

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 589 323 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93114677.3**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 1/015, G03C 1/74,
G03C 7/30**

(22) Anmeldetag: **13.09.93**

(30) Priorität: **24.09.92 DE 4231770**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.94 Patentblatt 94/13

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: **AGFA-GEVAERT AG**

D-51301 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Lapp, Otto, Dr.**
Lortzingerstrasse 1
D-51467 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: **Siegel, Jörg, Dr.**
Walter-Flex-Strasse 24
D-51372 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Wagner, Klaus, Dr.**
Höhenweg 22
D-51465 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: **Mitschker, Alfred, Dr.**
Am Gartenfeld 50
D-51519 Odenthal(DE)

(54) **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial.**

(57) Ein silberarmes, farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und darauf aufgetragen wenigstens einer rotempfindlichen, blaugrünkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer grünempfindlichen, purpurkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer blauempfindlichen, gelbkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht, bei dem die Gesamtmenge an auswässerbarem Bromid und Chlorid weniger als 25 mmol/mol Silberhalogenid und bei dem der Auftrag an Silberhalogenid, gemessen in g AgNO₃/m², weniger als 10 beträgt, zeichnet sich durch verbesserte Empfindlichkeit und schnellere Entwicklungskinetik aus.

EP 0 589 323 A1

Die Erfindung betrifft ein silberarmes farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit verbesserter Empfindlichkeit und mit schnelleren Entwicklungskinetik bei Kurzzeitverarbeitung.

Die fotografische Empfindlichkeit eines farbfotografischen Materials wird im wesentlichen durch die Silberhalogenidkörner bedingt, wobei die wichtigsten Einflußfaktoren Korngröße, Kornform und Halogenidzusammensetzung sind. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Bedeckung der Silberhalogenidkörner mit adsorbierenden Farbstoffen, die die Körner über die Eigenempfindlichkeit hinaus für den grünen und roten Spektralbereich sensibilisieren. Obgleich meistens die Kornoberfläche nur zu einem Teil mit Sensibilisator bedeckt ist, läßt sich durch Zugabe von weiterem Sensibilisator die Empfindlichkeit nicht steigern. Es tritt vielmehr häufig sogar eine Verringerung der Empfindlichkeit ein.

Die Entwicklungskinetik eines fotografischen Materials hängt weitgehend von der Halogenidzusammensetzung der Emulsionen ab. Silberchloridreiche Emulsionen zeichnen sich z.B. durch hohe Entwicklungskinetik aus, jedoch kann bei fotografischen Aufnahmematerialien aus Gründen der Empfindlichkeit nicht auf relativ hohe Anteile von Silberbromid und Silberiodid verzichtet werden. Die Entwicklungskinetik einer fotografischen Schicht hängt ferner von der Menge der auf die Unterlage aufgetragenen Emulsion ab. Je geringer der Auftrag, um so schneller entwickelt die Schicht. Andererseits ist eine Reduzierung des Silberauftrages mit einer Abnahme der Gradation und auch in der Regel mit einer Abnahme der Empfindlichkeit verbunden.

Aufgabe der Erfindung war, Materialien zu finden, die bei einem möglichst geringen Silberhalogenidauftrag eine verbesserte Empfindlichkeit aufweisen, ohne daß Kornform, Korngröße und Halogenidzusammensetzung sich ändern.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung war, ein Aufnahmematerial zu finden, das für eine Kurzzeitentwicklung vorteilhaft ist.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß sowohl eine Erhöhung der Sensibilisatorbedeckung und damit der Empfindlichkeit als auch eine verbesserte Entwicklungskinetik bei Kurzzeitentwicklung erreicht werden kann, wenn der Anteil an auswässerbaren Halogeniden des fotografischen Materials verringert wird.

Vor allem eine Verringerung der auswässerbaren Chloride und Bromide unter 25, vorzugsweise unter 20 mmol/mol Silberhalogenid führt sowohl zu einer Empfindlichkeitssteigerung, insbesondere unter Zusatz einer erhöhten Menge Sensibilisator, als auch zu einer schnelleren Entwicklungskinetik.

Die Menge an auswässerbarem Chlorid und Bromid wird wie folgt bestimmt:

Probenvorbereitung

Bei den untersuchten Filmmaterialien wurden zunächst eventuell vorhandene Rückschichten bis zur Cellulosebasis mechanisch abgetragen. Dann wurde jeweils eine 10 cm² große perforationsfreie Probe ausgestanzt. Diese Probe wurde mit 20 ml deionisiertem Wasser in einem luftdicht verschlossenen Erlenmeyerkolben 3 h bei 25 °C auf einem Schütteltisch ausgewässert. Hiernach wurde der wäßrige Extrakt über ein chloridfreies Sterilfilter filtriert und mit einem Injektionsvolumen von 100 µl in einem Ionenchromatografen eingebracht.

Anionenbestimmung

Die Anionenbestimmung erfolgte auf einer HPLC-Anlage mit Leitfähigkeitsdetektor (Waters Modell 430) unter folgenden Bedingungen:

Trennsäule:	IC-PAK-A, 4,6 x 50 mm, mit Vorsäule (Anion-Guard-PAK), von Waters
Elvent:	Borat-Gluconat (Leitfähigkeit 270 µS)
Flußrate:	1,2ml/min
Kalibrier-Standards:	Lösung A = je 1 ppm Cl ⁻ und Br ⁻ Lösung B = je 5 ppm Cl ⁻ und Br ⁻ Lösung C = je 10 ppm Cl ⁻ und Br ⁻

Auswertung

Die Silberhalogenidaufträge der untersuchten Filmmaterialien wurden titrimetrisch mit der Thioacetamid-Methode ermittelt.

Die auswässerbaren Anionen wurden dann in mmol Halogenid je mol Silberhalogenid angegeben.

