

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 595 031 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93115452.0**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 1/015, G03C 1/035,
G03C 1/07**

(22) Anmeldetag: **24.09.93**

(30) Priorität: **07.10.92 DE 4233714**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.05.94 Patentblatt 94/18

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

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

D-51301 Leverkusen 1(DE)

(72) Erfinder: **Borst, Hans-Ulrich, Dr.
Waldstrasse 32**

D-50189 Elsdorf(DE)

Erfinder: **Endres, Lothar, Dr.**

Gerstenschlag 17

D-51467 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: **Öhlschläger, Hans, Dr.**

Am Katterbach 34

D-51467 Bergisch Gladbach(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidemulsionen.**

(57) Die Herstellung einer Silberhalogenidemulsion mit bis zu 20 Mol-% AgI durch Fällern einer Silberhalogenidemulsion A mit bis zu 100 Mol-% AgI und Zugabe einer Silberhalogenidemulsion B mit bis zu 40 Mol-% AgI und einer mittleren Korngröße von höchstens 0,25 µm, wobei die Emulsion B in wäßriger Gelatinelösung stets entweder aufgrund ihrer Korngröße oder aufgrund ihres Iodidgehaltes gegenüber Emulsion A die größere Löslichkeit aufweist, in Gegenwart von wenigstens zwei Verbindungen aus der Reihe Imidazol, Histidin (α-Amino-β-imidazolyl-(5)-propionsäure) und anderen monocyclischen, von SH-Gruppen freien, 5- oder 6-gliedrigen, heterocyclischen Verbindungen mit wenigstens einem Ringstickstoffatom, die in schwach saurer bis neutraler wäßriger Lösung schwerlösliche Silbersalze bilden, die unter Zusatz von Ammoniak bei pH > 9 wieder in Lösung gehen, wobei eine der wenigstens zwei Verbindungen Imidazol oder Histidin und wenigstens eine andere Verbindung nicht Imidazol oder Histidin ist, führt zu Emulsionen mit verbessertem Empfindlichkeits-/Korngrößenverhältnis.

EP 0 595 031 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidemulsionen, bei dem Emulsionen unterschiedlicher Löslichkeit gemischt und umgelöst werden.

Silberhalogenidemulsionen werden im allgemeinen durch Fällen von Silberhalogenid in einem Bindemittel hergestellt, wobei als Bindemittel vorzugsweise Gelatine verwendet wird. Die Fällung des Silberhalogenids kann dadurch erfolgen, daß zu einer gelatinehaltigen Halogenidlösung eine wäßrige Lösung eines Silbersalzes zugefügt wird. Die Größe der erhaltenen Silberhalogenidkörner wird u.a. durch die Temperatur der Lösung, die Einlaufzeit und den Halogenidüberschuß gesteuert.

Die Korngröße und die Korngrößenverteilung der Silberhalogenidkörner der erhaltenen Emulsionen werden weiterhin vor allem durch die sogenannte Ostwald-Reifung bestimmt. Unter der Ostwald-Reifung wird die Auflösung leichter löslicher Silberhalogenidkörner unter der Einwirkung von Silberhalogenidlösungsmitteln und anschließende Abscheidung des gelösten Silberhalogenids an schwerer löslichen Silberhalogenidkörnern verstanden.

Es ist weiterhin bekannt, die wäßrigen Lösungen eines Silbersalzes und eines Halogenids gleichzeitig in eine Vorlage einlaufen zu lassen (Doppelstrahl-Verfahren).

Zur Herstellung von Silberhalogenidemulsionen sind auch Verfahren bekannt, Emulsionen unterschiedlicher Korngröße zu mischen und in Gegenwart von Silberhalogenidlösungsmitteln eine Umlösung zu bewirken. Eine Voraussetzung für derartige Verfahren ist, daß die bei der Umlösung verwendeten Silberhalogenidkristalle unterschiedliche Löslichkeit aufweisen. Unterschiedliche Löslichkeiten können durch unterschiedliche Korngröße und/oder unterschiedliche Halogenidzusammensetzung hervorgerufen werden. Derartige Verfahren sind aus den US-Patentschriften 2 146 983, 3 206 313, 3 317 322, der deutschen Auslegeschrift 1 207 791, den Referat von D. Markocki und W. Romer in "Korpuskular Photographie", IV (1963), Seiten 149 ff., aus "Zhurnal Nauchnoi Prikladnoi Fotografi Kinematografi 5, No. 2 (1960), Seiten 81-83 und EP-PS 42 060 bekannt.

Die bei diesen Verfahren verwendete leichter lösliche Silberhalogenidemulsion ist vorzugsweise eine feinkörnige Silberhalogenidemulsion mit einem mittleren Korndurchmesser, der kleiner ist als der der schwerer löslichen Silberhalogenidemulsion.

Die Vorteile der angegebenen Umlöseverfahren liegen u.a. in der kontrollierten Ostwald-Reifung und vor allem in der Vermeidung örtlicher Silberionenübersättigungen.

