

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 715 210 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.06.1996 Patentblatt 1996/23

(51) Int. Cl.⁶: **G03C 1/76**, G03C 1/34,
G03C 5/16

(21) Anmeldenummer: 95118639.4

(22) Anmeldetag: 27.11.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: 02.12.1994 DE 4442876

(71) Anmelder: **DU PONT DE NEMOURS**
(DEUTSCHLAND) GMBH
D-61343 Bad Homburg v.d.H. (DE)

(72) Erfinder: **Möller, Gerhard, Dr.**
D-63263 Neu-Isenburg (DE)

(54) **Spektral sensibilisiertes photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zu dessen Herstellung**

(57) Die Erfindung betrifft ein spektral sensibilisiertes photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial für das graphische Gewerbe, das durch den Zusatz eines Reduktions in einer von Silberhalogeniden freien Hilfsschicht in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 g pro Quadratmeter eine verminderte Empfindlichkeitsabnahme während der Lagerung in unbelichtetem Zustand aufweist sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen photographischen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterials.

EP 0 715 210 A2

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein spektral sensibilisiertes photographisches Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial, welches eine verminderte Abnahme der Empfindlichkeit während der Alterung aufweist sowie ein Verfahren zur Herstellung von solchen spektral sensibilisierten photographischen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien.

Photographische Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien finden in dem graphischen Gewerbe eine Vielzahl von Anwendungen. Beispiele hierfür sind die Herstellung von sogenannten Farbauszügen von farbigen Vorlagen. Diese Farbauszüge können anschließend direkt oder indirekt als Vorlage zur Herstellung von Druckplatten wie beispielsweise Offsetdruckplatten und Flexodruckplatten dienen.

Eine Silberhalogenidemulsion wird üblicherweise neben einer chemischen Sensibilisierung zusätzlich mit einem oder mehreren geeigneten Farbstoffen spektral sensibilisiert. Unter spektraler Sensibilisierung versteht der Fachmann eine Erweiterung des praktisch nutzbaren Empfindlichkeitsbereichs von Silberhalogenidemulsionen sowie Silberhalogenidemulsionsschichten nach größeren Wellenlängen hin durch Anfärben der Silberhalogenidkristalle mit Farbstoffen, die Licht dieser Wellenlängen absorbieren und für die Bildung des latenten Bildes nutzbar machen. Durch diese spektrale Sensibilisierung wird die Empfindlichkeit einer Silberhalogenidemulsion für Licht bestimmter Wellenlängen erhöht. Beispiele für solche spektral sensibilisierenden Farbstoffe und deren Anwendung in photographischen Silberhalogenidemulsionen sind in der Monographie "Spectral Sensitization" von H. Meier, The Focal Press, London und New York, (1968) und in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", fünfte Ausgabe, Band 20A, VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1992), auf den Seiten 10 bis 17 beschrieben.

Spektrale Sensibilisatoren für rot und/oder infrarot sensibilisierte Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien und die davon zu verwendenden Mengen sind dem Fachmann bekannt. Solche Sensibilisatoren erhöhen die Empfindlichkeit von Silberhalogenidemulsionen für Licht ab einer Wellenlänge von 600 nm. Beispiele für geeignete sensibilisierende Farbstoffe sind in den Patentschriften US 4,917,997 und US 3,682,640 sowie in Research Disclosure, Vol. 308, Nummer 308119 (Dezember 1989) Abschnitt IV A "sensitizing dyes" und den darin aufgeführten Zitaten beschrieben. [Research Disclosure wird von Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley Annex, 21a North Street, Elmsworth, Hampshire P010 7DQ, England herausgegeben.]

Geeignete spektral sensibilisierende Farbstoffe für den infraroten Spektralbereich sind beispielsweise in US 5,009,992 beschrieben.

Ein Verfahren zur Herstellung von Silberbildern unter Verwendung von mit rot sensibilisierenden Farbstoffen sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht enthaltenden Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien, welches eine Naßverarbeitung umfaßt, ist beispielsweise in EP-A 04 27 892 beschrieben.

Nachteil bei Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien, welche mit mindestens einem Farbstoff spektral sensibilisiert sind, ist die Abnahme der Empfindlichkeit während deren Lagerung. Dies stört bei deren Verwendung, da es zu Qualitätsschwankungen der daraus hergestellten Bilder führen kann. Dieser Effekt tritt besonders bei photographischen Aufzeichnungsmaterialien auf, welche für Wellenlängen von mindestens 600 nm spektral sensibilisiert sind. Solche Aufzeichnungsmaterialien finden in Belichtungsgeräten, welche zur Belichtung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien geeignet sind und als Lichtquelle Helium/Neon-Laser, Infrarotlaser oder rot emittierende Laserdioden nutzen, Verwendung.

Die Verwendung von Reduktionen wie Ascorbinsäure und ihrer Derivate in Silberhalogenidemulsionen ist bekannt. So wird der Zusatz von Ascorbinsäure und Ascorbinsäurederivate in EP-A 04 04 142 und EP-A 03 78 841 zu Silberhalogenidemulsionen zur Reduktionssensibilisierung vorgeschlagen.

Zur sogenannten "Supersensibilisierung" von sensibilisierende Farbstoffe enthaltenden Silberhalogenidemulsionen wurde in US 4,897,343 der Zusatz von Ascorbinsäure und ein Alkalimetallsulfid in einer Menge von jeweils $1 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ Mol pro Mol Silber vorgeschlagen, wobei die Verwendung von rot sensibilisierende Farbstoffe bevorzugt ist.

