(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 589 323 B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
01.04.1998 Patentblatt 1998/14

(51) Int Cl.[6]: **G03C 1/015**, G03C 1/74, G03C 7/30

(21) Anmeldenummer: **93114677.3**

(22) Anmeldetag: **13.09.1993**

(54) **Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial**

Silver halide colour photographic material

Matériau photographique couleur à l'halogénure d'argent

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

(30) Priorität: **24.09.1992 DE 4231770**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.03.1994 Patentblatt 1994/13

(73) Patentinhaber: **AGFA-GEVAERT AG**
51301 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
- **Lapp, Otto, Dr.**
  D-51467 Bergisch Gladbach (DE)
- **Siegel, Jörg, Dr.**
  D-51372 Leverkusen (DE)
- **Wagner, Klaus, Dr.**
  D-51465 Bergisch Gladbach (DE)
- **Mitschker, Alfred, Dr.**
  D-51519 Odenthal (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 222 252
EP-A- 0 428 041
US-A- 3 738 834
US-A- 4 036 643

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 589 323 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

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

Die fotographische 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 cm^2 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:	1,2 ml/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

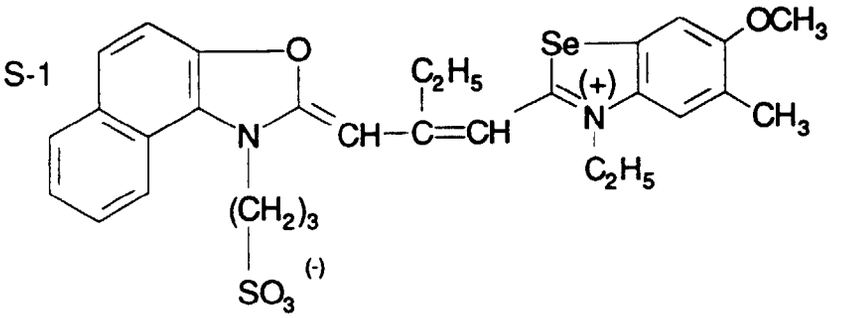
aufgetragen wenigstens einer blauempfindlichen, gelbkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens einer rotempfindlichen, blaugrün kuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens einer grünempfindlichen, purpurkuppelnden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß 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 $AgNO_3/m^2$, 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.

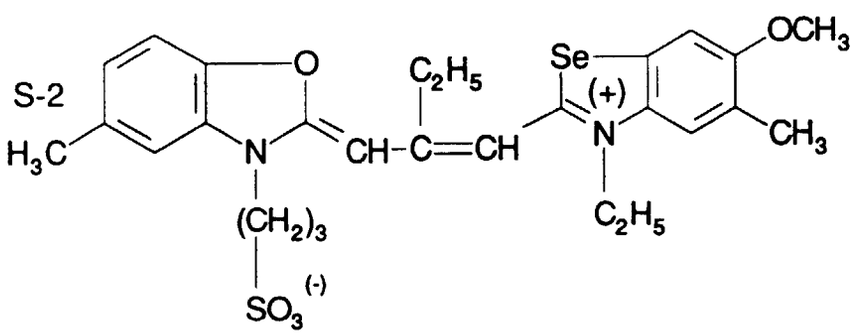
In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden zur Erzielung der spektralen Farbempfindlichkeiten als Sensibilisatoren Cyaninfarbstoffe verwendet, vor allem aus den Klassen der Oxa-, Thia- und Imidacarbo- und dicarbocyanine, deren Reduktionspotential, gemessen mit der Ag/AgCl-Elektrode, zwischen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

Geeignete Sensibilisatoren sind z.B.