Als Silberhalogenidlösungsmittel sind beispielsweise bekannt: Halogenide, vorzugsweise Alkali und Ammoniumhalogenide, insbesondere Bromide oder Chloride; Ammoniak; Thiocyanate, insbesondere Alkali oder Ammoniumthiocyanat; Sulfite, insbesondere Alkali oder Ammoniumsulfite; Thiosulfat; organische Amine; Thioether und Imidazolderivate. Geeignete Thioether sind beispielsweise beschrieben in den US-Patentschriften 3 271 157, 3 507 657, 3 531 289 und 3 574 628. Besonders geeignete Thioether sind weiterhin beschrieben in den deutschen Offenlegungsschriften 2 614 862 und 2 824 249. Geeignete Imidazolderivate sind beschrieben in der deutschen Offenlegungsschrift 27 58 711.

Durch die genannten Verfahren lassen sich sowohl hochempfindliche als auch feinkörnige Silberhalogenidemulsionen herstellen, jedoch ist es bisher nicht gelungen, beide Eigenschaften in einem ausreichenden Maß gemeinsam zu realisieren.

Aufgabe der Erfindung ist daher, ein Verfahren zur Herstellung hochempfindlicher, feinkörniger Silberhalogenidemulsionen zu finden, die niedrigen Schleier aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch ein verbessertes Umlöseverfahren gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung einer Silberhalogenidemulsion mit bis zu 20 Mol-% AgI durch Fällen einer Silberhalogenidemulsion A mit bis zu 100 Mol-% AgI und Zugabe einer Silberhalogenidemulsion B mit bis zu 40 Mol-% AgI und einer mittleren Korngröße von höchstens 0,25 µm, wobei die Emulsion B in wäßriger Gelatinelösung stets entweder aufgrund ihrer Korngröße oder aufgrund ihres Iodidgehaltes gegenüber Emulsion A die größere Löslichkeit aufweist, in Gegenwart von wenigstens zwei Verbindungen aus der Reihe Imidazol, Histidin (α -Amino- β -imidazolyl-(5)-propionsäure) und anderen monocyclischen, von SH-Gruppen freien, 5- oder 6-gliedrigen, heterocyclischen Verbindungen mit wenigstens einem Ringstickstoffatom, die in schwach saurer bis neutraler wäßriger Lösung schwerlösliche Silbersalze bilden, die unter Zusatz von Ammoniak bei pH > 9 wieder in Lösung gehen, wobei eine der wenigstens zwei Verbindungen Imidazol oder Histidin und wenigstens eine andere Verbindung nicht Imidazol oder Histidin ist.

Unter monocyclischen Verbindungen werden solche verstanden, die im gesamten Molekül keine anellierten Ringe besitzen. Unter Korngröße wird stets der Durchmesser der volumengleichen Kugel verstanden.

Der Iodidgehalt der Emulsion A beträgt vorzugsweise 10 bis 90 Mol-%.

Geeignet sind z.B. Imidazole, Oxazole, Thiazole, Triazole, Thiadiazole, Oxadiazole, Pyridine, Tetrazole und Pyrimidine, die durch Alkyl, vorzugsweise mit bis zu 4 C-Atomen wie Methyl, Ethyl, Isopropyl; Alkenyl

wie Allyl; Aryl wie Phenyl, Halogen wie Chlor oder Brom, Carbonsäuregruppen oder Derivate wie Carbal-
koxo oder Carbonamido: Sulfonsäuregruppen, Sulfonamid, Sulfone, Thioether wie Methylthio oder Carboxy-
alkylthio; substituierte oder unsubstituierte Aminogruppen substituiert sein können.

Die Umlösung erfolgt vorzugsweise bei einem E_{Ag} -Wert von -20 bis -120 mV, insbesondere -40 bis
-100 mV, bei einem pH-Wert von 4 bis 10, insbesondere 6 bis 8 und einer Temperatur von 40 bis 90 °C,
insbesondere 50 bis 75 °C. Die Umlösung ist unter diesen Bedingungen üblicherweise nach 20 Minuten
abgeschlossen (E_{Ag} ist das Potential zwischen einer Silberelektrode und einer gesättigten Kalomelelektro-
de).

Das Gelatine/Silberhalogenid-Gewichtsverhältnis, ausgedrückt als eingesetzte Silbernitratmenge, beträgt
bei der Umlösung bevorzugt 0,05 bis 1,0, insbesondere 0,1 bis 0,5.

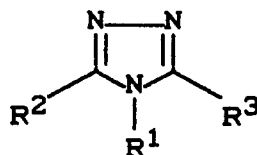
Die Emulsionen A und B, ausgedrückt als eingesetzte Silbernitratmenge, werden vorzugsweise im
Gewichtsverhältnis 1:1 bis 1:20 miteinander gemischt, vorzugsweise 1:2 bis 1:10. Die Emulsionen A und B
sind im wesentlichen Silberbromidioidemulsionen. Sie können auch geringe Anteile Silberchlorid enthalten.
Die Korngröße der Emulsion A reicht insbesondere von 0,1 bis 1,5 μm , die Korngröße der Emulsion B
insbesondere von 0,01 bis 0,2 μm .

Sofern der Iodidgehalt der Emulsion A zwischen 40 und 90 Mol-% liegt, besteht die Emulsion
überwiegend aus Körnern mit etwa 40 Mol-% AgI und reinen AgI-Körnern.

