

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 741 318 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.11.1996 Patentblatt 1996/45

(51) Int. Cl.⁶: **G03C 1/035**, G03C 1/015

(21) Anmeldenummer: 96106509.1

(22) Anmeldetag: 25.04.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: 04.05.1995 DE 19516351

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

(72) Erfinder:

- Müssig-Pabst, Thomas, Dr.
60318 Frankfurt Am Main (DE)
- Hegenbart, Gerald, Dr.
65510 Idstein (DE)

(54) **Photographische Silberbromidioidemulsion und Verfahren zu deren Herstellung**

(57) Eine Silberhalogenidemulsion, deren Silberhalogenidkörnchen aus Silberbromidioidid bestehen, maximal 9 Mol-% Iodid enthalten, einen AgBr- oder AgBrI-Kern, einen Bereich maximalen Iodidanteils mit einem Durchmesser von mindestens 10% des Kornradius und einem zur Kornoberfläche hin gradientenförmig abnehmenden Iodidanteil aufweisen, kann zu einem photographischen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial verarbeitet werden, welches ein verbessertes Empfindlichkeit/Körnigkeitsverhältnis und gute photographische Eigenschaften aufweist und schnell verarbeitbar ist.

EP 0 741 318 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine photographische Silberbromidiodidemulsion zur Herstellung von photographischen Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserten photographischen Eigenschaften, insbesondere solchen, die Bilder mit einer verbesserten Bildschärfe liefern und sich dabei schnell verarbeiten lassen sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen photographischen Silberhalogenidemulsion.

Die in der Photographie verwendeten strahlungsempfindlichen Silberhalogenidemulsionen enthalten bekanntlich ein Dispersionsmedium, in typischer Weise eine wäßrige Gelatinelösung, mit darin verteilten Körnern von strahlungsempfindlichem Silberhalogenid. Bestimmte Eigenschaften der Silberhalogenidkörner wie beispielsweise die Korngröße, Kornform, Halogenidzusammensetzung und Halogenidverteilung haben Einfluß auf zahlreiche chemische, physikalische und photographische Eigenschaften der damit hergestellten photographischen Aufzeichnungsmaterialien.

So werden häufig Silberbromidiodidemulsionen mit möglichst großen Kornvolumina verwendet, wenn eine hohe Empfindlichkeit der daraus herzustellenden photographischen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien gefordert ist. Dabei ist die Korngröße jedoch nur innerhalb bestimmter Grenzen variierbar, da die Korngröße wiederum Einfluß auf Eigenschaften der damit hergestellten photographischen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien wie beispielsweise die Körnigkeit oder die zur chemischen Filmverarbeitung notwendige Zeit hat.

Es ist bekannt, daß die Empfindlichkeit von Silberhalogenidkörnern mit dem Iodidgehalt in bestimmten Bereichen steigt. Weiterhin ist bekannt, daß man die Empfindlichkeit eines Silberbromidiodidkorns durch bestimmte Änderungen des Iodidanteils innerhalb des Silberhalogenidkorns erhöhen kann.

Hohe Empfindlichkeit bei konstant gehaltener Korngröße und Kornform kann bisher mit Hilfe von Körnern mit hohem Iodidgehalt (bezogen auf die Gesamtmenge an Halogenid im Silberhalogenidkorn) erreicht werden. Dadurch verlängern sich aber die Entwicklungs- und Fixierzeiten des damit hergestellten photographischen Aufzeichnungsmaterials und der Gradient des Aufzeichnungsmaterials verringert sich in unerwünschter Weise.

Silberbromidiodidkörner mit einem geschichteten Kornaufbau, also mit mindestens zwei Zonen mit unterschiedlichem Verhältnis von Bromid- zu Iodidanteil sind bekannt. Dieser Aufbau wird in der Literatur häufig als "Core/Shell-Struktur" bezeichnet.

In der Europäischen Patentschrift EP-B 01 52 822 und in der Deutschen Patentanmeldung DE-A 42 24 027 wurde beispielsweise eine Silberhalogenidemulsion mit einem Silberbromidiodidkorn mit mindestens 3 Bereichen unterschiedlicher Halogenidzusammensetzung beschrieben. Das Silberhalogenidkorn besteht dabei aus einem Kern aus Silberbromid, einer ersten inneren Zone mit einer iodidreicheren Zusammensetzung und einer weiter außen liegenden Zone mit einer im Vergleich zur inneren Zone niedrigeren Iodidkonzentration. In EP-B 02 02 784 ist ein Silberhalogenidkorn mit 4 Zonen beschrieben.