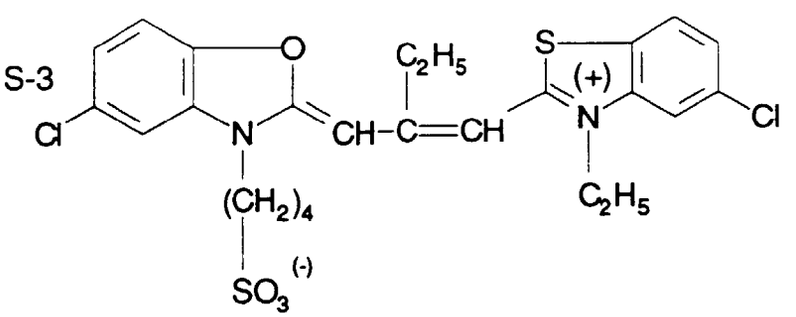
S-1



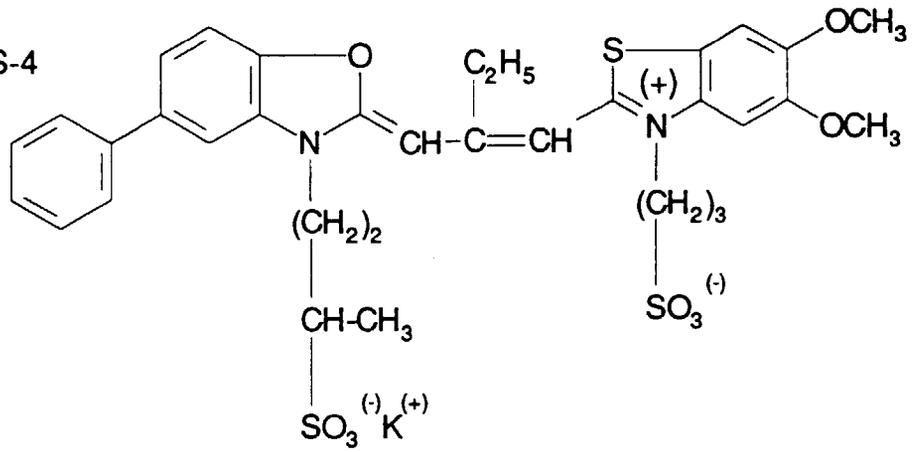
S-2



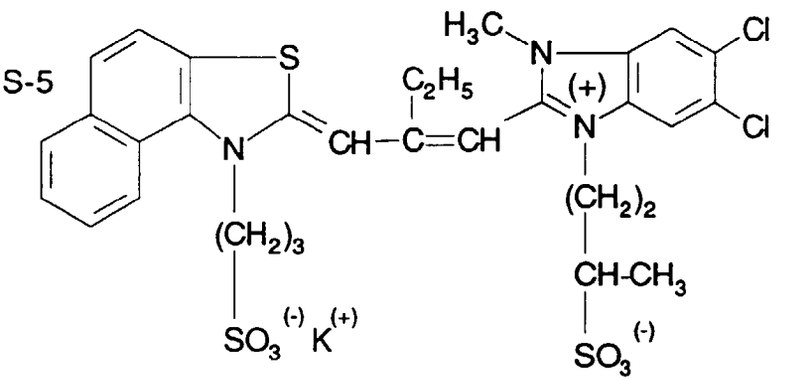
S-3



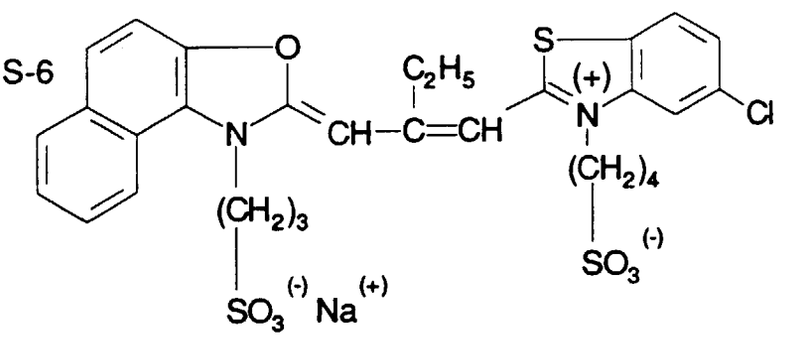
S-4



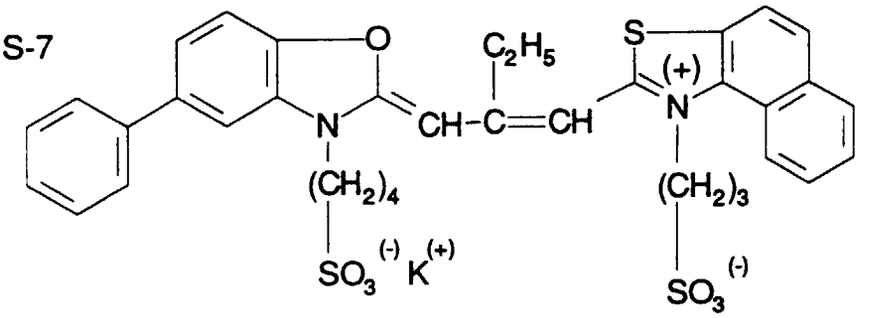
S-5



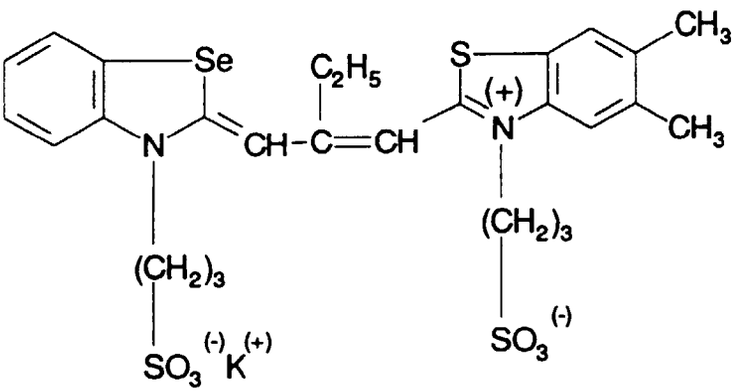
S-6

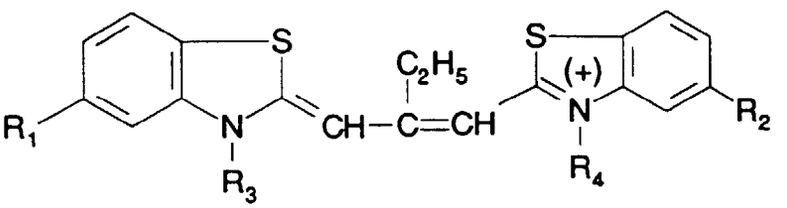


S-7



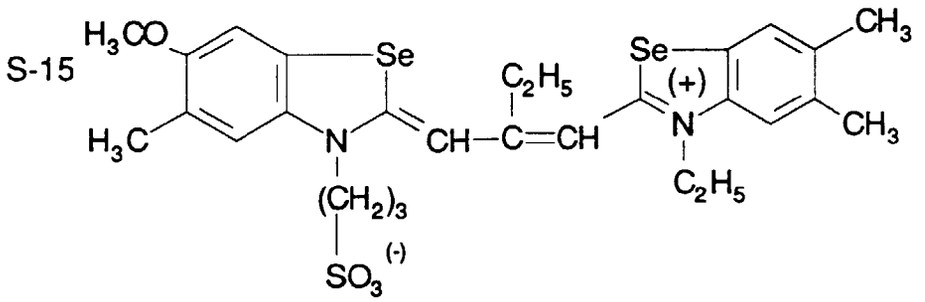
S-8



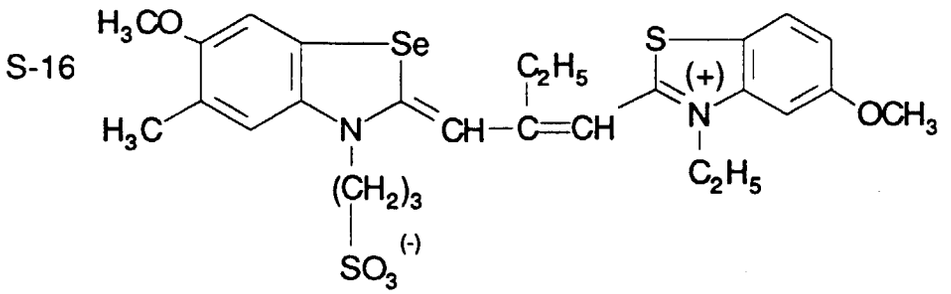


	R_1	R_2	R_3	R_4
S-9	Cl	Cl	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}$	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}(CH_3)_3NH^{(+)}$
S-10	Cl	Cl	$(CH_2)_4SO_3^{(-)}$	C_2H_5
S-11	Cl	Cl	$(CH_2)_2CH(CH_3)SO_3^{(-)}$	C_2H_5
S-12	CH_3	Cl	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}$	C_2H_5
S-13	CH_3	CH_3	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}$	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}K^{(+)}$
S-14	CH_3	CH_3	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}$	C_2H_5