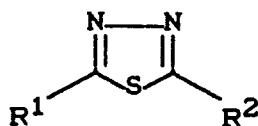
Der Iodidgehalt der Emulsion A kann durch entsprechende Wahl der für die Fällung vorgesehenen
Mischung löslicher Halogenide eingestellt werden. Es kann aber auch zunächst eine Emulsion mit
geringerem Iodidanteil gefällt und anschließend unter Zusatz von KI zum gewünschten höheren Iodidgehalt
konvertiert werden.

Geeignete SH-gruppenfreie N-Heterocyclen sind nachfolgend angegeben:

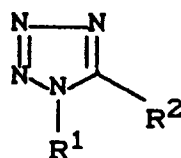
1,2,4-Triazole:



Thiadiazole:

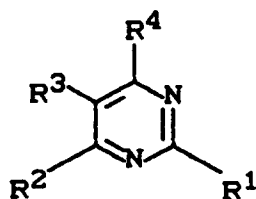


Tetrazole:



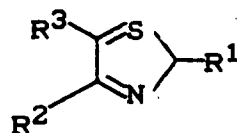
Pyrimidine:

5



10 Thiazole

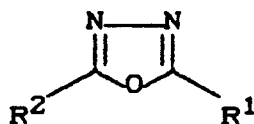
15



Oxadiazole:

20

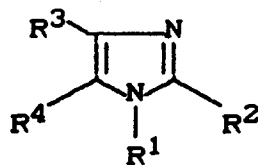
25



Imidazole:

30

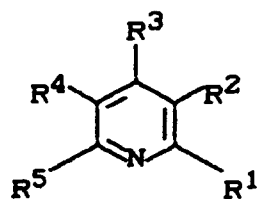
35



Pyridine:

40

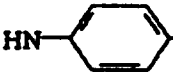
45



50

55

1,2,4-Triazolderivate

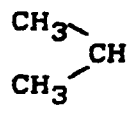
Verbindung	R ¹	R ²	R ³
I-1	H	S-CH ₂ -COOH	H
I-2	NH-CO-CH ₃	H	H
I-3	H	SO ₂ -CH ₂ -COOH	H
I-4	H	NH-CH ₂ -COOH	H
I-5	NHCO-(CH ₂) ₂ COOH	CH ₃	S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
I-6	(CH ₂)OH	H	H
I-7	H	S-CH-COOH CH ₃	H
I-8	CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₃	S-CH ₂ -COOH
I-9	H	SO ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ OH OH	H
I-10	HN-  -SO ₃ H	CH ₃	S-CH ₂ -COOC ₂ H ₅

Verbindung	R ¹	R ²	R ³
------------	----------------	----------------	----------------

I-11 H H H

I-12 H NH₂ H

I-13 CH₂-COOH H H

I-14 H  S-CH₃

I-15 H NH-CO-(CH₂)₂Cl H

I-16 H S-(CH₂)₂-CONH₂ H
 Thiadiazolderivate

Verbindung	R ¹	R ²
------------	----------------	----------------

I-17 NH₂ S-CH₂-COOH

I-18 S-C₂H₅ S-CH₂-COOH

I-19 S-CH₂-COOH H

I-20 S-CH₂-COOH S-CH₂-COOH

Tetrazolderivate

Verbindung	R ¹	R ²
------------	----------------	----------------

I-21 H NH-CO-(CH₂)₂Cl

I-22 H NH-CO-CH₃

I-23  S-CH₂-COOH

I-24 H NH-CO-CH₂Cl

I-25 C₂H₅ S-CH₂-COOH

Pyrimidinderivate

Verbindung	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
I-26	S-CH ₂ -COOH	S-CH ₂ -COOH	H	CH ₃
I-27	S-CH ₂ -COOH	NH ₂	H	OH
I-28	NH-CO-(CH ₂) ₂ COOH	H	H	CH ₃
I-29	S-CH ₂ -COOH	H	H	CH ₃

Thiazolderivate

Verbindung	R ¹	R ²	R ³
I-30	S-CH ₂ -COOH	CH ₃	COOH
I-31	S-CH ₂ -COOCH ₃	CH ₃	COOH
I-32	NHCOCH ₃	H	H
I-33	CH ₃	CH=CH-COOH	H
I-34	SCH ₂ COOH	H	H

Oxadiazolderivat

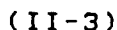
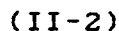
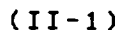
Verbindung	R ¹	R ²
I-35		S-CH ₂ -COOH

Pyridinderivat

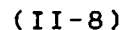
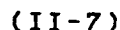
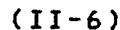
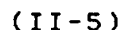
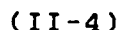
Verbindung	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
I-36	S-CH ₂ -COOH	H	H	H	H

Nicht geeignete Verbindungen sind z.B.

a)



b)



In einer bevorzugten Ausführungsform wird zunächst als Vorfällung die Emulsion A hergestellt, die gegebenenfalls konzentriert und entsalzt werden kann. Die weitere Substanzzufuhr, die erfindungsgemäß durch Zugabe der Emulsion B erfolgt, kann dabei so eingerichtet werden, daß mehr als 50 Mol-%, vorzugsweise mehr als 80 Mol-% des eingesetzten Silberhalogenids in der Form der Emulsion B zugesetzt wird. Auch die Emulsion B kann konzentriert und entsalzt werden.