Eine Core/Shell-Struktur ist definiert durch eine diskontinuierliche Änderung des Iodidanteils im Silberbromidiodidkorn. Dies führt im Röntgenpulverdiffraktionsdiagramms zur Ausbildung von zusätzlichen Beugungslinien und/oder zusätzlichen Wendepunkten bei bestehenden Beugungslinien. Silberbromidiodidkörner mit Core/Shell-Struktur sind beispielsweise in EP-A 03 37 377 beschrieben.

Silberbromidiodidkörner ohne eine sogenannte "Core/Shell-Struktur" mit einem Bereich maximalen Iodidanteiles im Inneren des Silberhalogenidkorns, einem Gesamtiodidgehalt von 10 Mol-% und einem kontinuierlich abnehmenden Iodidanteil vom vorgenannten Bereich zur Kornoberfläche hin sowie deren Herstellung sind in EP-A 05 81 200 und EP-A 03 30 508 beschrieben.

Der mittlere Iodidanteil von Silberbromidiodidkörnern sowie der Verlauf der Iodidkonzentration kann beispielsweise unter Verwendung der Röntgenpulverdiffraktionsanalyse oder nach den in EP-A 330 508 und EP-A 0 581 200 beschriebenen Verfahren bestimmt werden.

Solche Silberbromidiodidkörner werden beispielsweise nach dem Doppeleinlaufverfahren hergestellt, wobei neben einer wäßrigen Lösung von Silberionen neben- oder nacheinander wäßrige Lösungen von Halogeniden gegebenfalls mit jeweils unterschiedlichem Verhältnis von Bromid- zu Iodidanteil Verwendung finden. Alternativ kann bei der Silberhalogenidemulsionsherstellung in der Kornwachstumsphase auch Halogenid und Silberionen in Form von feinkristallinem Silberhalogenid, wie beispielsweise in EP-A 05 81 200 beschrieben, zugesetzt werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine photographische Silberbromidiodidemulsion, enthaltend ein Dispersionsmedium und Silberbromidiodidkörner anzugeben, die durch verbesserte photographische Eigenschaften gekennzeichnet ist und insbesondere zur Herstellung von photographischem Aufzeichnungsmaterial geeignet ist, welches Bilder mit einer verbesserten Schärfe liefert und eine schnelle Verarbeitung erlaubt, sowie ein solches photographisches Aufzeichnungsmaterial und ein Verfahren zur Herstellung einer solchen photographischen Silberbromidiodidemulsion anzugeben. Ein maximaler Iodidanteil von 9 Mol-% der Silberhalogenidkörner soll dabei für eine Eignung der Emulsion zur Schnellverarbeitung eingehalten werden.

Gelöst wird die gestellte Aufgabe durch eine photographische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1 sowie durch ein Verfahren zur Herstellung einer solchen photographischen Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 12 und ein photographisches Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 14.

Dispersionsmedium zur Herstellung von photographischen Silberhalogenidemulsionen ist bevorzugt eine wäßrige Gelatinelösung. Die darin verwendeten Gelatinen können durch sauren oder alkalischen Aufschluß von Rinderknochen oder Schweinehäuten hergestellt worden sein. Bevorzugt werden alkalisch aufgeschlossene Rinderknochengelatinen verwendet. Optional kann die Gelatine ionenausgetauscht sein. Das Dispersionsmedium kann weitere Stoffe wie beispielsweise solche zur Einstellung des pH- und/oder des pAg-Wertes, Netzmittel, lösliche Halogenidsalze, Stoffe, welche mit Silberionen Komplexe bilden wie beispielsweise Ammoniak, Stoffe, welche die Wachstumseigenschaften der Silberhalogenidkörner beeinflussen (Wachstumsmodifikatoren), photographische Stabilisatoren wie beispielsweise 7-Hydroxy-5-methyl-1,3,4-triazaindolizin, Sensibilisatoren, Polymere und/oder Farbsensibilisatoren enthalten.