In der Patentschrift US 4,917,997 wird die Verwendung von Ascorbinsäure in Verbindung mit rot sensibilisierenden Farbstoffen in Silberhalogenidemulsionen beschrieben.

Die Verwendung von Reduktionsmitteln in spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionen ist in GB-A 1,064,193 beschrieben.

Wird eine in einer der zuvor genannten Weisen sensibilisierte Silberhalogenidemulsion zu einem photographischen Aufzeichnungsmaterial verarbeitet, so zeigt dieses Aufzeichnungsmaterial jedoch noch immer eine in Abhängigkeit vom Alter des Materials unzufriedenstellende Abnahme der Empfindlichkeit, was sich besonders in Vergleich der sensitometrischen Daten von 2 Tage oder 3 Monate nach Herstellung vergleichbar belichteten und verarbeiteten Proben bemerkbar macht.

Ascorbinsäure wurde auch als Entwicklersubstanz in Form eines Zusatz in einer Hilfsschicht in Mengen von mehr als 1,2 g/m² in FR-A 1 591 741 vorgeschlagen. Eine solch hohe Menge an Ascorbinsäure in einer Hilfsschicht eines photographischen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterials besitzt aber einen schädlichen Einfluß auf dessen photographische Eigenschaften.

Zur Verminderung des Verlustes der Empfindlichkeit mit der Alterung von unbelichteten spektral sensibilisierten Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien wurden bereits verschiedene Verfahren und Zusätze zu den verwendeten

Silberhalogenidemulsionen und/oder Hilfsschichten vorgeschlagen. Beispiele hierfür sind in der Monographie von E. J. Birr: "Stabilization of photographic silver halide emulsions", The Focal Press, London und New York, 1974 zusammengefaßt. Alle diese Maßnahmen für sich alleine oder in Kombination erweisen sich aber in der Praxis aus verschiedenen Gründen als unzureichend.

5 Es war jedoch bisher noch keine Maßnahme bekannt, welche den Verlust der Empfindlichkeit von unbelichteten spektral sensibilisierten Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien, insbesondere solchen welche für einen Wellenlängenbereich oberhalb von 600 nm spektral sensibilisiert sind, während der Lagerung in zufriedenstellendem Maße verhindert und keinen negativen Einfluß auf die Verwendbarkeit der Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien hat.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung von einem photographischem Aufzeichnungsmaterial, welches mindestens eine mit mindestens einem Farbstoff spektral sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht enthält und einen geringeren zeitlichen Empfindlichkeitsverlust während der Lagerung aufweist.

Weitere Aspekte der Aufgaben der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein photographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 sowie einem Verfahren zur Herstellung eines solchen Materials nach Anspruch 8.

15 Geeignete Reduktone sind beispielsweise Isoascorbinsäure, Reduktinsäure, Trioseredukton, Ascorbinsäure sowie alle Stereoisomere der zuvorgenannten Verbindungen und/oder deren gegebenenfalls substituierte Ammonium- und Metallsalze.

20 Geeignete Reduktonderivate sind beispielsweise N,N'-Dialkylaminohexosereduktone wie beispielsweise in GB-1,255,084 beschrieben und Ascorbinsäurederivate wie beispielsweise Ascorbinsäure-6-acetat, Ascorbinsäure-6-benzoat, Ascorbinsäure-5,6-diacetat, Ascorbinsäure-5,6-O-isopropyliden and Ascorbinsäure-6-palmitat sowie alle Stereoisomere der zuvorgenannten Verbindungen und/oder deren gegebenenfalls substituierte Ammonium- und Metallsalze. Ungeeignet sind dagegen solche Reduktonderivate, welche nicht mehr die reduzierenden Eigenschaften der Reduktone aufweisen.

25 Bei den Metallsalzen finden als Kationen beispielsweise ein-, zwei- und dreiwertige Kationen Verwendung. Beispiele solcher Metalle sind Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Eisen and Strontium.

Bevorzugt sind Ascorbinsäure and Ascorbinsäurederivate, deren Stereoisomere und/oder deren Alkalimetallsalze.

Die Reduktone and Reduktonderivate können auch in Form von wasserlöslichen Salzen erfindungsgemäß Verwendung finden. Ein Beispiel hierfür ist das Natriumsalz der Ascorbinsäure.

Erfindungsgemäß können ein oder mehrere Reduktone und/oder Reduktonderivate verwendet werden.

30 Die Reduktone und/oder Reduktonderivate können in verschiedenen Hilfsschichten des photographischen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterials enthalten sein. In einer bevorzugten Ausführung ist mindestens ein Redukton und/oder Reduktonderivat in einer über der Silberhalogenidemulsionsschicht liegenden Schutzschicht enthalten. Die Reduktone und/oder Reduktonderivate können auch in mehreren Hilfsschichten eines photographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterials nebeneinander enthalten sein.

35 Eine geeignete Menge der Summe von Reduktonen und/oder Reduktonderivaten in einer Hilfsschicht liegt bei einem Flächengewicht zwischen 0,0001 und 0,5 g/m² vor. Bevorzugter Bereich ist dabei ein Flächengewicht zwischen 0,001 and 0,1 g/m², wobei der Bereich zwischen 0,005 and 0,05 g/m² besonders bevorzugt ist.