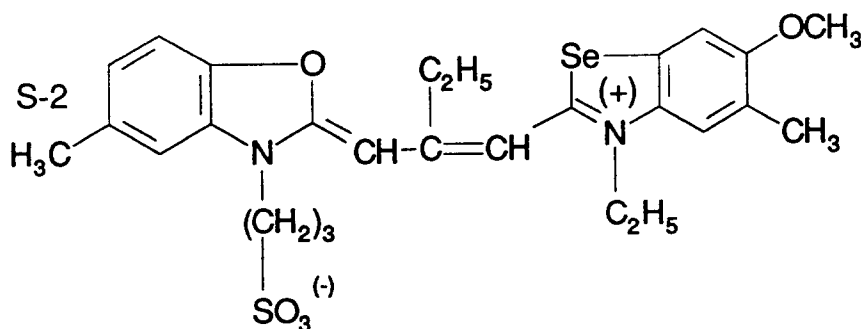
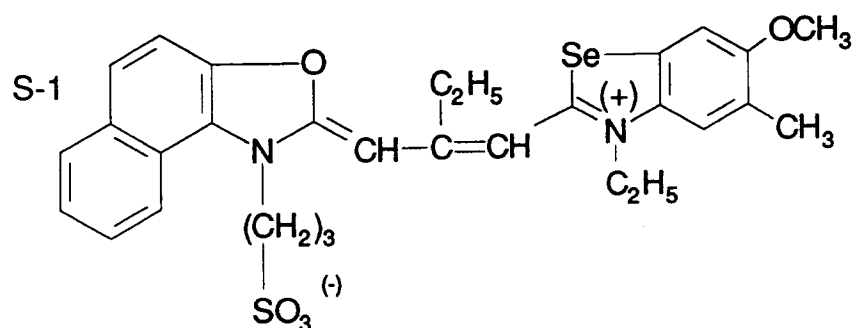
Gegenstand der Erfindung ist somit eine farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und darauf aufgetragen wenigstens einer blauempfindlichen, gelbkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer rot empfindlichen, blaugrün kuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht und

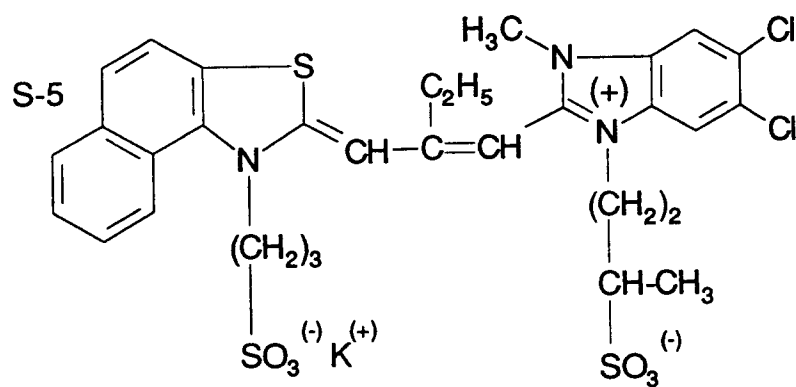
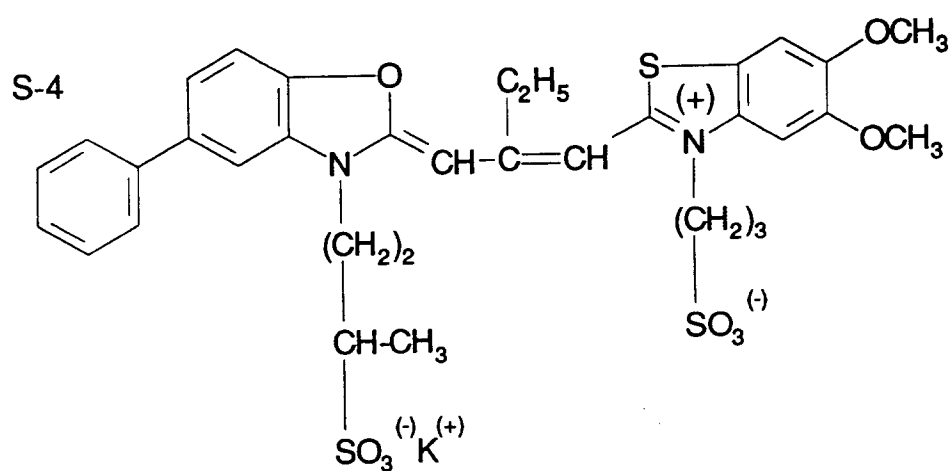
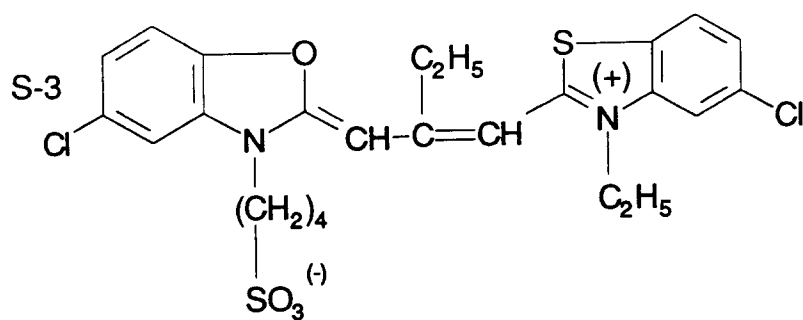
wenigstens einer grünempfindlichen, purpurkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge auswässerbares Bromid und Chlorid weniger als 25 mmol/mol Silberhalogenid, vorzugsweise weniger als 20 mmol/mol Silberhalogenid und der Auftrag an Silberhalogenid, gemessen in g AgNO₃/m², weniger als 10, vorzugsweise weniger als 7,5 beträgt.