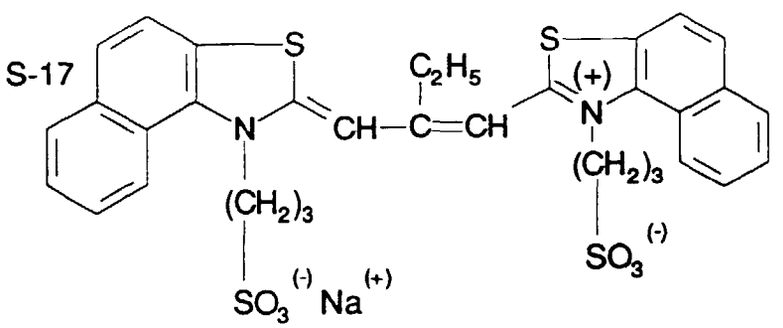
S-15

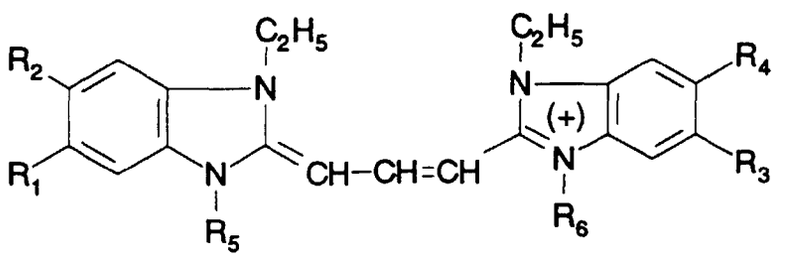


S-16



S-17



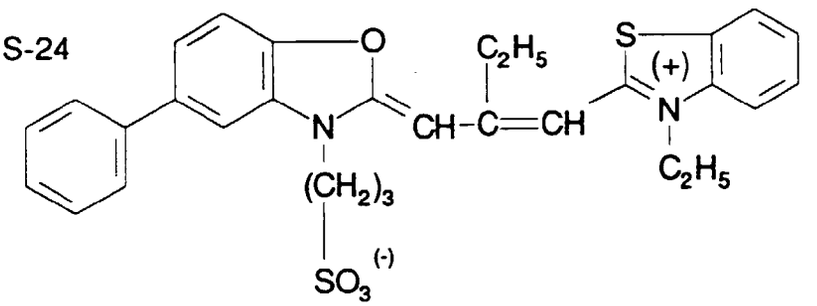


	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6
S-18	CN	H	CN	H	$(CH_2)_4SO_2N^{(-)}COCH_3$	C_2H_5

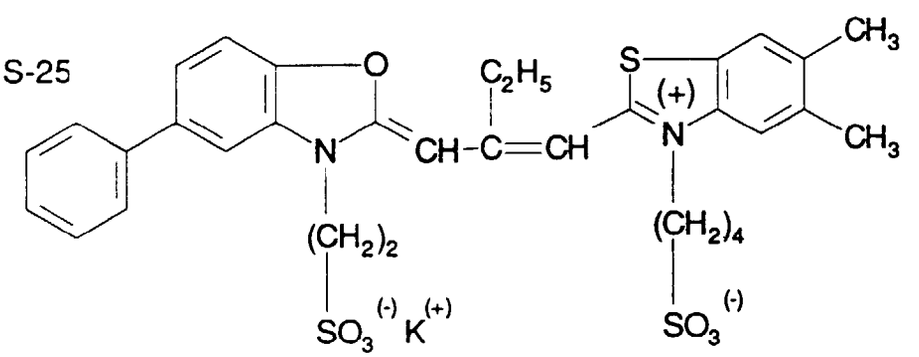
(fortgesetzt)

	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6
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	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}K^{(+)}$	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}$