8

weiten Grenzen variiert werden. Die Menge der erfindungsgemäß zu verwendenden Silberhalogenidlösungsmittel läßt sich im allgemeinen in einer Versuchsreihe leicht ermitteln und liegt im Fall von Imidazol und Histidin vorzugsweise zwischen 10^{-5} und 2,0 Mol pro Mol eingesetztem Silberhalogenid, insbesondere zwischen 10^{-3} und 0,3 Mol pro Mol eingesetztem Silberhalogenid und im Fall der von Imidazol und Histidin
 5 verschiedenen Verbindungen vorzugsweise 10^{-6} und 0,5 Mol pro Mol eingesetzten Silberhalogenid.

Erfindungsgemäß können grundsätzlich Emulsionen für die verschiedensten photographischen Materialien hergestellt werden, z.B. negativarbeitende Emulsionen mit hoher Oberflächenempfindlichkeit, negativarbeitende Emulsionen mit hoher Innenempfindlichkeit, direkt positiv arbeitende Emulsionen, die oberflächlich verschleiert oder oberflächlich unverschleiert sein können, Emulsionen mit geschichtetem Kornaufbau, print-out Emulsionen, Umkehremulsionen, Emulsionen für Schwarzweiß und für Colormaterialien sowie mit
 10 definierter Kornverteilung und Halogenidtopographie, insbesondere mit definiertem Halogenid-, insbesondere Iodidgradienten.

Die erfindungsgemäß hergestellten Silberhalogenidemulsionen sowie die Ausgangsemulsionen A und B können zur Entfernung der wasserlöslichen Salze entweder in bekannter Weise erstarrt, genudelt und gewässert werden oder auch mit einem Koagulieremittel koaguliert und anschließend gewaschen werden, wie es beispielsweise aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 614 862 bekannt ist. Die Entsalzung erfolgt besonders vorteilhaft durch Ultrafiltration.

Die erfindungsgemäß hergestellte Emulsion sowie auch gegebenenfalls die Ausgangsemulsionen, insbesondere die Emulsion A können chemisch sensibilisiert werden, z.B. durch Zusatz schwefelhaltiger Verbindungen bei der chemischen Reifung, beispielsweise Allylthiocyanat, Allylthioharnstoff, Natriumthiosulfat. Als chemische Sensibilisatoren können ferner auch Reduktionsmittel, z.B. die in den belgischen Patentschriften 493 464 oder 568 687 beschriebenen Zinnverbindungen, ferner Polyamine wie Diethylentriamin oder Aminomethylsulfinsäure-Derivate, z.B. gemäß der belgischen Patentschrift 547 323, verwendet werden. Weiterhin geeignet sind Selenverbindungen.

Geeignet als chemische Sensibilisatoren sind auch Edelmetalle bzw. Edelmetallverbindungen wie Gold, Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium oder Rhodium. Diese Methode der chemischen Sensibilisierung ist in dem Artikel von R. Koslowsky, Z. Wis. Phot. 46, 65-72 (1951), beschrieben.

Sowohl der Emulsion A als auch der Emulsion B können während der Fällung Fremdionen zur Dotierung zugefügt werden. Dieser Zusatz ist auch vor, während und nach der Umlösung möglich.
 30 Geeignete Verbindungen sind beispielsweise Ir- u. Rh-Verbindungen.

Sowohl die Emulsion A als auch die Emulsion B kann während der Fällung einer Reduktionsreifung unterzogen werden. Eine solche Reduktionssensibilisierung ist auch vor, während und nach der Umlösung möglich.

Diese Maßnahme und geeignete Verbindungen sind z.B. in EP 348 934, 368 304, 369 424, 371 338, 369 491, 378 841, 404 142, 435 270, 435 355 und US 4 917 997 beschrieben.

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, entweder bei nachfolgenden Fällungsschritten oder vor der chemischen Sensibilisierung einen Oxidationsschritt durchzuführen. Geeignete Verbindungen hierzu sind beispielsweise Thiosulfonsäurederivate, H_2O_2 und Quecksilber(II)-verbindungen.

Es ist ferner möglich, die Emulsionen mit Polyalkylenoxid-Derivaten zu sensibilisieren, z.B. mit Polyethylenoxid eines Molekulargewichtes zwischen 1.000 und 20.000, ferner mit Kondensationsprodukten von Alkylenoxiden und aliphatischen Alkoholen, Glykolen, cyclischen Dehydratisierungsprodukten von Hexitolen, mit alkylsubstituierten Phenolen, aliphatischen Carbonsäuren, aliphatischen Aminen, aliphatischen Diaminen und Amiden. Die Kondensationsprodukte haben ein Molekulargewicht von mindestens 700, vorzugsweise von mehr als 1.000. Zur Erzielung besonderer Effekte kann man diese Sensibilisatoren selbstverständlich
 40 kombiniert verwenden, wie in der belgischen Patentschrift 536 278 und in der britischen Patentschrift 727 982 beschrieben.

Die Emulsionen können auch optisch sensibilisiert sein, z.B. mit den üblichen Polymethinfarbstoffen wie Neutrocyaninen, basischen oder sauren Carbocyaninen, Rhodacyaninen, Hemicyaninen, Styrylfarbstoffen, Oxonolen und ähnlichen. Derartige Sensibilisatoren sind in F.M. Hamer: "The Cyanine Dyes and related
 50 Compounds" 1964, Interscience Publishers, John Wiley and Sons, beschrieben.