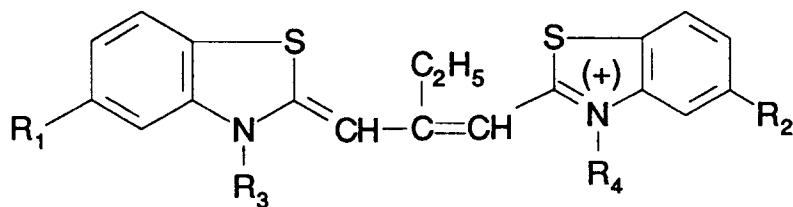
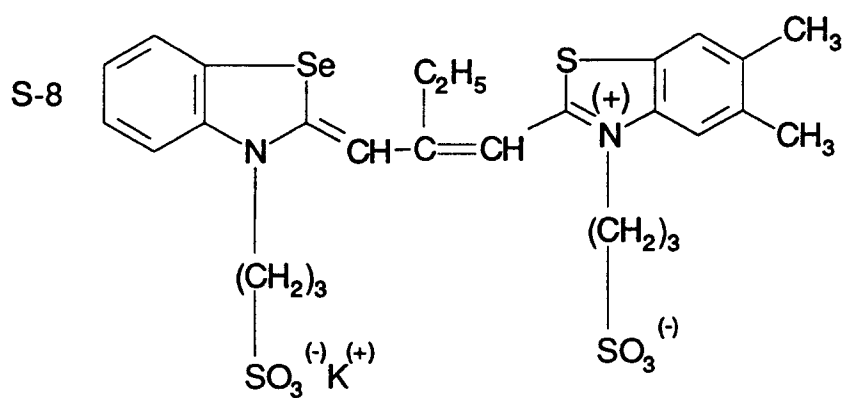
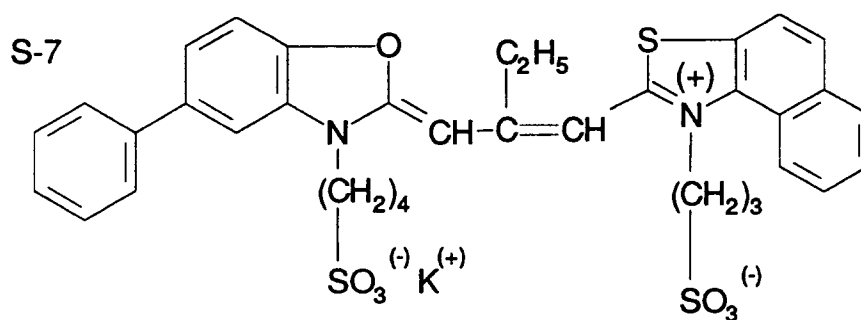
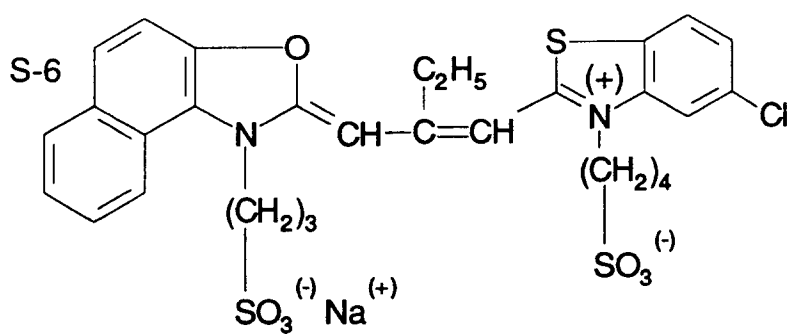
Als Silberhalogenid wird hierbei die Summe aus lichtempfindlichem und gegebenenfalls nicht-lichtempfindlichem Silberhalogenid verstanden. Letzteres ist beispielsweise besonders feinkörniges Silberhalogenid (Mikratemulsion), das nicht zur Farbstoffbildung benutzt wird.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zur Erzielung der spektralen Farbempfindlichkeiten als Sensibilisatoren Cyaninfarbstoffe verwendet, vor allem aus den Klassen der Oxa-, Thia- und Imidacarbo- und dicarbocyanine, deren Reduktionspotential, gemessen mit der Ag/AgCl-Elektrode, zwischen -0,8 und -1,3 V, vorzugsweise zwischen -0,9 und -1,2 V, liegt. Die Menge an jeweils verwendetem Sensibilisator liegt insbesondere zwischen 0,1 und 2 mmol/mol damit sensibilisiertem Silberhalogenid, vorzugsweise zwischen 0,2 und 1 mmol/mol Silberhalogenid, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 1 mol/mol damit sensibilisiertem Silberhalogenid.

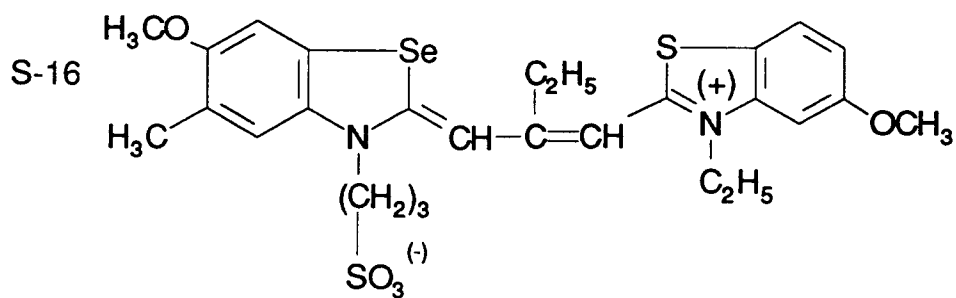
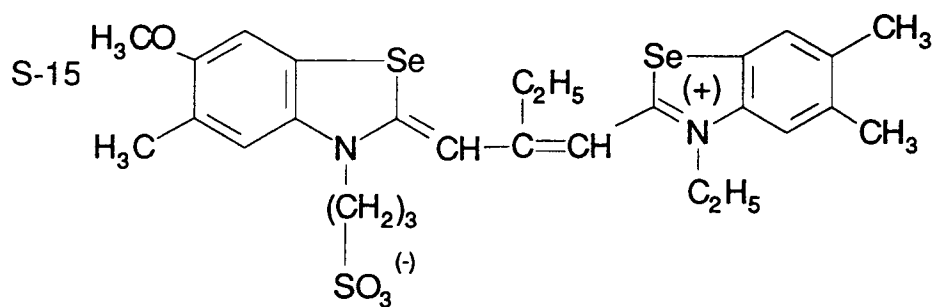
Geeignete Sensibilisatoren sind z.B.