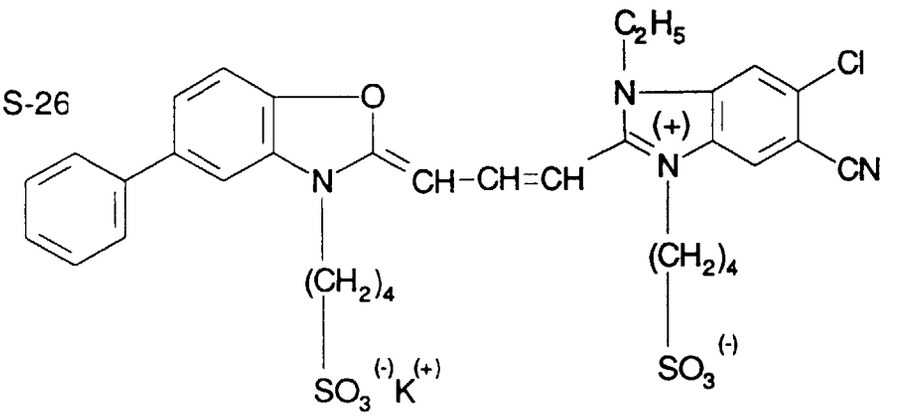
S-24

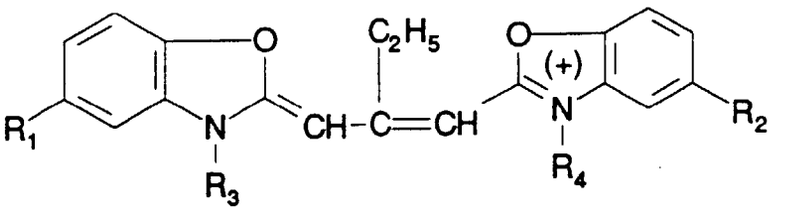


S-25



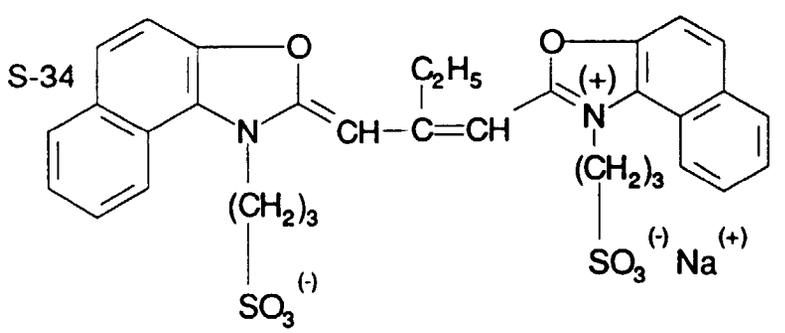
S-26



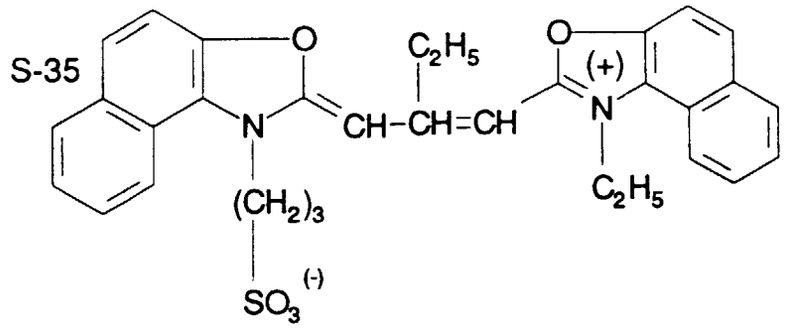


	R_1	R_2	R_3	R_4
S-27	C_6H_5	C_6H_5	$(CH_2)_2CH(CH_3)SO_3^{(-)}$	$(CH_2)_2CH(CH_3)SO_3^{(-)}K^{(+)}$
S-28	C_6H_5	C_6H_5	$(CH_2)_2SO_3^{(-)}$	$(CH_2)_2SO_3^{(-)}K^{(+)}$
S-29	C_6H_5	Cl	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}$	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}K^{(+)}$
S-30	C_6H_5	Cl	$(CH_2)_2CH(CH_3)SO_3^{(-)}$	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}K^{(+)}$
S-31	C_6H_5	Cl	$(CH_2)_2SO_3^{(-)}$	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}K^{(+)}$
S-32	Cl	Cl	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}$	$(CH_2)_3SO_3^{(-)}K^{(+)}$
S-33	C_6H_5	t-C_5H_{11}	$(CH_2)_2SO_3^{(-)}$	$(CH_2)_4SO_3^{(-)}K^{(+)}$