40 Die Obergrenze für eine geeignete Menge der Summe der Reduktone und/oder Reduktonderivate ergibt sich unter anderem durch eine nicht mehr tolerierbare Verschlechterung von photographischen Eigenschaften wie beispielsweise Schleier oder Gradation. Damit sind solche Mengen an Reduktonen und/oder Reduktonderivaten, die die Funktion des Entwicklers zum wesentlichen Teil übernehmen können, nicht für die erfindungsgemäße Anwendung geeignet.

45 Das photographische Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial kann auf beiden Seiten des Trägermaterials neben einer oder mehrerer spektral sensibilisierten Emulsionsschichten eine oder mehrere unterschiedliche Hilfsschichten wie beispielsweise haftvermittelnde Schichten, Gleitschichten, Schutzschichten, Zwischenschichten, Antiröll- oder NC-Schichten (NC = non curling), Antistatikschichten sowie Farbmittel enthaltende Schichten wie beispielsweise Lichthofschutz-Schichten enthalten.

Als Schutzschicht wird die am weitesten von der Unterlage entfernte, kein Silberhalogenid enthaltende Schicht bezeichnet. Solche Schutzschichten enthalten neben hydrophilen Bindemitteln wie beispielsweise Gelatine, welche sowohl durch Säuren als auch alkalischen Aufschluß hergestellt sein kann und oberflächenaktiven Stoffen gegebenenfalls auch andere Stoffe, welche die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften des photographischen Aufzeichnungsmaterials beeinflussen. Zu diesen Stoffen gehören neben den erfindungsgemäßen Reduktonen beispielsweise Gleitmittel, Perfluoralkylgruppen enthaltende oberflächenaktive Stoffe, Latices (polymere organische Teilchen), Stabilisatoren, feinteilige SiO₂-Dispersionen, Mattierungsmittel (Abstandhalter), Härtungsmittel, antistatisch wirkende Stoffe sowie Konservierungsmittel.

55 In einer bevorzugten Ausführung wird ein spektral sensibilisiertes Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial verwendet, welches zwischen einer spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht und einer auf der gleichen Seite des Trägermaterials gelegenen erfindungsgemäßen, mindestens ein Redukton und/oder Reduktonderivat enthaltenden Hilfsschicht noch wenigstens eine mindestens Gelatine enthaltende Zwischenschicht mit einem Flächengewicht von

0,05 bis 1,0 g Gelatine pro Quadratmeter enthält. Besonders bevorzugt ist dabei ein Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial, bei dem mindestens ein Redukton und/oder Reduktonderivat in der Schutzschicht enthalten ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführung wird ein spektral sensibilisiertes Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial verwendet, das nur auf einer Seite des Trägermaterials eine oder mehrere spektral sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschichten enthält und bei dem sich die erfindungsgemäße mindestens ein Redukton und/oder Reduktonderivat enthaltende Hilfsschicht auf der anderen Seite des Trägermaterials befindet. Dabei können sich auf der eine oder mehrere spektral sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschichten enthaltenden Seite des Trägermaterials zusätzlich weitere mindestens ein Redukton und/oder Reduktonderivat enthaltende Hilfsschichten befinden.

Die photographischen Emulsionen können nach verschiedenen Methoden aus löslichen Silbersalzen und löslichen Halogeniden hergestellt werden.

Während der Herstellung und/oder physikalischen Reifung der Silberhalogenidemulsion können Metallionen wie beispielsweise solche von Cadmium, Zink, Thallium, Quecksilber, Iridium, Rhodium sowie Eisen oder deren Komplexe zugegen sein.

Nach abgeschlossener Kristallbildung oder auch schon zu einem früheren Zeitpunkt werden die löslichen Salze aus der Emulsion entfernt, zum Beispiel durch Nudeln und Waschen, durch Flocken und Waschen, durch Ultrafiltration oder mit Hilfe von Ionenaustauschen.

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. Bei der chemischen Sensibilisierung können chemische Sensibilisatoren wie beispielsweise aktive Gelatine, Schwefel-, Selen- oder Tellurverbindungen, Salze oder Komplexe von Gold, Platin, Rhodium, Palladium, Iridium, Osmium, Rhenium, Ruthenium alleine oder in Kombination Verwendung finden. Verfahrensweisen sind zum Beispiel bei H. Frieser "Die Grundlagen der Photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden", Seite 675-734, Akademische Verlagsgesellschaft (1968) oder in T. H. James, The theory of the photographic process, 4th ed., Macmillan Publishing C., Inc., New York, S. 149-160, und in den darin zitierten Publikationen beschrieben.

Der Silberhalogenidemulsion kann in Verlauf der Herstellung ein zur Reduktionssensibilisierung geeignete Verbindung zugesetzt werden. Der Begriff "Reduktionssensibilisierung" bedeutet hier, daß der Emulsion ein reduzierendes Agens zugesetzt wird und dadurch die Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenidemulsion erhöht wird. Der Zusatz kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt des Herstellungsprozesses erfolgen, also beispielsweise während der Fällung des Silberhalogenids sowie vor, während oder nach der chemischen Reifung. Als reduzierende Agentien eignen sich beispielsweise Zinn-(II)-chlorid, Hydrazin und bestimmte Hydrazinderivate, Glutardialdehyd, Glutardialdehydisulfid, Formamidinsulfinsäure, Thioharnstoffdioxid, Silane, Reduktone wie Ascorbinsäure, Ascorbinsäurederivate und vergleichbar reduzierend wirkende Zucker, Polyamine wie beispielsweise Dimethylentriamin oder Spermin sowie Borane wie beispielsweise Dimethylaminoboran.