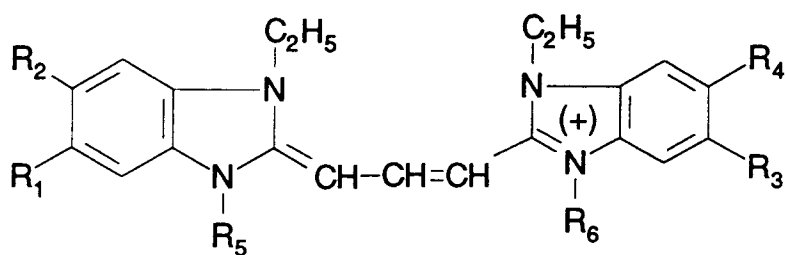
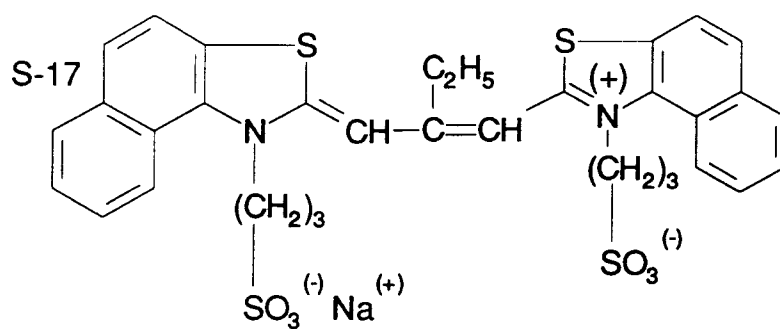




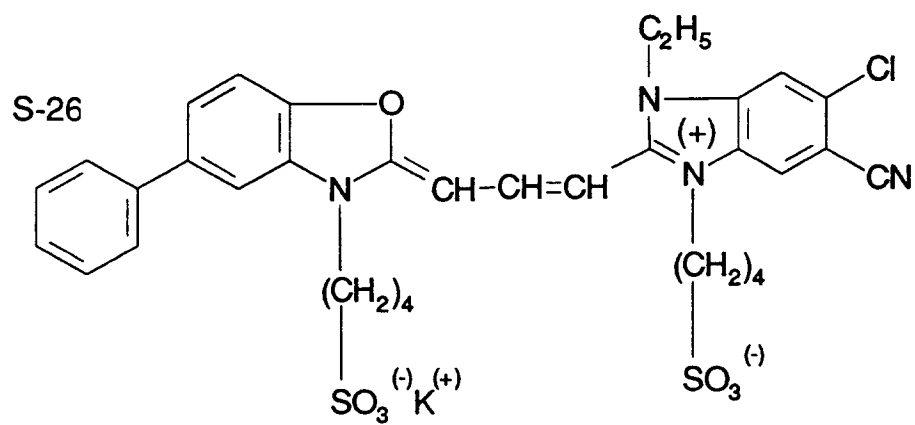
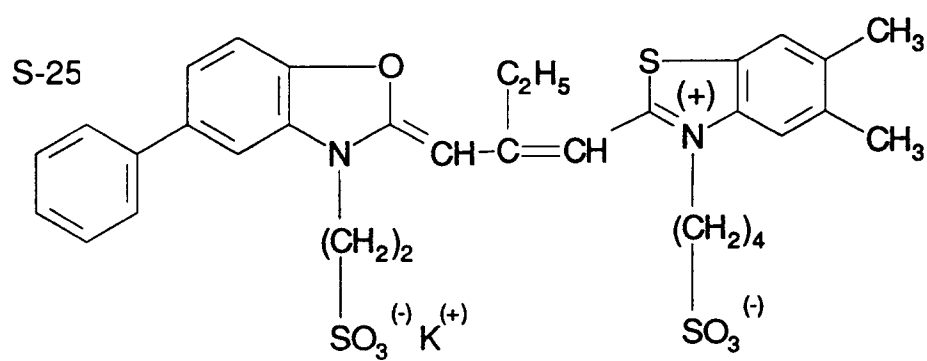
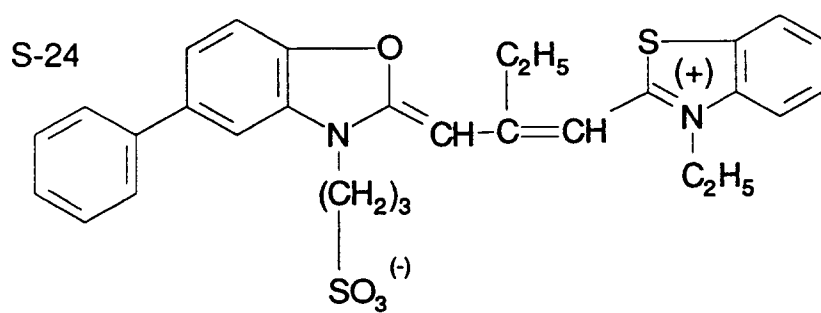


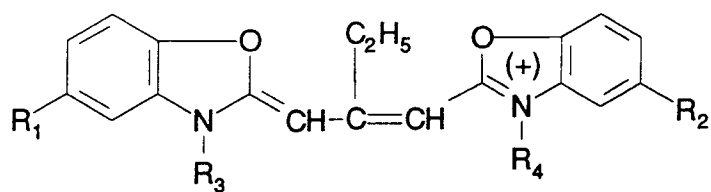
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
S-9	Cl	Cl	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁽⁻⁾	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁽⁻⁾ (CH ₃) ₃ NH ⁽⁺⁾
S-10	Cl	Cl	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁽⁻⁾	C ₂ H ₅
S-11	Cl	Cl	(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)SO ₃ ⁽⁻⁾	C ₂ H ₅
S-12	CH ₃	Cl	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁽⁻⁾	C ₂ H ₅
S-13	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁽⁻⁾	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁽⁻⁾ K ⁽⁺⁾
S-14	CH ₃	CH ₃	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁽⁻⁾	C ₂ H ₅