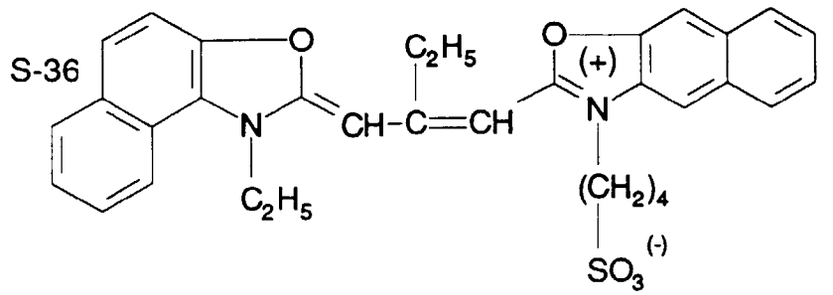
S-34



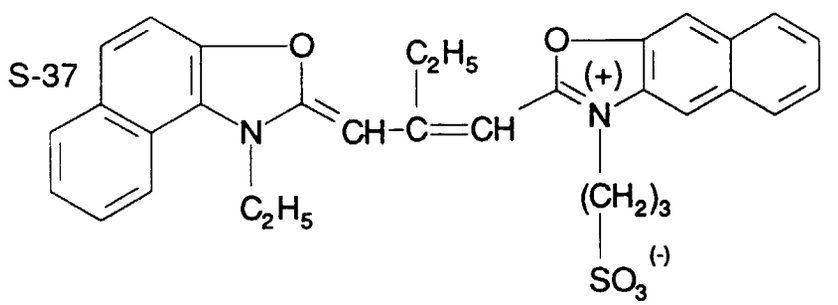
S-35



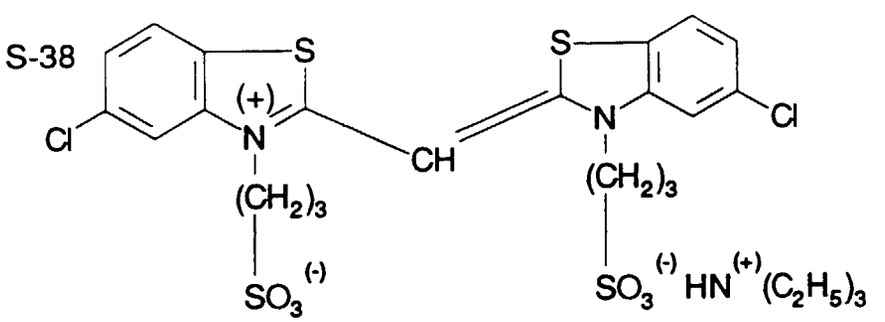
S-36



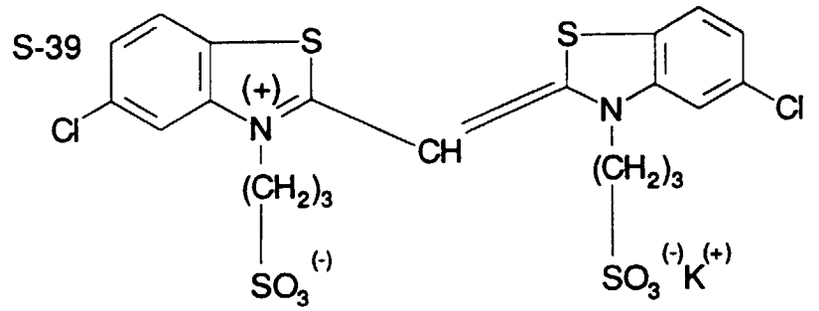
S-37



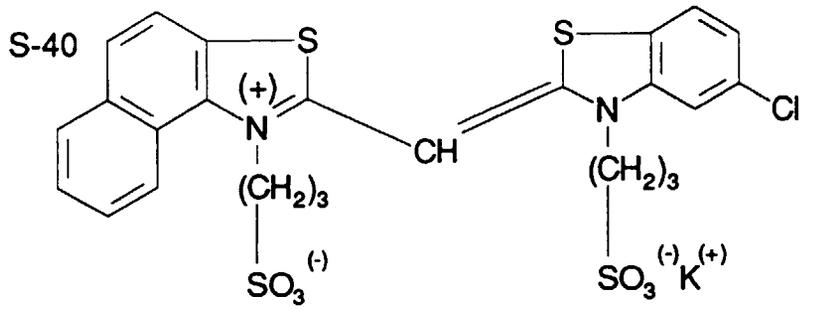
S-38



S-39



S-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 Kurzwitverarbeitung.

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

Vorteilhaft ist, die freien Halogenide aus der Gießlösung oder bereits aus den Silberhalogenidemulsionen zu entfernen. Das kann mittels Ultrafiltration, mittels Ionenaustausch oder mittels Silbersalzzugabe 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 Silberbromidiodidemulsionen, 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 bis 20 und darüber hinaus reichen.

Die Silberhalogenidkörner können auch einen mehrfach geschichteten Kornaufbau aufweisen, im einfachsten Fall mit einem inneren und einem äußeren Kombereich (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, Phtographic Emulsion Chemistry, The Focal Press, London (1966), V.L. Zelikmann et al, Making and Coating Phtographic 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 Silberionenüberschluß möglich. Außer durch Fällung können die Silberhalogenidkriställe auch durch physikalische Reifung (Ostwaldreifung), in Gegenwart von überschüssigem Halogenid und/oder Silberhalogenidkomplexierungsmittel 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 könnrn auch Salze oder Komplexe von Metallen, wie Cd, Zn, Pb, Tl, Bi, Ir, Rh, 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.

