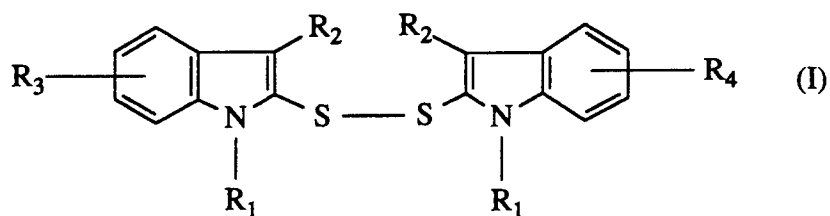
S D_{min}-D_{Unterlage}
 D_{min} Schleier
 lg I·t Empfindlichkeit
 ER Belichtungsumfang
 D_{max} Maximaldichte
 G₁ Schwellengradation
 G₂ Schultergradation

+ Vergleichsbeispiel

* Erfindung

Patentansprüche

1. Fotografische Silberhalogenidemulsion, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion 10^{-7} bis 10^{-3} Mol/Mol Silber einer Verbindung der Formel (I)



worin

R₁ H oder Alkyl,

R₂ Alkyl, Benzyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl,

R₃, R₄ H, Alkyl, Alkoxy, Halogen oder Nitro

bedeuten, enthält.

2. Fotografische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion mit 10^{-9} bis 10^{-4} Mol/Mol Ag Rh^{3+} - und/oder Ir^{4+} -Ionen dotiert ist.

5

3. Fotografische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $2 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ Mol Goldverbindung und 10^{-6} bis 10^{-4} Mol Schwefelverbindung pro Mol Silber zur Reifung der Emulsion eingesetzt werden.

10

4. Fotografische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion eine Zusammensetzung von $AgCl_{0,15}Br_{0,85}$ bis $AgCl_{0,999}Br_{0,001}$ hat.

15

5. Fotografisches Material mit einem Träger und wenigstens einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschicht eine Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1 enthält.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 8735

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A, D	DE-A-2 226 877 (FUJI PHOTO FILM CO.) 28. Dezember 1972 * Ansprüche 1-15 *	1	G03C1/09
A, D	CHÉM. PHARM. BULL. Bd. 21, Nr. 12, 28, Mai 1973, Seiten 2739 - 2748; T. HINO ET AL: 'Preparation of 3-Substituted 2-Indolinethiones via Diindolyl Disulfides. The Reaction of 3-Substituted Indoles with Sulfur Monochloride' *Zusammenfassung* * Tabelle 1 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemert MÜNCHEN	Abschlußdatum der Recherche 16 SEPTEMBER 1992	Prüfer MARKOWSKI V. F.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			