Die Emulsionen können die üblichen Stabilisatoren enthalten, z.B. homöopolare oder salzartige Verbindungen des Quecksilbers mit aromatischen oder heterocyclischen Ringen wie Mercaptotriazole, einfache Quecksilbersalze, Sulfoniumquecksilberdoppelsalze und andere Quecksilberverbindungen. Als Stabilisatoren sind ferner geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind in Birr: Z. Wiss. Phot. 47 (1952), 2-58, beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren sind u.a. heterocyclische Mercaptoverbindungen, z.B. Phenylmercaptoverbindungen, quaternäre Benzthiazol-Derivate und Benzotriazol.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, als Bindemittel oder Schutzkolloid für die erfindungsgemäße photographische Emulsion Gelatine zu verwenden, es können aber auch andere Kolloide verwendet werden. So können beispielsweise verschiedene synthetische hydrophile Materialien mit einem hohen Molekulargewicht, wie Pffropfpolymere von Gelatine und anderen Materialien mit einem hohem Molekulargewicht; Proteine, wie Albumin, Casein und dgl.; Cellulosederivate, wie Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Cellulosesulfat und dgl.; Saccharidderivate, wie Natriumalginat, Stärkederivate und dgl.; Homopolymere oder Copolymere, wie Polyvinylalkohol, teilweise acetalisierter Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Polyacrylamid, Polyvinylimidazol und Polyvinylpyrazol eingesetzt werden.

Geeignete Gelatine-Pffropfpolymere, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind solche, die erhalten werden durch Aufpfropfen von Homopolymeren oder Copolymeren von Vinylmonomeren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Derivaten davon, z.B. den Estern, Amiden, Acrylnitril, Styrol auf Gelatine. Bevorzugt sind insbesondere Pffropfpolymere von Gelatine mit Polymeren der Acrylsäure, Methacrylsäure, des Acrylamids, Methacrylamids und der Hydroxyalkylmethacrylate.

Die Emulsionen können in üblicher Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Formaldehyd oder halogensubstituierten Aldehyden, die eine Carboxylgruppe enthalten wie Mucobromsäure, Diketonen, Methansulfonsäureester und Dialdehyden.

Weiterhin können die photographischen Schichten mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethenimins oder des Acryloyltyps gehärtet werden. Beispiele derartiger Härter sind z.B. in der deutschen Offenlegungsschrift 2 263 602 oder in der britischen Patentschrift 1 266 655 beschrieben. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbphotographische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind.

Es ist ferner möglich, die photographischen Schichten bzw. die farbphotographischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten, wie in den britischen Patentschriften 1 193 290, 1 251 091, 1 306 544, 1 266 655, der französischen Patentschrift 71 02 716 oder der deutschen Offenlegungsschrift 2 332 317 beschrieben ist. Beispiele derartiger Härter sind alkyl- oder arylsulfonylgruppenhaltige Diazin-Derivate, Derivate von hydrierten Diazinen oder Triazinen, wie z.B. 1,3,5-Hexahydrotriazin, fluorsubstituierte Diazin-Derivate, z.B. Fluorpyrimidin, Ester von 2-substituierten, 1,2-Dihydrochinolin- oder 1,2-Dihydroisochinolin-N-carbonsäure, Brauchbar sind weiterhin Vinylsulfonsäurehärtter, Carbodiimid- oder Carbamoylhärter, wie z.B. in den deutschen Offenlegungsschriften 2 263 602, 2 225 230 und 1 808 685, der französischen Patentschrift 1 491 807, der deutschen Patentschrift 872 153 und der DD-A-7218 beschrieben. Weitere brauchbare Härter sind beispielsweise in der britischen Patentschrift 1 268 550 beschrieben.

Die vorliegende Erfindung kann sowohl für die Herstellung schwarz-weißer als auch farbiger photographischer Bilder angewendet werden. Farbige photographische Bilder können z.B. nach dem bekannten Prinzip der chromogenen Entwicklung in Anwesenheit von Farbkupplern, die mit dem Oxidationsprodukt von farbgebenden p-Phenylendiamin-Entwicklern unter Bildung von Farbstoffen reagieren, hergestellt werden.

Die Farbkuppler können beispielsweise dem Farbentwickler nach dem Prinzip des sogenannten Einentwicklungsverfahrens zugesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das photographische Material selbst die üblichen Farbkuppler, die in der Regel den Silberhalogenidschichten einverleibt sind. So kann die rotempfindliche Schicht beispielsweise einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des blaugrünen Teilfarbenbildes enthalten, in der Regel einen Kuppler vom Phenol- oder α -Naphtholtyp. Die grünempfindliche Schicht kann beispielsweise mindestens einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des purpurnen Teilfarbenbildes enthalten, wobei üblicherweise Farbkuppler vom Typ des 5-Pyrazolons, des Indazolons oder der Pyrazoloazole Verwendung finden. Die blauempfindliche Schicht kann beispielsweise einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung enthalten. Farbkuppler dieser Art sind in großer Zahl bekannt und in einer Vielzahl von Patentschriften beschrieben. Beispielshaft sei hier auf die Veröffentlichung "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III (1961) und K. Venkataraman in "The Chemistry of Synthetic Cyes", Vol. 4, 341-387, Academic Press, 1971, hingewiesen.