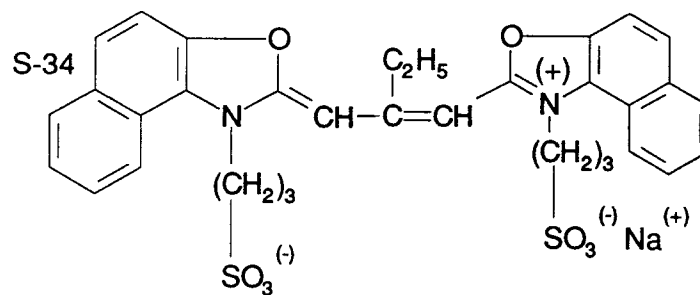


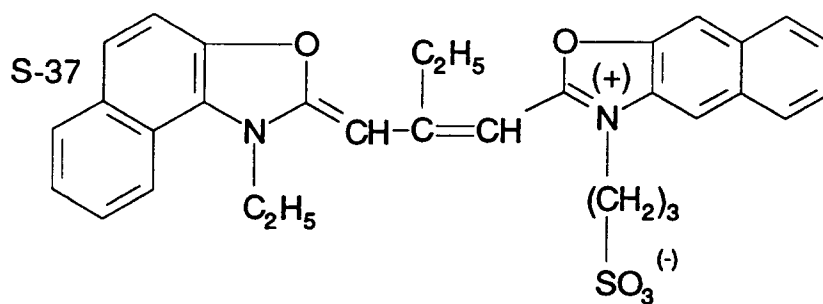
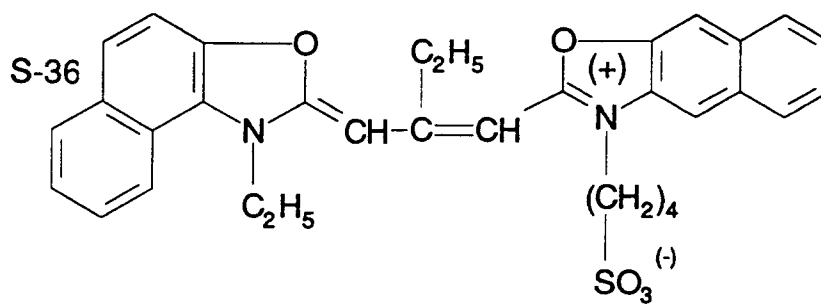
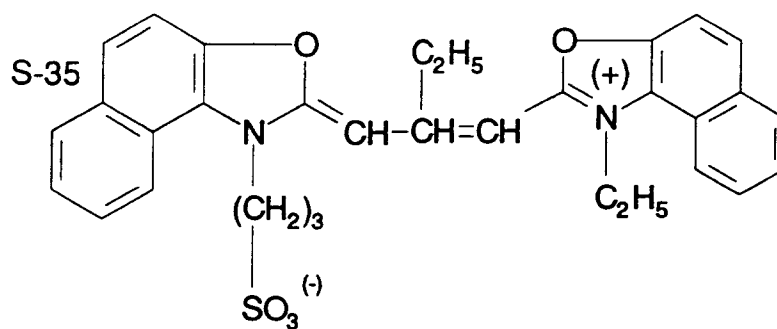
	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6
S-18	CN	H	CN	H	$(CH_2)_4SO_2N^{(-)}COCH_3$	C_2H_5
S-19	Cl	Cl	Cl	Cl	$(CH_2)_2CH(CH_3)SO_3^{(-)}$	C_2H_5
S-20	CF_3	Cl	CF_3	Cl	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}K^{(+)}$	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}$
S-21	CF_3	Cl	CN	Cl	$(CH_2)_2-C_6H_4-SO_3^{(-)}K^{(+)}$	$(CH_2)_4SO_3^{(-)}$
S-22	CF_3	Cl	CN	Cl	C_2H_5	$(CH_2)_4SO_3^{(-)}$
S-23	CF_3	Cl	CN	Cl	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}K^{(+)}$	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}$

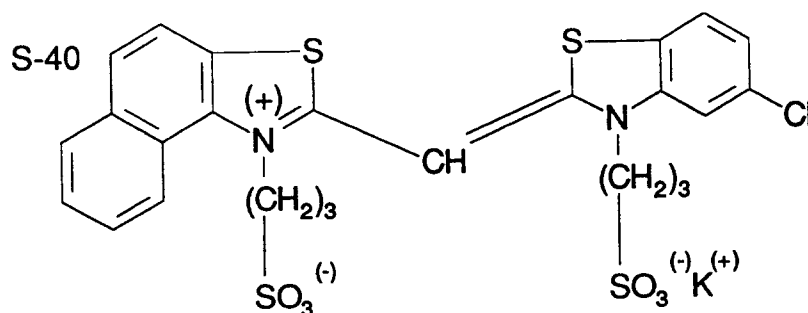
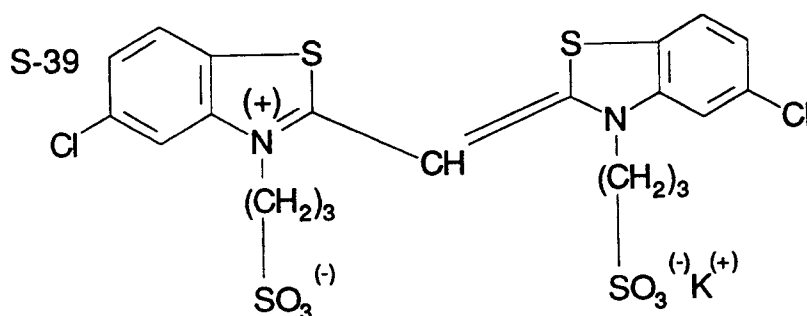
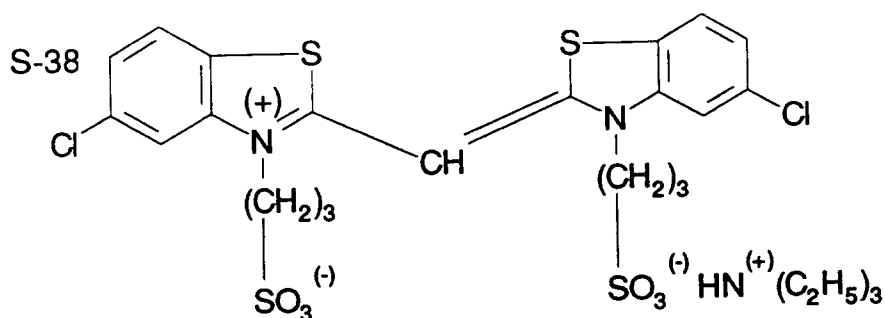




	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
S-27	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)SO ₃ ⁽⁻⁾	(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)SO ₃ ⁽⁻⁾ K ⁽⁺⁾
S-28	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁽⁻⁾	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁽⁻⁾ K ⁽⁺⁾
S-29	C ₆ H ₅	Cl	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁽⁻⁾	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁽⁻⁾ K ⁽⁺⁾
S-30	C ₆ H ₅	Cl	(CH ₂) ₂ CH(CH ₃)SO ₃ ⁽⁻⁾	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁽⁻⁾ K ⁽⁺⁾
S-31	C ₆ H ₅	Cl	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁽⁻⁾	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁽⁻⁾ K ⁽⁺⁾
S-32	Cl	Cl	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁽⁻⁾	(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁽⁻⁾ K ⁽⁺⁾
S-33	C ₆ H ₅	t-C ₅ H ₁₁	(CH ₂) ₂ SO ₃ ⁽⁻⁾	(CH ₂) ₄ SO ₃ ⁽⁻⁾ K ⁽⁺⁾







40 Farbfotografische Materialien nach der Erfindung zeigen einen weiteren überraschenden Vorteil. Sie besitzen bei gleicher Sensibilisatormenge und verringertem Anteil an löslichem Chlorid und Bromid eine schnellere Entwicklungskinetik bei Kurzzeitverarbeitung.