Die Reduktionssensibilisierung kann auch durch Behandlung der Emulsion mit gasförmigem Wasserstoff oder durch Digerieren der Emulsion bei Silberionenüberschuß herbeigeführt werden.

Die Schichten des photographischen Aufzeichnungsmaterials können Stoffe zur Stabilisierung der Emulsion gegen Schleierbildung oder zur Stabilisierung anderer photographischer Eigenschaften wie beispielsweise Empfindlichkeit enthalten. Zu diesen Stoffen gehören beispielsweise Bromide, Benzothiazoliumsalze, Nitroindazole, Nitrobenzimidazole, Mercaptothiazole, Mercaptobenzothiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptothiodiazole, Chlorobenzimidazole, Bromobenzimidazole, Aminotriazole, Benzotriazole, Nitrobenzotriazole, Mercaptopyrimidine, Mercaptotriazine, Thioketoverbindungen wie zum Beispiel Oxazolinthion, Azaindolizine wie Thazaindolizine und Tetraazaindolizine wie das besonders bevorzugte 5-Hydroxy-7-methyl-1,3,4,-triazaindolizin, und Mercaptotetrazole wie zum Beispiel 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol. Diese Stoffe können für sich alleine oder in Kombination mit anderen Stoffen dieser Gruppe in den Schichten des photographischen Aufzeichnungsmaterials enthalten sein.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen photographischen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien können die hydrophile Bindemittel enthaltenden Schichten organische oder anorganische Härtungsmittel enthalten. Die Härtung einer Schicht kann auch bewirkt werden, indem die zu härtende Schicht mit einer Schicht überschichtet wird, die ein diffusionsfähiges Härtungsmittel enthält, wie es beispielsweise in DE-A 38 36 945 beschrieben ist. Das Härtungsmittel kann im Verlauf der Herstellung von Emulsionslösungen und/oder Gießlösungen für Hilfsschichten zugesetzt werden. Eine weitere mögliche Zugabeform ist das Injizieren einer Lösung des Härtungsmittels in mindestens eine Emulsions- oder Gießlösung während dessen Transports vom Vorratskessel zur Gießeinrichtung. Geeignete Lösungsmittel hierfür sind neben Wasser andere mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie beispielsweise Äthanol, Aceton, Dimethylsulfoxid oder 1,4-Dioxan.

Zur Stabilisierung der Härtermittellösung können Stoffe oder Stoffgemische zugegen sein, welche den pH-Wert der Härtermittellösung einstellen und/oder puffern. Beispiel hierfür ist der in DE-C 28 20 108 beschriebene Boratpuffer.

Beispiele für solche in photographischen Aufzeichnungsmaterialien verwendbaren Härtungsmittel sind Chromsalze wie Chromalaun, Aldehyde wie Formaldehyd, Glyoxal und Glutardialdehyd, N-Methylolverbindungen wie N,N'-Dimethylolharnstoff, reaktive Vinylgruppen tragende Verbindungen wie 1,3-Bis-(vinylsulfonyl)-2-propanol, Bis-(vinylsulfonyl)methylether, N,N',N''-trisacryloylhexahydrotriazin, polymere Härtungsmittel wie beispielsweise in DE-C 32 23 621

beschrieben, 1,3-Bis-carbamoylimidazoliumverbindungen wie in DE-B 41 19 982 beschrieben oder Carbamoylpyrimidiniumverbindungen wie beispielsweise in DE-C 23 17 677 beschrieben. Es können auch zwei oder mehr Härtungsmittel nebeneinander Verwendung finden. In einer bevorzugten Ausführung wird als Härtungsmittel zumindest anteilig Formaldehyd verwendet. Besonders bevorzugt ist eine Verwendung von mindestens 20 Mol-% Formaldehyd bezogen auf die gesamte Härtermittelmenge.

Die Menge eines sensibilisierenden Farbstoffes oder einer Kombination von Farbstoffen, die zur maximal erreichbaren Sensibilisierung der Silberhalogenidemulsion in dem Absorptionsspektrum des Farbstoffes notwendig ist, kann vom Fachmann leicht mit Hilfe geeigneter Experimente ermittelt werden.

Als spektrale Sensibilisatoren in der Silberhalogenidemulsion können beispielsweise Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Hemicyaninfarbstoffe, Styrylfarbstoffe enthalten sein. Es kann ein spektraler Sensibilisator alleine oder eine Kombination von mindestens zwei spektralen Sensibilisatoren verwendet werden.

Solche spektralen Sensibilisatoren oder Kombinationen von spektralen Sensibilisatoren werden üblicherweise in Silberhalogenidemulsionen in einer Menge von 20 mg bis 3,0 g pro Mol Silberhalogenid angewendet.

Die Verwendung von spektralen Sensibilisatoren zur Sensibilisierung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien für rotes und/oder infrarotes Licht einer Wellenlänge von mindestens 600 nm ist bevorzugt.

Besonders bevorzugt sind dabei solche spektral sensibilisierend wirkenden Farbstoffe, welche Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien für Licht einer Wellenlänge von 600 bis 1050 nm sensibilisieren.

Besonders bevorzugt sind dabei Cyaninfarbstoffe und Merocyaninfarbstoffe.