Als weitere nicht-diffundierende Farbkuppler können 2-Äquivalentkuppler verwendet werden; diese enthalten in der Kupplungsstelle einen abspaltbaren Substituenten, so daß sie zur Farbbildung nur zwei Äquivalente Silberhalogenid benötigen im Unterschied zu den üblichen 4-Äquivalentkupplern. Zu den einsetzbaren 2-Äquivalent-Kupplern gehören beispielsweise die bekannten DIR-Kuppler, bei denen der abspaltbare Rest nach Reaktion mit Farbentwickleroxidaionsprodukten als diffundierender Entwicklungsinhibitor in Freiheit gesetzt wird. Weiterhin können zur Verbesserung der Eigenschaften des photographischen Materials die sogenannten Weißkuppler eingesetzt werden, die ein farbloses Kupplungsprodukt liefern.

Die nicht-diffundierenden Farbkuppler und farbgebenden Verbindungen werden den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen oder sonstigen Gießlösungen nach üblichen bekannten Methoden zugesetzt. Wenn es sich um wasser- oder alkalilösliche Verbindungen handelt, können sie den Emulsionen in Form von wäßrigen Lösungen, gegebenenfalls unter Zusatz von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton oder Dimethylformamid, zugesetzt werden. Soweit es sich bei den nicht-diffundierenden Farbkupplern und farbgebenden Verbindungen um wasser- bzw. alkaliumlösliche Verbindungen handelt, können sie in bekannter Weise emulgiert werden, z.B. indem eine Lösung dieser Verbindungen in einem niedrigsiedenden organischen Lösungsmittel direkt mit der Silberhalogenidemulsion oder zunächst mit einer wäßrigen Gelatinelösung vermischt wird, worauf das organische Lösungsmittel in üblicher Weise entfernt wird. Ein so erhaltenes Gelatineemulgat der jeweiligen Verbindung wird anschließend mit der Silberhalogenidemulsion vermischt. Gegebenenfalls verwendet man zur Einemulgierung derartiger hydrophober Verbindungen zusätzlich noch sogenannte Kupplerlösungsmittel oder Ölformer; das sind in der Regel höhersiedende organische Verbindungen, die die in den Silberhalogenidemulsionen zu emulgierenden, nicht-diffundierenden Farbkuppler und Entwicklungsinhibitor abspaltenden Verbindungen in Form öligler Tröpfchen einschließen. Verwiesen sei in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die US-Patentschriften 2 322 027, 2 533 514, 3 689 271, 3 764 336 und 3 765 897.

Die erfindungsgemäß hergestellten Emulsionen können auf die üblichen Schichtträger aufgetragen werden, z.B. Träger aus Celluloseestern wie Celluloseacetat oder Celluloseacetobutyrat, ferner Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat oder Polycarbonate, insbesondere auf Basis von Bisphenylolpropan. Geeignet sind ferner Papierträger, die gegebenenfalls wasserundurchlässige Polyolefinschichten, z.B. aus Polyethylen oder Polypropylen, enthalten können, ferner Träger aus Glas oder Metall.

Die in den nachstehenden Beispielen eingesetzte Emulsion B ist eine Silberbromidemulsion, die eine mittlere Korngröße von 0,05 μm aufweist und 1,25 mol Silberhalogenid pro kg sowie 18 g Gelatine pro kg enthält.

Beispiel 1

Die AgBrI-Emulsion A1 wird mit Hilfe eines Doppelstrahlverfahrens hergestellt und enthält 1 mol Silberhalogenid und 32 g Gelatine pro kg. Die mittlere Korngröße liegt bei 0,4 μm , der Iodidgehalt bei 25 mol-%.

Jeweils 3000 g der Emulsion B werden mit 1500 g der Emulsion A1 vermischt und in Gegenwart der in Tabelle 1 angegebenen Substanzen bei 65 °C, pH 7,5 und einen E_{Ag} -Wert von -60 mV digeriert, bis die Umlösung abgeschlossen ist (etwa nach 20 Minuten). Anschließend wird koaguliert, gewaschen und schließlich unter Zusatz von Wasser- und Gelatine redispersiert. Danach wird eine optimale Reifung mit Gold- und Schwefelverbindungen durchgeführt. Die mittlere Korngröße beträgt 0,7 μm , der Iodidgehalt 7 mol-%.

Beispiel 2

Die AgBrI-Emulsion A2 wird mit Hilfe eines Doppelstrahlverfahrens hergestellt und enthält 1 mol Silberhalogenid und 32 g Gelatine pro kg. Die mittlere Korngröße liegt bei 0,7 μm , der Iodidgehalt bei 40 mol-%.

Jeweils 9000 g der Emulsion B werden mit 1500 g der Emulsion A2 vermischt und in Gegenwart der in Tabelle 2 angegebenen Substanzen bei 60 °C, pH 7,5 und einem E_{Ag} -Wert von -60 mV digeriert, bis die Umlösung abgeschlossen ist (nach etwa 20 Minuten). Die weitere Bearbeitung entspricht Beispiel 1. Die mittlere Korngröße beträgt 1,1 μm , der Iodidgehalt 4,7 mol-%.