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 Ionenaustaucher. 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 chemichen Sensibilisierung unter definierten Bedingungen - pH, pAg, Temperatur, Gelatine-, Silberhalogenid- und Sensibilisatorkonzentration - bis zum Erreichen des Empfindlichkeits- und Schleieroptimums unterworfen. Die Verfahrenweise ist z.B. bei H. frieser "Die Grundlagen der Phtographischen 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, Amonioborane, 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, Meercaptobenzimidazole, Mercaptotetrazole, Mercaptothiadiazole, Mercaptopyrimidine, wobei diese Mercaptoazole auch eine wasserlöslichmachende Gruppe, z.B. eine Carboxylgruppe oder Sulfogruppe, enthalten können. Weitere geignete Verbndungen 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 und werden in Mengen von 0,2 - 2 mmol pro mol Silberhalogenid eingesetzt.

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 m^2. Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen $AgNO_3$ angegeben. Alle Silberhalogenidemulsionen waren pro 100g $AgNO_3$ 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
mittlerer Durchmesser [µm]	0,5	1,2	1,0	1,4
Verteilung V (%) +)	15	35	28	38
Kornform	kubisch	tafelförmig	tafelförmig	kompakt
Aspektverhältnis	1	4	8	2
$I^{(-)}$ (mol-%)	5	10	8	12
Gelantine/$AgNO_3$ (Gew.-Verhältnis)	0,5	0,3	0,5	0,5

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

Em 1 wird gemäß EP-A-152822, Em 4 wird gemäß EP-A-6543 hergestellt. Em 2 und Em4 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 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
0,4 g Ag und
3,0 g Gelatine

Schicht 2 (Zwischenschicht)
0,5 g Gelatine

Schicht 3 (1. rotsensibilisierte Schicht)
Em 1/Farbstoff S 13 (300 µmol/mol Ag; E_{Red}= -0,98V)

aus 1,7 g $AgNO_3$
2,0 g Gelatine
0,8 g Blaugrünkuppler

Schicht 4 (2. rotsensibilisierte Schicht)
Em 2/Farbstoff 13 (250 µmol/mol Ag)
aus 1,4 g $AgNO_3$
1,7 g Gelatine
0,3 g Blaugrünkuppler

Schicht 5 (Zwischenschicht)
1,0 g Gelatine

Schicht 6 (1. grünsensibilisierte Schicht)
Em 1/Farbstoff S 31 (300 µmol/molAg; E_{Red} = -1,21 V) aus
1,0 g $AgNO_3$
1,3 g Gelatine
0,5 g Purpurkuppler

Schicht 7 (2. grünsensibilisierte Schicht)
Em 3, Farbstoff S 31 (250 µmol/molAg) aus
1,3 g $AgNO_3$
1,0 g Gelatine
0,3 g Purpurkuppler

Schicht 8 (Zwischenschicht)
0,3 g Gelatine

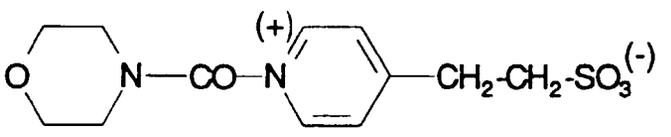
Schicht 9 (Gelbfilterschicht)
gelbes kolloidales Silbersol mit
70 mg Ag und
0,5 g Gelatine

Schicht 10 (1. blauempfindliche Schicht)
Em 1, Farbstoff S 39 (400 µmol/molAg; E_{Red} = -1,28 V) aus
0,8 g $AgNO_3$
1,1 g Gelatine
0,6 g Gelbkuppler

Schicht 11 (2. blauempfindliche Schicht)
Em 4, Farbstoff S 39 (300 µmol/mol Ag) aus
1,1g $AgNO_3$
0,8 g Gelatine
0,2 g Gelbkuppler

Schicht 12 (Zwischenschicht)
0,7 g Gelatine

Schicht 13 (Härtungsschicht)
0,24 g Gelatine
0,7 g Härtungsmittel der Formel



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.

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 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 $AgNO_3/m^2$.

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 (µmol/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 g $AgNO_3/m^2$, weniger als 10, vorzugsweise weniger als 7,5 beträgt.

2. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Spektralsensibilisatoren 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.

3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Spektralsensibilisatoren in einer Menge von 0,1 bis 2 mmol/mol, vorzugsweise 0,2 bis 1 mmol/mol Silberhalogenid eingesetzt werden.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die reduzierte Gesamtmenge an auswässerbarem Bromid und Chlorid mittels Ultrafiltration oder Ionenaustausch der Gießlösungen oder vorzugsweise der Emulsionen erreicht wird.

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 Mercaptoverbindungen enthalten sind.

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 eingesetzt werden, die ein Aspektverhältnis >5, vorzugsweise >7 aufweisen.

Claims

1. Colour photographic silver halide material having a support and applied thereon at least one red-sensitive, cyan-coupling silver halide emulsion layer, at least one green-sensitive, magenta-coupling silver halide emulsion layer and at least one blue-sensitive, yellow-coupling silver halide emulsion layer, characterised in that the total quantity of bromide and chloride removable by rinsing is less than 25 mmol/mol of silver halide, preferably less than 20 mmol/mol of silver halide, and the silver halide application rate, measured in g of $AgNO_3/m^2$, is less than 10, preferably less than 7.5.

2. Colour photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that cyanine dyes having a reduction potential, measured with an Ag/AgCl electrode, of between -0.8 and -1.3 V, preferably between -0.9 and -1.2 V, are used as spectral sensitisers.

3. Colour photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that the spectral sensitisers are used in a quantity of 0.1 to 2 mmol/mol, preferably of 0.2 to 1 mmol/mol of silver halide.

4. Colour photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that the reduced total quantity of bromide and chloride removable by rinsing is achieved by ultrafiltration or ion exchange of the casting solutions or, preferably, of the emulsions.

5. Colour photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that 0.2 to 2 mmol, preferably 0.4 to 1 mmol, of stabilisers from the classes of compounds comprising azaindenes, imidazoles, triazoles, tetrazoles, thiazoles and the corresponding mercapto compounds thereof, are present per mole of silver halide.

6. Colour photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that the pH value of casting solution is >6.5, preferably >7.5.

7. Colour photographic silver halide material according to claim 1, characterised in that emulsions having tabular silver halide crystals with an aspect ratio of >5, preferably of >7, are used in at least one silver halide emulsion layer.

Revendications

1. Matériau de photographie couleur aux halogénures d'argent comportant un support et, appliquées sur ce support, au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au rouge avec un coupleur de cyan, au moins une couche d'halogénure d'argent sensible au vert avec un coupleur de magenta et au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent sensible au bleu avec un coupleur de jaune, caractérisé en ce que la quantité totale de bromure et de chlorure extractibles à l'eau est inférieure à 25 mmol/mol d'halogénure d'argent, de préférence

inférieure à 20 mmol/mol d'halogénure d'argent, et la quantité appliquée d'halogénure d'argent, mesurée en g d'$AgNO_3/m^2$, est inférieure à 10, de préférence inférieure à 7,5.

2. Matériau de photographie couleur aux halogénures d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme sensibilisateurs spectraux des colorants de type cyanine dont le potentiel de réduction, mesuré avec l'électrode Ag/AgCl, est compris entre -0,8 et -1,3 V, de préférence entre -0,9 et -1,2 V.

3. Matériau de photographie couleur aux halogénures d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité de sensibilisateurs spectraux utilisés est de 0,1 à 2 mmol/mol, de préférence de 0,2 à 1 mmol/mol d'halogénure d'argent.

4. Matériau de photographie couleur aux halogénures d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité totale réduite de chlorure et de bromure extractibles à l'eau est obtenue par ultrafiltration ou échange d'ions des solutions de coulée ou de préférence des émulsions.

5. Matériau de photographie couleur aux halogénures d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient, par mole d'halogénure d'argent, 0,2 à 2 mmol, de préférence 0,4 à 1 mmol de stabilisants des classes de composés des azaindènes, des imidazoles, des triazoles, des tétrazoles, des thiazoles et des composés mercapto correspondants.

6. Matériau de photographie couleur aux halogénures d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH de la solution de coulée est supérieur à 6,5, de préférence supérieur à 7,5.

7. Matériau de photographie couleur aux halogénures d'argent selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans au moins une couche d'émulsion d'halogénure d'argent, sont introduites des émulsions à cristaux d'halogénure d'argent en plaquettes ayant un rapport d'aplatissement supérieur à 5, de préférence supérieur à 7.