Die Silberhalogenidemulsion kann einem Verfahren zur Supersensibilisierung unter Verwendung von Supersensibilisatoren wie beispielsweise Ascorbinsäure in Verbindung mit Farbstoffen und gegebenenfalls weiteren Stoffen unterzogen werden. Auch in diesem Fall ist der erfindungsgemäße Einsatz von Reduktionen und/oder Reduktonderivaten vorteilhaft.

Das photographische Aufzeichnungsmaterial kann auf einer oder beiden Seiten des Trägermaterials jeweils eine oder mehrere Silberhalogenidemulsionsschichten aufweisen. In einer bevorzugten Form enthält das photographische Aufzeichnungsmaterial nur auf einer Seite des Trägermaterials mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht.

Unter Silberauftrag wird das Gewicht an Silber in Form seiner Ionen in den die Silberhalogenidkristalle enthaltenden Schichten, bezogen auf die Flächeneinheit des photographischen Silberhalogenidmaterials, verstanden. Die Werte für den Silberauftrag sind in Gramm/Quadratmeter angegeben und beziehen sich auf die Summe aller Silberhalogenid enthaltenden Schichten des Aufzeichnungsmaterials.

Der Silberauftrag liegt bei spektral sensibilisierten Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien üblicherweise im Bereich zwischen 0,5 g/m² und 8 g/m².

Die Silberhalogenidkristalle in der Silberhalogenidemulsion können eine regelmäßige Kristallform wie beispielsweise Kuben, Oktaeder oder Kubooktaeder oder eine weniger regelmäßige Form wie Platten, Einfachzwillinge mit (111) und/oder (100) Begrenzungsflächen oder Sphären aufweisen. Desweiteren können Silberhalogenidemulsionen auch Mischungen aus mindestens zwei dieser Kristallformen enthalten.

Bevorzugt werden kubische Silberhalogenidkristalle mit einem mittleren Kornvolumen von 0,001 bis 1,0 µm³ verwendet.

Der mittlere Korndurchmesser einer Silberhalogenidemulsion zur Berechnung des Kornvolumens kann mit Hilfe von verschiedenen Methoden wie beispielsweise mit Hilfe von Elektronenmikroskopaufnahmen der entsprechenden Emulsion gemessen werden. Das mittlere Kornvolumen einer Silberhalogenidemulsion kann mit Hilfe des in DE 20 25 147 beschriebene Verfahrens bestimmt werden.

Die Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid, Iodid oder eine Kombination von mindestens zweien davon enthalten. Geeignet ist beispielsweise eine Silberbromidiodidemulsion mit bis zu 5 Mol-% Iodid.

Bevorzugt werden Silberhalogenidemulsionen verwendet, bei denen der Chloridanteil mindestens 70 Mol-% der Gesamtmenge der Halogenide beträgt und auch bis zu 3 Mol-% Iodid zugegen sein kann. Besonders bevorzugt wird eine Silberhalogenidemulsion verwendet, welche einen Chloridanteil von 75 bis 85 Mol-% und maximal 0,5 Mol-% Iodid jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Halogenide aufweist.

Als Schutzkolloid für die Silberhalogenidkristalle in der Emulsionsschicht und hydrophiles Bindemittel wird bevorzugt alkalisch aufgeschlossene Rinderknochengelatine verwendet. Diese kann ionenausgetauscht sein.

Daneben können auch andere hydrophile Bindemittel in den verschiedenen Schichten des Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterials verwendet werden. Beispiele für hydrophile Bindemittel sind synthetische Polymere wie Polymerisate oder Copolymerisate aus Vinylalkohol, N-Vinylpyrrolidon, Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylimidazol, Vinylpyrazol sowie natürliche Polymere wie Casein, Gelatine (sauer oder alkalisch aufgeschlossen, aus Rinderknochen oder Schweinehäuten hergestellt), Cellulose und Cellulosederivate, Alginate, Albumin, Stärke, sowie modifizierte Polymere wie Hydroxyethylcellulose, hydrolysierte Gelatine, chemisch modifizierte Gelatine wie beispielsweise beschrieben in EP-A 03 75 522, chemisch modifizierte und hydrolysierte Gelatine wie beispielsweise beschrieben in DE-B 21 66 605 und US-A 3,837,861.

In dem photographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial kann das hydrophile Bindemittel in den Silberhalogenidemulsionsschichten sowie weiteren Hilfsschichten wie beispielsweise Schutzschichten, Haftsichten, Zwischenschichten oder nicht lichtempfindlichen Schichten enthalten sein.

5 Neben den hydrophilen Bindemitteln können weitere Bindemittel in den Schichten des photographischen Aufzeichnungsmaterials enthalten sein. Beispiel für solche Bindemittel sind Mattierungsmittel oder Latices (polymere organische Teilchen), die in Form von wäßrigen, üblicherweise durch Netzmittel stabilisierte Dispersionen in die entsprechende Gießlösung eingebracht werden.

10 In der Silberhalogenidemulsion sowie in den Mischungen zur Herstellung von Hilfsschichten können oberflächenaktive Stoffe für verschiedene Zwecke enthalten sein, zum Beispiel als Überzugshilfen, zur Verhinderung der elektrostatischen Aufladung, zur Verbesserung der Gleiteigenschaften, zum Emulgieren der Dispersion, zur Verhinderung der Adhäsion und zur Verbesserung von photographischen Charakteristika (zum Beispiel Entwicklungsbeschleunigung, hoher Kontrast, Sensibilisierung).