Der mittlere Iodidanteil ist definiert als der durchschnittliche Iodidanteil bezogen auf das gesamte Silberhalogenidkorn. Der mittlere Iodidanteil kann beispielsweise durch Auswertung von Röntgenbeugungsdiagrammen von der entsprechenden Silberhalogenidemulsion bestimmt werden. Desweiteren kann er über die molaren Mengen und das molare Verhältnis der bei der Herstellung der Silberhalogenidkörner eingesetzten Halogenide berechnet werden.

Der mittlere Iodidanteil der erfindungsgemäßen photographischen Silberbromidiodidemulsion liegt im Bereich von 0,3 bis 9,0 Mol-%. Bevorzugt ist der Bereich von 0,5 bis 6,0 Mol-% wobei der Bereich von 0,5 bis 4,5 Mol-% besonders bevorzugt ist.

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

Als angenähert sphärisch werden solche Silberhalogenidkristalle betrachtet, bei denen das durchschnittliche Verhältnis von kleinster zu größter Abmessung (Aspektverhältnis) zwischen 1,0 : 1,1 und 1,0 : 2,0 liegt. Beispiele für solche Silberhalogenidkristalle sind Kuben, Oktaeder, Kubooktaeder und Einfachzwillinge mit (111) und/oder (100) Begrenzungsflächen.

Sphärische Silberhalogenidkristalle weisen ein Verhältnis von kleinster zu größter Abmessung zwischen 1,0 : 1,1 und 1,0 : 1,0 auf. Plattenförmige Silberhalogenidkristalle weisen ein Aspektverhältnis von mindestens 1,0 : 2,0 auf.

Unter mittlerem Korndurchmesser einer sphärischen oder angenähert sphärischen Silberhalogenidemulsion wird der Durchmesser einer dem mittleren Kornvolumen gleichen Kugel verstanden. Damit lassen sich unterschiedliche Kornformen, die angenähert sphärische Silberhalogenidkristalle darstellen, wie Kuben, Einfachzwillinge mit (111) und/oder (100) Begrenzungsflächen oder verzwilligte Oktaeder, sowohl untereinander als auch mit sphärischen Silberhalogenidkristallen vergleichen.

Von plattenförmigen Silberhalogenidemulsionen werden bevorzugt solche verwendet, deren Silberhalogenidkristalle einen mittleren Korndurchmesser zwischen 0,8 μm und 2,0 μm besitzen und im Mittel ein Verhältnis von Korndurchmesser zu Korndicke zwischen 2:1 und 30:1 aufweisen. Der mittlere Korndurchmesser von plattenförmigen Silberhalogenidemulsionen ist dabei definiert als der gemittelte Durchmesser der flächengleichen Kreise der plattenförmigen Silberhalogenidkörnern .

Der mittlere Korndurchmesser einer Silberhalogenidemulsion kann beispielsweise mit Hilfe von Elektronenmikroskopaufnahmen der entsprechenden gegebenenfalls von Bindemitteln befreiten Emulsion bestimmt werden. Der Korndurchmesser eines plattenförmigen Silberhalogenidkorns ist definiert als der Durchmesser des flächengleichen Kreises der Projektionsfläche des plattenförmigen Silberhalogenidkorns. Als Aspektverhältnis wird das Verhältnis von mittlerem Korndurchmesser zu mittlerer Dicke der plattenförmigen Silberhalogenidkörner bezeichnet.

Das mittlere Kornvolumen kann beispielsweise nach der in der deutschen Patentschrift DE-C 20 25 147 beschriebenen Methode bestimmt werden.

Der mittlere Korndurchmesser der erfindungsgemäßen Silberbromidiodidemulsion liegt im Bereich von 0,3 bis 5,0 μm . Dabei ist der Bereich zwischen 0,3 und 2,0 μm bevorzugt.

Das mittlere Kornvolumen der erfindungsgemäßen Silberbromidiodidemulsion liegt im Bereich von 0,014 bis 0,65 μm^3 . Bevorzugter Bereich ist dabei 0,15 und 0,5 μm^3 .

Ein gradientenförmiger Verlauf des Iodidanteils im Silberhalogenidkorn ist im Sinne der Erfindung definiert als eine monoton verlaufende Änderung des Iodidanteils in der Silberhalogenidzusammensetzung mit dem Abstand zum Mittelpunkt des Silberhalogenidkorns. Bevorzugt wird eine Silberbromidiodidemulsion verwendet, deren Silberbromidiodidkörner einen solchen gradientenförmigen Verlauf des Iodidanteils über eine Strecke von durchschnittlich mindestens 5% des mittleren Kornradius aufweisen.