Zur Reduzierung der Menge an auswässerbarem Chlorid und Bromid stehen mehrere Methoden zur Verfügung, die einzeln, aber auch in Kombination angewendet werden können.

45 Vorteilhaft ist, die freien Halogenide bereits aus den Silberhalogenidemulsionen zu entfernen. Das kann mittels Ultrafiltration, mittels Ionenaustausch oder mittels Silbersalz Zugabe erfolgen, wobei im letzteren Fall der Äquivalenzpunkt nicht überschritten wird.

Das als lichtempfindlicher Bestandteil in dem fotografischen Material befindliche Silberhalogenid kann als Halogenid Chlorid, Bromid oder Iodid bzw. Mischungen davon enthalten. Beispielsweise kann der Halogenidanteil wenigstens einer Schicht zu 0 bis 15 mol-% aus Iodid, zu 0 bis 100 mol-% aus Chlorid und zu 0 bis 100 mol-% aus Bromid bestehen. Im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrfilmen werden üblicherweise Silberbromidioidemulsionen, im Falle von Farbnegativ- und Farbumkehrpapier üblicherweise Silberchloridbromidemulsionen mit hohem Chloridanteil bis zu reinen Silberchloridemulsionen verwendet. Es kann sich um überwiegend kompakte Kristalle handeln, die z.B. regulär kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen können. Vorzugsweise können aber auch tafelförmige Kristalle vorliegen, deren durchschnittliches Verhältnis von Durchmesser zu Dicke (Aspektverhältnis) bevorzugt größer 5:1, insbesondere größer 7:1 ist, wobei der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. Das Aspektverhältnis kann

50

55

bis 20 und darüber hinaus reichen.

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 Emulsionen liegt vorzugsweise zwischen 0,2 μm und 2,0 μm , die Korngrößenverteilung kann sowohl homo- als auch heterodispers sein. Homodisperse Korngrößenverteilung bedeutet, daß 95 % der Körner nicht mehr als ± 30 % von der mittleren Korngröße abweichen. Die Emulsionen können neben dem Silberhalogenid auch organische Silbersalze enthalten, z.B. Silberbenztriazolat oder Silberbehenat.

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

Die fotografischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden (z.B. P. Glaffkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, Paris (1967), G.F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikmann 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, Ammoniumthiocynat 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 Silberhalogenidkomplexierungsmitteln wachsen. Das Wachstum der Emulsionskörner kann sogar überwiegend durch Oswaldreifung 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, Ti, Bi, Ir, Rh, Fe vorhanden sein.

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

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. Erfindungsgemäß wird die Entfernung der Salze so durchgeführt, daß die anspruchsgemäßen oberen Grenzen der Chlorid- und Bromidkonzentration unterschritten werden.

Die Silberhalogenidemulsion wird im allgemeinen einer chemischen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrensweise ist z.B. bei H. frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden" Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) beschrieben.

Dabei kann die chemische Sensibilisierung unter Zusatz von Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur und/oder Verbindungen der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems (z.B. Gold, Platin, Palladium, Iridium) erfolgen, weiterhin können Thiocyanatverbindungen, oberflächenaktive Verbindungen, wie Thioether, heterocyclische Stickstoffverbindungen (z.B. Imidazole, Azaindene) oder auch spektrale Sensibilisatoren (beschrieben z.B. bei F. Hamer "The Cyanine Dyes and Related Compounds", 1964, bzw. Ullmanns Encyclopädie oder technischen Chemie, 4. Auflage, bd. 18, S. 431 ff. und Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel III) zugegeben werden. Ersatzweise oder zusätzlich kann eine Reduktionssensibilisierung unter Zugabe von Reduktionsmitteln (Zinn-II-Salze, Amine, Hydrazinderivate, Amoniborane, Silane, Formamidinsulfinsäure) durch Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z.B. kleiner 5) und/oder hohen pH (z.B. über 8) durchgeführt werden.

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

Verarbeitung enthalten.

Besonders geeignet sind Azaindene, vorzugsweise Tetra- und Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. von Birr, Z. Wiss. Phot. 47 (1952), S. 2-58 beschrieben worden. Weiter können als Antischleiermittel Salze von Metallen wie Quecksilber oder Cadmium, aromatische Sulfon- oder Sulfinsäuren wie Benzosulfinsäure, oder stickstoffhaltige Heterocyclen wie Nitrobenzimidazol, Nitroindazol, gegebenenfalls substituierte Benztriazole oder Benzthiazoliumsalze eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Mercaptogruppen enthaltende Heterocyclen, z.B. Mercaptobenzthiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geeignete Verbindungen sind in Research Disclosure 17643 (Dez. 1978), Kapitel 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. Bevorzugte Stabilisatoren entstammen den Verbindungsklassen der Azaindene, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Thiazole und ihren Mercaptoverbindungen.

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.). Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen, z.B. Saponin, finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nicht-ionische Tenside, z.B. Alkylenoxidverbindungen, Glycerinverbindungen oder Glycidolverbindungen, kationische Tenside, z.B. höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen und andere heterocyclische Verbindungen, Sulfoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, z.B. Carbonsäure-, Sulfonsäure-, eine Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside, z.B. Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- oder Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

Beispiele

Beispiel 1 (Vergleich)

Ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen transparenten Schichtträger aus Cellulosetriacetat die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100 g AgNO₃ mit 0,5 g 4-Hydroxy-6-methyl-1,3,3a,7-tetraazainden stabilisiert.