Beispiel 3

Die AgBrI-Emulsion A3 wird mit Hilfe eines Doppelstrahlverfahrens hergestellt und enthält 1 mol Silberhalogenid und 32 g Gelatine pro kg. Die mittlere Korngröße beträgt 0,5 μm , der Jodidgehalt 70 mol-%, wobei zunächst mit einem Iodidgehalt von 30 mol-% gefällt und anschließend durch Zugabe von KI bis zum angegebenen Iodidgehalt konvertiert wird.

Jeweils 5800 g der Emulsion B werden mit 1500 g der Emulsion A3 vermischt und in Gegenwart der in Tabelle 3 angegebenen Substanzen bei 70 °C, pH 7,5 und E_{Ag} -60 mV digeriert, bis die Umlösung nach etwa 20 Minuten abgeschlossen ist. Die weitere Bearbeitung entspricht Beispiel 1.

Die mittlere Korngröße beträgt 1,1 μm , der Iodidgehalt 12 mol-%.

Tabelle 1

	1. Verbindung	Menge		2. Verbindung	Menge		E	S
		(Mol/Mol Ag)	(Mol/Mol Ag)		(Mol/Mol Ag)	(Mol/Mol Ag)		
1.1	Imidazol	0,07	-	-	-	100	21	
1.2	Histidin	0,20	-	-	-	90	19	
1.3	Imidazol	0,07		I-1	$5 \cdot 10^{-4}$	165	18	
1.4	Imidazol	0,07		I-7	$5 \cdot 10^{-4}$	141	16	
1.5	Imidazol	0,07		I-10	$5 \cdot 10^{-4}$	152	19	
1.6	Imidazol	0,07		I-20	$5 \cdot 10^{-4}$	175	22	
1.7	Histidin	0,20		I-9	$5 \cdot 10^{-4}$	155	20	
1.8	Histidin	0,20		I-18	$5 \cdot 10^{-4}$	180	18	
1.9	Histidin	0,20		I-23	$5 \cdot 10^{-4}$	151	21	
1.10	Histidin	0,20		I-29	$5 \cdot 10^{-4}$	169	19	
1.11	Histidin	0,20		I-31	$5 \cdot 10^{-4}$	173	17	
1.12	Histidin	0,20		II-1	$5 \cdot 10^{-4}$	42	15	
1.13	Imidazol	0,07		II-7	$5 \cdot 10^{-4}$	51	18	

E: rel. Empfindlichkeit, wobei eine Verdoppelung des angegebenen Wertes einer Verdoppelung der Empfindlichkeit entspricht.

S: Schleier

Beispiele 1.3 bis 1.11 sind erfindungsgemäße Beispiele, die ein besseres Empfindlichkeits-/Korngrößenverhältnis aufweisen.

Tabelle 2

	Menge		2. Verbindung	Menge		E	S
	1. Verbindung	(Mol/Mol Ag)		(Mol/Mol Ag)			
2.1	Imidazol	0,12	.	-	100	19	
2.2	Histidin	0,40	-	-	78	18	
2.3	Imidazol	0,12	I-2	10 ⁻²	155	21	
2.4	Imidazol	0,12	I-4	10 ⁻²	172	20	
2.5	Imidazol	0,12	I-35	10 ⁻²	178	19	
2.6	Imidazol	0,12	I-36	10 ⁻²	169	20	
2.7	Histidin	0,40	I-9	10 ⁻²	158	21	
2.8	Histidin	0,40	I-11	10 ⁻²	153	20	
2.9	Histidin	0,40	I-25	10 ⁻²	165	18	
2.10	Histidin	0,40	I-33	10 ⁻²	174	19	
2.11	Histidin	0,40	II-3	10 ⁻²	48	21	
2.12	Imidazol	0,12	II-8	10 ⁻²	39	19	

Beispiele 2.3 bis 2.10 sind erfindungsgemäße Beispiele, die ein besseres Empfindlichkeits-/Korngrößenverhältnis aufweisen.

Tabelle 3

	1. Verbindung	Menge		2. Verbindung	Menge		S
		(Mol/Mol Ag)	(Mol/Mol Ag)		(Mol/Mol Ag)	E	
3.1	Imidazol	0,08	-	-	-	100	21
3.2	Histidin	0,30	-	-	-	105	22
3.3	Imidazol	0,08		I-5	$3 \cdot 10^{-3}$	174	20
3.4	Imidazol	0,08		I-16	$3 \cdot 10^{-3}$	162	19
3.5	Imidazol	0,08		I-21	$3 \cdot 10^{-3}$	181	20
3.6	Imidazol	0,08		I-22	$3 \cdot 10^{-3}$	175	19
3.7	Imidazol	0,08		I-32	$3 \cdot 10^{-3}$	168	18
3.8	Imidazol	0,08		I-35	$3 \cdot 10^{-3}$	152	19
3.9	Histidin	0,30		I-1	$3 \cdot 10^{-3}$	163	20
3.10	Histidin	0,30		I-4	$3 \cdot 10^{-3}$	166	21
3.11	Histidin	0,30		I-12	$3 \cdot 10^{-3}$	149	19
3.12	Histidin	0,30		I-26	$3 \cdot 10^{-3}$	170	22
3.13	Histidin	0,30		I-28	$3 \cdot 10^{-3}$	174	21
3.14	Histidin	0,30		II-4	$3 \cdot 10^{-3}$	61	18
3.15	Imidazol	0,08		II-5	$3 \cdot 10^{-3}$	55	19
3.16	Imidazol	0,08		II-6	$3 \cdot 10^{-3}$	43	18

Beispiele 3.3 bis 3.13 sind erfindungsgemäße Beispiele, die ein besseres Empfindlichkeits-/Korngrößenverhältnis aufweisen.