15 Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen wie beispielsweise Saponin finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nichtionische Tenside weiche Oligo- oder Polyoxyalkylengruppen enthalten, Glycerinverbindungen und Glycidolverbindungen, kationische Tenside, zum Beispiel höhere Alkylamine, quartäre Ammoniumsalze, Pyridinverbindungen, und andere heterozyklische Verbindungen, Sulphoniumverbindungen oder Phosphoniumverbindungen, anionische Tenside, enthaltend eine Säuregruppe, zum Beispiel Carbonsäure-, Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside wie zum Beispiel Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- und Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

20 Die Schichten des photographischen Aufzeichnungsmaterials können Filterfarbstoffe wie Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Azomethinfarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, Phthalocyanine und Azofarbstoffe enthalten. Voraussetzung für den Einsatz solcher Filterfarbstoffe in der Redukton enthaltenden Hilfsschicht ist jedoch deren Verträglichkeit mit dem entsprechenden Redukton. Eine Unverträglichkeit liegt beispielsweise vor, wenn beide Stoffe miteinander chemisch reagieren.

25 Das Trägermaterial des photographischen Aufzeichnungsmaterials kann aus einem gegebenenfalls harzbeschichteten Papier, aus gegebenenfalls beschichtetem Aluminium oder aus einer transparenten und gegebenenfalls eingefärbten Kunststoffolie bestehen. Eine solche Kunststoffolie kann beispielsweise aus Kunststoffen wie Polyethylenterephthalat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Polystyrol oder Polycarbonat hergestellt werden.

30 Trägermaterialien aus Aluminium finden beispielsweise bei der Herstellung von Offset-Druckplatten Verwendung. Die Oberfläche des Trägermaterials wird bevorzugt vor einer ersten Beschichtung zur Verbesserung der Adhäsionseigenschaften durch Coronaentladung behandelt.

Verschiedene Gießverfahren können zur Herstellung des photographischen Aufzeichnungsmaterials Anwendung finden. Beispiele hierfür sind Vorhanggießen, Kaskadengießen, Tauchgießen, Anspülgießen, Schlitzgießen. Es können gegebenenfalls mehrere Schichten gleichzeitig aufgebracht werden.

35 Die mindestens ein Redukton und/oder Reduktonderivat enthaltende Mischung zur Bildung einer erfindungsgemäßen, nicht lichtempfindlichen Hilfsschicht kann vor, während und/oder nach dem Beschichten eines gegebenenfalls beschichteten Trägermaterials mit einer spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsion aufgebracht werden. In einer bevorzugten Ausführung wird die spektral sensibilisierte Silberhalogenidemulsion und die mindestens ein Redukton und/oder Reduktonderivat enthaltende Mischung zur Bildung einer Hilfsschicht gleichzeitig auf ein Trägermaterial aufgebracht.

40 Die erfindungsgemäßen, spektral sensibilisierten Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial können je nach Aufbau in allen Bereichen der Silberhalogenid-Photographie Verwendung finden. Beispiele hierfür sind negative sowie direkt positive Schwarz-Weißphotographie, Positiv- und Negativ-Farbphotographie, Herstellung von Offset-Druckplatten, und Silbersalzdifusionsverfahren. Bevorzugt ist die Verwendung zur Herstellung von Silberbildern mittels Naßverarbeitung, wie sie in EP-A 04 27 892 beschrieben ist.

45 Eine generelle Übersicht über photographische Silberhalogenidemulsionen, deren Herstellung, Zusätze, Verarbeitung und Verwendung ist in Research Disclosure, Vol. 365, Nummer 36544 (September 1994) sowie Research Disclosure, Vol. 308, Nummer 308119 (Dezember 1989) und den darin aufgeführten Zitaten gegeben. [Research Disclosure wird von Kenneth Mason Publications Ltd., Dudley Annex, 21a North Street, Elmsworth, Hampshire P010 7DQ, England herausgegeben.]

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

55 Es wurde eine Silberchloridbromidemulsion (80 Mol-% Chlorid, 20 Mol-% Bromid) mit kubischen Silberhalogenidkörnern von 0,2 µm Kantenlänge hergestellt, durch Fällung und Waschen von löslichen Salzen befreit, in Gegenwart von einer Schwefelverbindung, einer Goldverbindung und Kaliumrhodanid gereift und für den Wellenlängenbereich von 620 bis 700 nm mit einem handelsüblichen Cyaninfarbstoff mit der in EP-A 04 27 892 unter Formel (I-01) dargestellten

Struktur spektral sensibilisiert. Proben der so hergestellten Emulsion wurden mit Gießhilfsmitteln und mit solchen Mengen an Ascorbinsäure so versetzt und auf ein eine Polyesterfolie enthaltendes Trägermaterial aufgetragen, daß die in Tabelle 1 angegebenen Werte für das Flächengewicht der Ascorbinsäure in der Emulsionsschicht bei einem Flächengewicht des aufgetragenen Silbers von jeweils 4,0 g/m² erzielt wurde. Zeitgleich wurde über der Silberhalogenidemulsion eine Gelatine, Gießhilfsmittel, Mattierungsmittel, Formaldehyd und Ascorbinsäure enthaltende Schutzschicht so aufgetragen, daß die in Tabelle 1 angegebenen Werte für das Flächengewicht der Ascorbinsäure erreicht wurden (Versuche 1 bis 4) und das Flächengewicht der Gelatine in der Schutzschicht 0,8 g/m² betrug.