Eine solche monotone Veränderung des Iodidanteils in der Silberhalogenidzusammensetzung von Silberhalogenidkörnern einer photographischen Silberhalogenidemulsion kann beispielsweise durch ein monoton verändertes molares Verhältnis von Iodid- zu Gesamthalogenidzugabe während der Wachstumsphase der Silberhalogenidkörner erreicht werden.

Der Bereich maximalen Iodidanteils ist definiert als der prozentuale Anteil der Strecke auf einer Geraden zwischen Kornzentrum und Kornoberfläche, welche durch die beiden Stellen definiert ist, zwischen denen sich der höchste Iodi-

danteil befindet und an denen der Iodidanteil nur noch 90% des maximalen Iodidanteils ausmacht, bezogen auf die Gesamtlänge der Strecke.

Der näher an der Kornoberfläche liegende Ort mit einem Minimalwert des Iodidanteils enthält höchstens 2 Mol-% Iodid. Bevorzugt enthält er weniger als 1 Mol-% Iodid und kann auch im wesentlichen iodidfrei sein.

Erfindungsgemäß werden bevorzugt Silberhalogenidkörner verwendet, deren Iodidanteil vom Bereich maximalen Iodidanteils zur Kornoberfläche um mindestens 50 % vom Wert des maximalen Iodidanteils abnimmt.

Für die Bestimmung der Halogenidverteilung im strukturierten Kornaufbau stehen mehrere Methoden zur Verfügung:

An Dünnschnitten von Silberhalogenidkörnern wird mit sehr hoher Ortsauflösung mittels STEM/EDX (Scanning Transmission Electron Microscope/Energy Dispersive X-Ray Analyser) die Elementverteilung bestimmt [M. Inoue, Int. Symp. Charac. Silver Halides, Japan, (1989) 2].

Insbesondere zur Elementverteilung in plattenförmigen Silberhalogenidkörnern geeignet ist die Untersuchung mit BSEI (Back Scattered Electron Imaging) [X. Gao et al., J. Imag. Sci. 33 (1989) 87].

Mit SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) und High-Resolution SIMS lassen sich Elementtiefenprofile und -oberflächenverteilungen an Silberhalogenidkörnern bestimmen [T. Maternaghan et al., J. Imag. Sci. 34 (1990) 58].

Besonders gut geeignet ist die in A. Russow, W. Schmal, H. Fuess und T. Müssig; J. Imag. Sci. 38 (1994) 532 unter dem Titel "Characterization of $\text{AgBr}_{1-x}\text{I}_x$ Emulsions by Rietveld Refinement of X-ray Powder Diffraction Data" beschriebene Methode.

Die Breite der Zone maximalen Iodidanteils kann auch aus dem Verhältnis der zeitgleich verarbeiteten Mengen an Bromid und Iodid während der Kornherstellung und dessen zeitlichen Verlaufs unter Annahme eines sofortigen Einbaues in die Kornoberfläche der bestehenden Silberhalogenidkörner berechnet werden.

Wachstumskeime sind die Silberhalogenidkörner am Ende der sogenannten Nucleationsphase. Das Ende der Nucleationsphase zeichnet sich durch eine Beendigung der Neubildung von Silberhalogenidkörnern aus.

Photographische Silberbromidioidemulsionen werden beispielsweise durch Erzeugung von Wachstumskeimen in einem Dispersionsmedium und einer anschließenden Phase des Wachstums durch kontrollierte Zugabe von Halogenid und Silberionen enthaltenden Lösungen und/oder Suspensionen hergestellt.

Die Wachstumskeime können verschiedene Formen und Iodidanteile aufweisen. Bevorzugt werden jedoch solche Wachstumskeime verwendet, welche mindestens eine Zwillingschicht enthalten und maximal 10 Mol-% Iodidanteil aufweisen. Weiter bevorzugt sind Wachstumskeime mit regelmäßiger Kristallform. Besonders bevorzugt werden solche mit einer Zwillingschicht und mit einem Iodidanteil von 2 bis 8% verwendet, die im weiteren Verlauf der Kornherstellung zu verzwilligten Oktaedern führen können. Alternativ werden solche mit einer Zwillingschicht und mit einem Iodidanteil von maximal 0,5% besonders bevorzugt, die im weiteren Verlauf der Kornherstellung zu plattenförmigen Silberhalogenidkörnern führen können.