Für das erfindungsgemäße Material werden folgende core/shell-Emulsionen mit iodidreichem Kern eingesetzt, die durch folgende weitere Merkmale charakterisiert sind:

	Em 1	Em 2	Em 3	Em 4
5 mittlerer Durchmesser [μm]	0,5	1,2	1,0	1,4
10 Verteilung V (%) +)	15	35	28	38
Kornform	kubisch	tafelförmig	tafelförmig	kompakt
Aspektverhältnis	1	4	8	2
15 I ⁽⁻⁾ (mol-%)	5	10	8	12
20 Gelantine/AgNO ₃ (Gew.-Verhältnis)	0,5	0,3	0,5	0,5

$$25 \quad +) V = \frac{\text{Korngröße (90 \%)} - \text{Korngröße (10 \%)}}{2 \cdot \text{Volumenpunkt}} \cdot 100$$

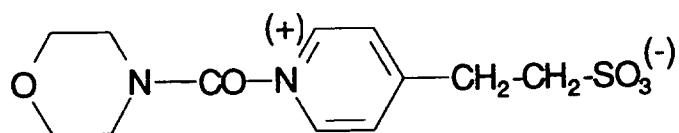
(Werte aus Summenhäufigkeitskurve)

30
Em 1 wird gemäß EP-A-152822, Em 4 wird gemäß EP-A-6543 hergestellt. Em 2 und Em 4 werden dadurch hergestellt, daß (a) zunächst eine Keimfällung mit 2 bis 20 mol-% AgI bei 30 bis 50 °C und pBr 1,2 bis 2,3 durch Doppeleinlauf gebildet, (b) in der Wachstumsphase Silberionen sowie Bromid und Iodid in einem Verhältnis zugegeben werden, das innerhalb der AgBrI-Mischungslücke liegt, und (c) wenigstens
35 eine weitere Silberhalogenidschicht aufgefällt wird, deren Iodidgehalt unterhalb 20 Mol-% liegt.

Die Silberhalogenidemulsionen waren in üblicher Weise durch Flocken und Waschen von den löslichen Salzen weitgehend befreit und anschließend optimal chemisch gereift worden..

- Schicht 1 (Antihaloschicht)
Schwarzes kolloidales Silbersol mit
40 0,4 g Ag und
3,0 g Gelatine
- Schicht 2 (Zwischenschicht)
0,5 g Gelatine
- Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht)
45 Em 1/Farbstoff S 13 (300 $\mu\text{mol/mol}$ Ag; $E_{\text{Red}} = -0,98\text{V}$)
aus 1,7 g AgNO₃
2,0 g Gelatine
0,8 g Blaugrünkuppler
- Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht)
50 Em 2/Farbstoff 13 (250 $\mu\text{mol/mol}$ Ag)
aus 1,4 g AgNO₃
1,7 g Gelatine
0,3 g Blaugrünkuppler
- Schicht 5 (Zwischenschicht)
55 1,0 g Gelatine
- Schicht 6 (1. grünsensibilisierte Schicht)
Em 1/Farbstoff S 31 (300 $\mu\text{mol/mol}$ Ag; $E_{\text{Red}} = -1,21\text{V}$) aus
1,0 g AgNO₃

		1,3 g Gelatine
		0,5 g Purpurkuppler
	Schicht 7	(2. grünsensibilisierte Schicht)
5		Em 3, Farbstoff S 31 (250 $\mu\text{mol/molAg}$) aus
		1,3 g AgNO_3
		1,0 g Gelatine
	Schicht 8	0,3 g Purpurkuppler
		(Zwischenschicht)
10	Schicht 9	0,3 g Gelatine
		(Gelbfilterschicht)
		gelbes kolloidales Silbersol mit
		70 mg Ag und
		0,5 g Gelatine
	Schicht 10	(1. blauempfindliche Schicht)
15		Em 1, Farbstoff S 39 (400 $\mu\text{mol/molAg}$; $E_{\text{Red}} = -1,28 \text{ V}$) aus
		0,8 g AgNO_3
		1,1 g Gelatine
		0,6 g Gelbkuppler
	Schicht 11	(2. blauempfindliche Schicht)
20		Em 4, Farbstoff S 39 (300 $\mu\text{mol/mol Ag}$) aus
		1,1 g AgNO_3
		0,8 g Gelatine
		0,2 g Gelbkuppler
	Schicht 12	(Zwischenschicht)
25		0,7 g Gelatine
	Schicht 13	(Härtungsschicht)
		0,24 g Gelatine
		0,7 g Härtungsmittel der Formel
30		



Die Mengen an auswässerbarem Chlord und Bromid wurden nach der angegebenen Methode sowohl an Einzelschichten als auch am fertigen Material gemessen. Sie sind in Tabelle 1 dargestellt.

40 Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurden die Emulsionen vor der Stabilisierung nach den angegebenen Methoden empirisch so weit behandelt, daß die Menge an auswässerbarem Chlorid und Bromid den Wert von 20 mmol/mol Silberhalogenid unterschritt. Für jedes Farbpaket wurde zur Demonstration der Leistungsfähigkeit der unterschiedlichen Methoden eine andere Methode eingesetzt. Neben den Einzelergebnissen der Schichtpakete wurde wiederum der Gehalt an auswässerbarem Chlorid und Bromid am fertigen Material bestimmt (Tabelle 1).

Tabelle 1

	Auswässerbares Chlorid + Bromid (mmol/mol AgX)		
	Bsp.1	Bsp. 2	Methode
Schichten 3 und 4 (Blaugrünpaket)	32	15	1)
Schichten 6 und 7 (Purpurpaket)	32	15	2)
Schichten 10 und 11 (Gelbpaket)	30	20	3)
Gesamtmaterial	32	16	
1) Ultrafiltration bei 50 ° C mit einem HOLLOW-FIBRE-Modul aus Polysulfon, Trenngrenze 50 000 Dalton 2) Ionenaustausch bei 40 ° C mit einem fluoridbeladenen Anionenaustauscher (Lewatit® M 500 der Bayer AG, Leverkusen) 3) Zugabe von Silbernitrat-Lösung (1 molar)			

Die Materialien der Beispiele 1 und 2 wurden Kurzzeitentwicklungen (60, 90, 125 s) im CN-Prozeß AP 70/C 41 bei 38 ° C unterworfen und Empfindlichkeit (0,2 über Schleier) und Schleier bestimmt (Tabelle 2). Die Meßwerte für Empfindlichkeit und Schleier wurden für das Vergleichsbeispiel bei 90 s Entwicklungszeit gleich 100 gesetzt.

Tabelle 2

Beispiel	Entwicklungszeit (s)	E/S Blaugrünpaket	E/S Purpurpaket	E/S Gelbpaket
1 (Vergleich)	60	25/90	22/94	37/97
2 (Erfindung)	60	230/95	166/102	190/98
1 (Vergleich)	90	100/100	100/100	100/100
2 (Erfindung)	90	560/120	340/110	390/104
1 (Vergleich)	125	490/105	355/106	310/103
2 (Erfindung)	125	1620/150	775/120	910/109
E = Empfindlichkeit; S = Schleier;				

Erfindungsgemäß wird somit bei Kurzzeitentwicklung eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung erreicht, wobei nur ein geringfügiger Schleieranstieg auftritt.