Proben des so hergestellte photographische Aufzeichnungsmaterial wurden nach 2 Tagen oder nach einer Lagerung von 3 Monaten bei einer Temperatur von 20 °C belichtet (Belichtungszeit 0,0001 Sekunden), in einer Rollenentwicklungsmaschine unter Entwicklung bei 35 °C in 25 Sekunden in dem handelsüblichen Entwickler "CUFD" der Fa. DuPont verarbeitet und die Empfindlichkeit des so hergestellten Materials bestimmt. Die absoluten Werte für die Empfindlichkeit sind in 1/10 logarithmischen Einheiten und der prozentuale Empfindlichkeitsverlust nach 3 Monaten in linearen Einheiten in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Versuch Nr.:	Flächengewicht		Empfindlichkeit		
	Emulsionsschicht	Schutzschicht	(1/10 log. Einheiten) 2 Tage	3 Monate	Verlust (%) 3 Monate
1	-	-	42,95	42,20	15,9
2	27	-	43,60	43,05	11,9
3	-	27	43,05	43,00	1,1
4	27	27	43,55	43,35	4,5

Nur in den erfindungsgemäßen Versuchen 3 und 4 der Tabelle 1 ist der zeitlich bedingte Empfindlichkeitsverlust des Silberhalogenidaufzeichnungsmaterials von weniger als 10 % bezogen auf die Empfindlichkeit, gemessen 48 Stunden nach der Herstellung bei gleichbleibend guten photographischen Eigenschaften akzeptabel.

Beispiel 2:

Eine Silberhalogenidemulsion wurde analog zu Beispiel 1 hergestellt, gereift und mit einem handelsüblichen Cyaninfarbstoff mit der in US-A 5,009,992 unter Formel (II-1) dargestellten Struktur für den infraroten Wellenlängenbereich von 740 bis 790 nm spektral sensibilisiert. Proben der so hergestellten Emulsion wurden mit Gießhilfsmitteln und mit unterschiedlichen Mengen an Ascorbinsäure so versetzt und auf ein eine Polyesterfolie enthaltendes Trägermaterial aufgetragen, daß die in Tabelle 2 angegebenen Werte für das Flächengewicht der Ascorbinsäure in der Emulsionsschicht bei einem Flächengewicht des aufgetragenen Silbers von jeweils 4,0 g/m² erzielt wurde (Versuche 5 bis 8). Zeitgleich wurde über der Silberhalogenidemulsion eine Gelatine, Gießhilfsmittel, Mattierungsmittel, Formaldehyd und Ascorbinsäure enthaltende Schutzschicht so aufgetragen, daß die in Tabelle 2 angegebenen Werte für das Flächengewicht der Ascorbinsäure erreicht wurden und das Flächengewicht der Gelatine in der Schutzschicht jeweils 0,8 g/m² betrug.

Weiterhin wurde ein Aufzeichnungsmaterial (Versuch 9) mit der oben beschriebenen Silberhalogenidemulsion, der oben beschriebenen Mischung zur Herstellung einer Schutzschicht sowie einer Mischung zur Herstellung einer Zwischenschicht so hergestellt, daß der Silberauftrag 4,0 g/m², das Flächengewicht der Gelatine in der Schutzschicht 0,5 g/m² und der Gelatineauftrag der Zwischenschicht 0,4 g/m² betrug. Die Mischung zur Herstellung der Zwischenschicht enthielt neben Gelatine Netzmittel und so viel Ascorbinsäure, daß bei der Herstellung des Aufzeichnungsmaterials mit dem zuvor genannten Flächengewicht der Gelatine in der Zwischenschicht die Zwischenschicht 2,2 mg/m² Ascorbinsäure enthielt.

Die in der Silberhalogenidemulsionsschicht und der Schutzschicht enthaltene Menge an Ascorbinsäure ist in der Tabelle 2 angegeben.

Nach Belichtung und Entwicklung unter den gleichen Bedingungen wie im ersten Beispiel wurden die Werte für die Empfindlichkeit in 1/10 logarithmischen Einheiten und relativer Empfindlichkeitsverlust in % in linearen Einheiten, bezogen auf den 2 Tage-Wert bestimmt und entsprechend in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

5 Nr.:	Flächengewicht			Empfindlichkeit		
	Ascorbinsäure (mg/m ²)			(1/10 log. Einheiten)		Verlust (%)
	Emulsions- schicht	Zwischen- schicht	Schutz- schicht	2 Tage	90 Tage	90 Tage
10 5	11,5	nv	-	43,2	41,5	32
15 6	21,6	nv	-	43,8	41,3	44
7	4,4	nv	23	42,1	41,7	9
8	14,5	nv	23,2	43,1	42,6	11
20 9	6,5	2,2	15,0	42,8	42,6	5

nv = Eine Zwischenschicht ist in dem Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial nicht vorhanden

25

Ascorbinsäure als Emulsionszusatz wirkt, wie die beiden Versuche 5 und 6 zeigen, einem Empfindlichkeitsverlust bei der Lagerung nicht entgegen. Die Versuche 7 und 8 belegen, daß der Empfindlichkeitsverlust des Silberhalogenid-aufzeichnungsmaterials bereits deutlich gegenüber den Versuchen 5 und 6 vermindert ist.