Silberhalogenidkörner mit mindestens einer Zwillingschicht sind beispielsweise beschrieben in DE-A 39 31 629 (Vierfachzwillingskristalle) und EP-A 0 600 753.

Solche Silberhalogenidemulsionen lassen sich beispielsweise nach dem Doppeleinlauf-Ausfällungsverfahren unter Verwendung einer zusätzlichen regulierbaren Pumpe für eine wäßrige Lösung eines löslichen Iodidsalzes oder einer wäßrigen Lösung eines löslichen Iodidsalzes und eines löslichen Bromidsalzes herstellen. Ein solches Herstellungsverfahren ist beispielsweise in der amerikanischen Patentschrift U.S. 4,722,886 beschrieben. Beispiele für solche löslichen Salze sind Kaliumbromid, Natriumbromid, Kaliumiodid, Magnesiumiodid, Magnesiumbromid, Lithiumiodid und Natriumiodid.

In einem solchen Herstellungsverfahren für die erfindungsgemäße Silberbromidioidemulsion wird in einem gegebenenfalls temperierten Reaktionsgefäß, das mindestens einen Teil des Dispersionsmediums enthält, unter zeitlicher Kontrolle der Zugabemenge von wäßrigen Silbersalz-, Bromid- und Iodidlösungen

a) zunächst eine Fällung von Silberhalogenidkeimen mit 0 bis 10 Mol-% Iodidanteil bei einer Temperatur von 30° bis 85°C und einer Bromidkonzentration von $p\text{Br} = 0,6$ bis 3,0 durch Doppeleinlauf gebildet,

b) in einem Teil der anschließenden Wachstumsphase Silberionen sowie Bromid und Iodid in einem konstanten Verhältnis zugegeben, sodaß die Iodidkonzentration in dem Reaktionsgefäß innerhalb einer bestimmten Zeitspanne konstant bleibt,

c) wenigstens eine weitere Silberhalogenidschicht aufgefällt, wobei die zuzugebende Menge von Iodid relativ zu der zuzugebenden Menge an Bromid kontinuierlich sinkt, so daß die Iodidkonzentration in dem Reaktionsgefäß kontinuierlich abnimmt und der Iodidanteil im Silberhalogenidkorn einen kontinuierlichen gradientenförmigen Verlauf nimmt.

In einer bevorzugten Ausführung wird in diesem Verfahren zur Steuerung des Iodidanteils mindestens eine ablaufgesteuerte Pumpe verwendet, mit der wenigstens eine der wäßrigen Lösungen von Bromid- und/oder Iodidsalzen in das Reaktionsgefäß zudosiert wird.

Die erfindungsgemäße Emulsion kann auch in Kombination und/oder als Mischung mit mindestens einer anderen Silberhalogenidemulsionen Verwendung finden.

Von den in lichtempfindlichen photographischen Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterialien gemäß der Erfindung verwendeten Silberhalogenidkörnern sollten zweckmäßigerweise mindestens 75 Gewichts-%, vorzugsweise sämtliche, jeweils bezogen auf die Gesamtkörnermenge in derselben Silberhalogenidemulsionsschicht, aus den erfindungsgemäßen Silberhalogenidkörnern bestehen.

Das photographische Silberhalogenid-Aufzeichnungsmaterial kann auf beiden Seiten des Trägermaterials neben einer oder mehreren spektral sensibilisierten Emulsionsschichten eine oder mehrere unterschiedliche Hilfsschichten wie beispielsweise haftvermittelnde Schichten, Gleitschichten, Schutzschichten, Zwischenschichten, Antiroll- oder NC-Schichten (NC = non curling), Antistatiksichten 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 sauren 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 beispielsweise Gleitmittel, Perfluoralkylgruppen enthaltende oberflächenaktive Stoffe, Latices (polymere organische Teilchen), Stabilisatoren, feinteilige SiO₂-Dispersionen, Mattierungsmittel (Abstandhalter), Härtungsmittel, antistatisch wirkende Stoffe sowie Konservierungsmittel.

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 Co., Inc., New York, S. 149-160 und in den darin zitierten Publikationen beschrieben.