Beispiel 3

Es werden einerseits Einzelgüsse der Schichten 4 und 7 entsprechend Beispiel 1 (jedoch ohne Stabilisator) hergestellt (Vergleich) und andererseits Güsse derselben Emulsionen, die aber durch Ionenaustausch empirisch so weit behandelt wurden, daß die Menge an auswässerbarem Chlorid und Bromid den Wert von 20 mmol/mol AgX unterschritt. Die Silberaufträge betragen jeweils 2,5 g AgNO₃/m².

Alle Güsse des Beispiels 3 wurden im CN-Prozeß AP 70/C 41 195 s bei 38 ° C entwickelt und anschließend in üblicher Weise gebleicht, fixiert, gewässert und getrocknet. Die Meßwerte für Empfindlichkeit und Schleier sind in Tabelle 3 eingetragen.

In Probe 1 für die Blaugrüngüsse und in Probe 7 für die Purpurgüsse wurden Empfindlichkeit und Schleier je 100 gesetzt.

Tabelle 3

Probe	Schicht	Menge an auswässerbarem Chlorid und Bromid (mmol/mol Silberhalogenid)	Menge an Sensibilisator ($\mu\text{mol/mol}$ Silberhalogenid)	E/S
1	Blaugrün	31 (Vergleich)	300	100/100
2	"	15 (Erfindung)	300	100/105
3	"	11 (Erfindung)	300	105/92
4	Blaugrün	32 (Vergleich)	600	67/71
5	"	16 (Erfindung)	600	115/78
6	"	12 (Erfindung)	600	155/60
7	Purpur	30 (Vergleich)	200	100/100
8	"	16 (Erfindung)	200	100/100
9	"	14 (Erfindung)	200	105/95
10	"	11 (Erfindung)	200	105/93
11	Purpur	34 (Vergleich)	600	65/95
12	"	17 (Erfindung)	600	115/88
13	"	15 (Erfindung)	600	150/61
14	"	12 (Erfindung)	600	175/53

Es zeigt sich, daß eine Reduzierung der auswässerbaren Halogenide Chlorid und Bromid zu einem deutlichen Empfindlichkeitsgewinn und Schleierrückgang führt, insbesondere bei erhöhter Menge an spektralem Sensibilisator.

Die günstigen erfindungsgemäßen Ergebnisse bezüglich der Empfindlichkeits/Schleier-Relation lassen sich noch weiter verbessern, wenn den erfindungsgemäß behandelten Emulsionen relativ hohe Mengen an Stabilisatoren zugesetzt werden und/oder ein relativ hoher pH-Wert der Gießlösungen eingestellt wird (s. Tabelle 4).

Tabelle 4

Probe	Stabilisator mmol/mol Ag	pH	E/S
6	-	6,2	155/60 (s. Tab. 3)
15 wie 6	A; 0,4	6,2	150/43
16 wie 6	-	8,0	180/80
17 wie 6	A; 0,4	8,0	180/75
13	-	6,2	150/61(s. Tab. 3)
18 wie 13	B; 1,0	6,2	175/42
19 wie 13	-	8,0	190/120
20 wie 13	B; 1,0	8,0	195/95
Stabilisatoren:			
A: Mercaptobenzoxazol			
B: Hydroxytetraazainden			

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger und darauf aufgetragen wenigstens einer rotempfindlichen, blaugrünkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer grünempfindlichen, purpurkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer blauempfindlichen, gelbkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge an auswässerbarem Bromid und Chlorid weniger als 25 mmol/mol Silberhalogenid, vorzugsweise weniger als 20 mmol/mol Silberhalogenid und der Auftrag an Silberhalogenid, gemessen in $\text{g AgNO}_3/\text{m}^2$, weniger als 10, vorzugsweise weniger als 7,5 beträgt.

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Spektral-sensibilisatoren Cyaninfarbstoffe verwendet werden, deren Reduktionspotential, gemessen mit der Ag/AgCl-Elektrode, zwischen -0,8 und -1,3 V, vorzugsweise zwischen -0,9 und -1,2 V liegt.
- 5 3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spek-tralsensibilisatoren in einer Menge von 0,1 bis 2 mmol/mol, vorzugsweise 0,2 bis 1 mmol/mol Silberhalogenid eingesetzt werden.
- 10 4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die redu-zierte Gesamtmenge an auswässerbarem Bromid und Chlorid mittels Ultrafiltration oder Ionenaustausch der Gießlösungen oder vorzugsweise der Emulsionen erreicht wird.
- 15 5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß pro mol Silberhalogenid 0,2 bis 2 mmol, vorzugsweise 0,4 bis 1 mmol an Stabilisatoren der Verbindungsklassen der Azaindene, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Thiazole und ihrer entsprechenden Mercaptoverbindun-gen enthalten sind.
- 20 6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der Gießlösung >6,5, vorzugsweise >7,5 beträgt.
7. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens in einer Silberhalogenidemulsionsschicht Emulsionen mit tafelförmigen Silberhalogenidkristallen einge-setzt werden, die ein Aspektverhältnis >5, vorzugsweise >7 aufweisen.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 4677

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
Y	US-A-3 738 834 (ARENA) * Spalte 1, Zeile 55 - Zeile 67 * * Spalte 3, Zeile 66 - Spalte 4, Zeile 50 * ---	1-7	G03C1/015 G03C1/74 G03C7/30
Y	EP-A-0 428 041 (FUJI) * Seite 4, Zeile 43 - Zeile 44 * * Seite 10, Zeile 5 - Seite 14, Zeile 56 * * Seite 26; Tabelle 6 * * Seite 29, Zeile 45 - Seite 36, Zeile 40 * ---	1-7	
Y	EP-A-0 222 252 (AGFA-GEVAERT) * Spalte 1, Zeile 44 - Zeile 53 * * Spalte 5, Zeile 17 - Zeile 40; Ansprüche 1-8 * ---	1,4	
Y	US-A-4 036 643 (VIRO ET AL.) * Anspruch 1 * -----	6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2. Dezember 1993	Prüfer Magrizos, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE 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 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			