30

Der Versuch 9 zeigt, daß die Gegenwart einer nur wenig Ascorbinsäure enthaltenden Gelatine enthaltenden Schicht zwischen der spektral sensibilisierten Silberhalogenidschicht und der Ascorbinsäure enthaltenden Hilfsschicht die alterungsbedingte Empfindlichkeitsabnahme zusätzlich vermindert.

35 Patentansprüche

1. Photographisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial, bestehend aus einem Trägermaterial, auf dem sich auf wenigstens einer Seite mindestens eine mit einem Farbstoff spektral sensibilisierte Silberhalogenidemulsions-
schicht sowie auf wenigstens einer Seite mindestens eine Hilfsschicht befindet, gekennzeichnet dadurch, daß min-
destens eine der Hilfsschichten des photographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterials mindestens ein
40 Redukton und/ oder Reduktonderivat in einer Menge von 0,0001 bis 0,5 g pro Quadratmeter enthält und die Summe
der Mengen der verwendeten Reduktone und/ oder Reduktonderivate in der Hilfsschicht 0,5g pro Quadratmeter
nicht übersteigt.
- 45 2. Photographisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das
Empfindlichkeitsmaximum der mit mindestens einem Farbstoff spektral sensibilisierte Silberhalogenidemulsions-
schicht bei einer Wellenlänge von 600 nm oder darüber liegt.
3. Photographisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
50 damit mittels Naßverarbeitung Silberbilder hergestellt werden können.
4. Photographisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich
die mindestens ein Redukton und/oder Reduktonderivat enthaltende Hilfsschicht auf der gleichen Seite des Träger-
materials befindet wie die mit mindestens einem Farbstoff spektral sensibilisierte Silberhalogenidemulsionsschicht.
- 55 5. Photographisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich
auf einer Seite des Trägermaterials eine oder mehrere mit einem Farbstoff spektral sensibilisierte Silberhalogenid-
emulsionsschichten und die mindestens ein Redukton und/oder Reduktonderivat enthaltende Hilfsschicht auf der
anderen Seite des Trägermaterials befinden.

6. Photographisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sich eine weitere Hilfsschicht zwischen der Silberhalogenidemulsionsschicht und der mindestens ein Redukton und/oder Reduktonderivat enthaltende Hilfsschicht befindet.
- 5 7. Photographisches Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Redukton und/oder Reduktonderivat um mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, gebildet aus Ascorbinsäure, Ascorbinsäurederivaten, den entsprechenden Alkalimetallsalzen sowie alle Stereoisomere der zuvorgenannten Verbindungen, handelt.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung von einem aus einem Trägermaterial und mindestens einer spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls weiteren nicht lichtempfindlichen Hilfsschichten bestehenden photographischem Silberhalogenidaufzeichnungsmaterial, umfassend die folgenden Schritte:
- 15 a) Herstellung einer photographischen Silberhalogenidemulsion,
- b) physikalische Reifung und chemische Reifung der photographischen Silberhalogenidemulsion sowie Zugabe mindestens eines spektral sensibilisierenden Farbstoffes sowie
- 20 c) Beschichtung mindestens einer Seite eines Trägermaterials mit der nach b) hergestellten photographischen Silberhalogenidemulsion sowie
- d) Beschichtung mindestens einer Seite des Trägermaterials mit einer oder mehreren Mischungen zur Bildung von mindestens einer nicht lichtempfindlichen Hilfsschicht vor, während und/oder nach dem Schritt c) und unter Verwendung von Härtungsmitteln,
- 25 dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens einer der in Schritt d) verwendeten Mischungen zur Bildung von nicht lichtempfindlichen Hilfsschichten mindestens ein Redukton und/oder Reduktonderivat in einer Menge zugesetzt wird, so daß das so hergestellte photographische Aufzeichnungsmaterial in mindestens einer Hilfsschicht ein Flächengewicht der Summe der Mengen der verwendeten Reduktone von 0,0001 g/m² bis 0,5 g/m² aufweist.
- 30 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsionsschicht ihr spektrales Empfindlichkeitsmaximum bei einer Wellenlänge von 600 nm oder darüber aufweist.
- 35 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das photographische Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von Silberbildern mittels Naßverarbeitung verwendbar ist.
- 40 11. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens ein Redukton enthaltende Mischung zur Bildung einer nicht lichtempfindlichen Hilfsschicht vor, während und/oder nach dem Schritt c) aufgebracht wird und auf der gleichen Seite des Trägermaterials wie die nach b) hergestellten spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsion zu liegen kommt.
- 45 12. Verfahren nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial nur auf einer Seite mit der nach b) hergestellten Silberhalogenidemulsion beschichtet wird und wenigstens eine mindestens ein Redukton und/oder Reduktonderivat enthaltende Mischung zur Bildung einer nicht lichtempfindlichen Hilfsschicht auf der der spektral sensibilisierten Silberhalogenidemulsion gegenüberliegenden Seite des Trägermaterials zu liegen kommt.
- 50 13. Verfahren nach Anspruch 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Silberhalogenidemulsionsschicht und einer mindestens ein Redukton enthaltenden Hilfsschicht mindestens eine weitere Hilfsschicht aufgetragen wird.
- 55 14. Verfahren nach Anspruch 8 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Redukton und/oder Reduktonderivat um mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, gebildet aus Ascorbinsäure, Ascorbinsäurederivaten, den entsprechenden Alkalimetallsalzen sowie alle Stereoisomere der zuvorgenannten Verbindungen, handelt.