Der Silberhalogenidemulsion kann im Verlauf der Herstellung eine 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, Glutaraldehyd, Glutaraldehydbisulfid, Formamidinsulfinsäure, Thioharnstoffdioxid, Silane, Reduktone wie Ascorbinsäure, Ascorbinsäurederivate und vergleichbar reduzierend wirkende Zucker, Polyamine wie beispielsweise Dimethylethylamin oder Spermin sowie Borane wie beispielsweise Dimethylaminboran.

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 der Empfindlichkeit enthalten. Zu diesen Stoffen gehören beispielsweise Bromide, Benzothiazoliumsalze, Nitroindazole, Nitrobenzimidazole, Mercaptothiazole, Mercaptobenzothiazole, Mercaptobenzimidazole, Mercaptothiadiazole, Chlorobenzimidazole, Bromobenzimidazole, Aminotriazole, Benzotriazole, Nitrobenzotriazole, Mercaptopyrimidine, Mercaptotriazine, Thioketoverbindungen wie zum Beispiel Oxazolinthion, Azaindolizine wie Triazaindolizine 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 von Härtungsmitteln ist das Injizieren einer Lösung des Härtungsmittels in mindestens eine Emulsions- oder Gießlösung während des Transports der Lösung 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 zugegeben 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 Aufzeichnungsmitteln verwendbaren Härtungsmittel sind Chromsalze wie Chromalaun, Aldehyde wie Formaldehyd, Glyoxal und Glutaraldehyd, 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 Carbamoylpyrimidinverbindungen 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.

Als spektrale Sensibilisatoren in der Silberhalogenidemulsion können beispielsweise Cyaninfarbstoffe, Mercyaninfarbstoffe, 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.

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.

Als Schutzkolloid für die Silberhalogenidkristalle in der Emulsionsschicht und als 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 U.S. 3,837,861.

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

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

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).

Neben natürlichen oberflächenaktiven Verbindungen wie beispielsweise Saponin finden hauptsächlich synthetische oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) Verwendung: nichtionische Tenside welche 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 Kar-

bonsäure-, Phosphorsäure-, Schwefelsäureester- oder Phosphorsäureestergruppe, ampholytische Tenside wie zum Beispiel Aminosäure- und Aminosulfonsäureverbindungen sowie Schwefel- und Phosphorsäureester eines Aminoalkohols.

Die Schichten des photographischen Aufzeichnungsmaterials können Filterfarbstoffe wie Oxonolfarbstoffe, Hemioxonolfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe, Azomethinfarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, Phthalocyanine und Azofarbstoffe enthalten.

Das Trägermaterial des photographischen Aufzeichnungsmaterials kann beispielsweise 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 und ggf. weitere Schichten wie Haftschichten oder Antistatiksichten aufweisen.

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.

Eine generelle Übersicht über photographische Silberhalogenidemulsionen, deren Herstellung, Zusätze, Verarbeitung und Verwendung ist in der Monographie von T. H. JAMES "The Theory of the photographic process" 4. Auflage, Macmillan Publishing Co., Inc. New York, 1977, 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 PO10 7DQ, England herausgegeben.]

Die erfindungsgemäßen Emulsionen lassen sich außerordentlich vielseitig in photographischen Aufzeichnungsmaterialien und Aufzeichnungseinheiten für Bildübertragungsverfahren verwenden. Beispiele hierfür sind Farbnegativfilme, Farbumkehrfilme, Farbpositivfilme, photographische Schwarz/Weiß- und Farbpapiere, CRT-Filme, photographische Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung von Offsetdruckplatten, Reprofilme und Röntgenfilme. So können sie beispielsweise zur Herstellung von radiographischen Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden, bei deren Herstellung ein strahlungsdurchlässiger Träger beidseitig mit jeweils mindestens einer strahlungsempfindlichen Schicht beschichtet wird.

Die sensitometrische Auswertung der mit der erfindungsgemäßen Silberbromidiodidemulsion hergestellten photographischen Aufzeichnungsmaterialien kann beispielsweise unter Zuhilfenahme der in der Monographie von T. H. JAMES "The Theory of the photographic process" 4. Auflage, Macmillan publishing Co., Inc. New York, 1977, Kapitel 17 und 18 und gegebenenfalls unter Zuhilfenahme der dort zitierten Literatur durchgeführt werden.