Beispiel 4

Sowohl die nach 1.1 als auch nach 1.3 hergestellten Emulsionen werden neben einer optimalen Goldschwefelreifung auch einer optimalen Reifung unterzogen, bei der neben Gold- und Schwefelverbindun-

gen auch Selenverbindungen anwesend sind. Geeignete Selenverbindungen hierfür sind beispielsweise in EP 428 041, 458 278, 476 345 beschrieben.

Emulsion	Reifung	E	S
1.1	S/Au	100	21
1.1a	S/Se/Au	104	28
1.3	S/Au	165	18
1.3a	S/Se/Au	208	26

Beim erfindungsgemäßen Beispiel 1.3 findet eine wesentlich größere Steigung der Empfindlichkeit durch den Reifzusatz Selen statt als beim nicht erfindungsgemäßen Beispiel 1.1.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung einer Silberhalogenidemulsion mit bis zu 20 Mol-% AgI durch Fällung einer Silberhalogenidemulsion A mit bis zu 100 Mol-% AgI und Zugabe einer Silberhalogenidemulsion B mit bis zu 40 Mol-% AgI und einer mittleren Korngröße von höchstens 0,25 μm , wobei die Emulsion B in wäßriger Gelatinelösung stets entweder aufgrund ihrer Korngröße oder aufgrund ihres Iodidgehaltes gegenüber Emulsion A die größere Löslichkeit aufweist, in Gegenwart von wenigstens zwei Verbindungen aus der Reihe Imidazol, Histidin (α -Amino- β -imidazolyl-(5)-propionsäure) und anderen monocyclischen, von SH-Gruppen freien, 5- oder 6- gliedrigen, heterocyclischen Verbindungen mit wenigstens einem Ringstickstoffatom, die in schwach saurer bis neutraler wäßriger Lösung schwerlösliche Silbersalze bilden, die unter Zusatz von Ammoniak bei $\text{pH} > 9$ wieder in Lösung gehen, wobei eine der wenigstens zwei Verbindungen Imidazol oder Histidin und wenigstens eine andere Verbindung nicht Imidazol oder Histidin ist.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Iodidgehalt der Emulsion A 10 bis 90 mol-% beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umlösung bei E_{Ag} -20 bis -120 mV, pH 4 bis 10 und 40 bis 90 ° C erfolgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umlösung bei E_{Ag} -40 bis -100 mV, pH 6 bis 8 und 50 bis 75 ° C erfolgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gelatine/Silberhalogenidgewichtsverhältnis, ausgedrückt als eingesetzte Silbernitratmenge, bei der Umlösung 0,05 bis 1 beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gelatine/Silberhalogenidgewichtsverhältnis, ausgedrückt als eingesetzte Silbernitratmenge, bei der Umlösung 0,1 bis 0,5 beträgt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionen A und B, ausgedrückt als eingesetzte Silbernitratmengen, im Gewichtsverhältnis 1:1 bis 1:20 für die Umlösung eingesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsionen A und B, ausgedrückt als eingesetzte Silbernitratmengen, im Gewichtsverhältnis 1:2 bis 1:10 für die Umlösung eingesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die von Imidazol und Histidin unterschiedlichen monocyclischen, von SH-Gruppen-freien, heterocyclischen Verbindungen mit wenigstens einem Ringstickstoffatom, die in schwach saurer bis neutraler wäßriger Lösung schwerlösliche Silbersalze bilden, die unter Zusatz von Ammoniak bei $\text{pH} > 9$ in ammoniakalischer Lösung wieder in Lösung gehen, folgenden Klassen angehören: Imidazole, Oxazole, Thiazole, Triazole, Thiadiazole, Oxadiazole, Pyridine, Tetrazole und Pyrimidine.

- 10.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Imidazol und/oder Histidin in einer Menge von 10^{-5} bis 2,0 Mol/Mol Silberhalogenid und die von Imidazol und Histidin verschiedenen Verbindungen in einer Menge von 10^{-6} bis 0,5 Mol/Mol Silberhalogenid eingesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 5452

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
D,A	EP-A-0 002 759 (AGFA-GEVAERT AKTIENGESELLSCHAFT) * Seite 7, Zeile 1 - Zeile 30; Ansprüche 1-6 *	1-10	G03C1/015 G03C1/035 G03C1/07

D,A	EP-A-0 042 060 (AGFA-GEVAERT AKTIENGESELLSCHAFT) * Seite 10, Zeile 1 - Seite 13, Zeile 22; Ansprüche 1-7 *	1-10	

A	EP-A-0 421 740 (KONICA CORPORATION) * Seite 4, Zeile 10 - Seite 6, Zeile 51; Beispiel 2 *	1-10	

A	EP-A-0 006 543 (AGFA-GEVAERT AKTIENGESELLSCHAFT) * Seite 9, Zeile 28 - Seite 11, Zeile 7; Anspruch 1 *	1-10	

			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 7. Februar 1994	Prüfer Hindia, E
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 Patentdokument, 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	