Die Empfindlichkeit und die Gradation eines unter Verwendung der erfindungsgemäßen Silberbromidiodidemulsion hergestellten photographischen Aufzeichnungsmaterials für die Radiographie kann beispielsweise gemäß der Deutschen Norm DIN 6867 (April 1985) oder wie in "Bildqualität in der Röntgendiagnostik", herausgegeben von H.-S. Stender und F.-E. Stieve, Deutscher Ärzte-Verlag Köln, 1990 beschrieben bestimmt werden.

Die erfindungsgemäße Silberbromidiodidemulsion weist zusätzlich ein verbessertes Verhältnis von Empfindlichkeit zu Bildsilberfarbe der damit hergestellten photographischen Aufzeichnungsmaterialien und bei Verwendung in grün und/oder blausensibilisierten Schichten ein verbessertes Verhältnis von Rotempfindlichkeit zu Empfindlichkeit der photographischen Schicht oder mit anderen Worten eine verbesserte Dunkelkammersicherheit der damit hergestellten photographischen Aufzeichnungsmaterialien auf.

Desweiteren weisen die mit der erfindungsgemäßen Silberbromidiodidemulsion hergestellten photographischen Aufzeichnungsmaterialien vorteilhafterweise einen besonders stark vorgezogenen Fußgradienten in der sensitometrischen Kurve auf. Dadurch ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Silberbromidiodidemulsion zur Herstellung von solchen photographischen Aufzeichnungsmaterialien besonders gut geeignet, welche zur Herstellung von Schwarz-Weiß- und Farbbildern auf Papierträgern geeignet sind.

Bei dem Einsatz der erfindungsgemäßen Silberbromidiodidemulsion in medizinischen Röntgenfilmen besitzt das damit hergestellte Röntgenbild einen höheren diagnostischen Informationsgehalt.

Ausführungsbeispiele:

Es werden die Silberbromidiodidemulsionen VT1 bis VT8 als Vergleichsemulsionen und ET1 bis ET6 als erfindungsgemäße Emulsionen mit tafelförmiger Kornform nach dem in der amerikanischen Patentschrift US 4,722,886 beschriebenen Doppelauf-Ausfällungsverfahren sowie die erfindungsgemäßen Emulsionen EO1 und EO2 mit einer Form der Körnern von verzwilligten Oktaedern hergestellt. Der Wachstumskeim bestand bei den tafelförmigen Kristallkeimen jeweils aus reinem Silberbromid. Die Wachstumskeime der verzwilligten Oktaeder enthielten jeweils Silberbromidiodid mit 2% Iodidanteil. Der Iodidanteil in den Silberhalogenidkörnern wurde dabei jeweils über die

Regelung der Zudosierung einer wäßrigen Lösung von Kaliumiodid und Kaliumbromid mit Hilfe einer zusätzlichen ablaufgesteuerten Pumpe kontrolliert. Anschließend wurden die Emulsionen einer Nachreifung bestehend aus Gold/Schwefelreifung und Reduktionssensibilisierung unterzogen. Das Aspektverhältnis der tafelförmigen Silberhalogenidkörner betrug für jede Emulsion im Mittel jeweils zwischen 1:4 und 1:6. Der durchschnittliche Korndurchmesser betrug jeweils etwa 1,2 µm und die mittlere Korndicke betrug jeweils etwa 0,24 µm. Die mittleren Kornvolumina V(50) der verzwilligten Oktaeder oder der plattenförmigen Körner enthaltenden Silberhalogenidemulsionen sind in Tabelle 1 beschrieben.

In Tabelle 1 sind weiterhin die Kornstrukturen, der jeweils maximale Iodidanteil I_{max}, der jeweils mittlere Iodidanteil I_{ges}, die Empfindlichkeit der Silberhalogenidemulsion in Zehnteln dekadischer logarithmischer Einheiten sowie der prozentuale Anteil der Breite der Zone maximalen Iodidanteils am Kornradius DP bezogen auf den Kornradius und das mittlere Kornvolumen V(50) dargestellt.

Weiterhin ist die Empfindlichkeit und der Gradient, jeweils gemessen bei Dichte 1 über Schleier, von photographischen Aufzeichnungsmaterialien, welche auf einem Substrat aus blau eingefärbtem Polyethylenterephthalat eine haftvermittelnde Schicht und jeweils die zu untersuchende Silberhalogenidemulsion in einer Silberhalogenidemulsionsschicht mit einem Flächengewicht an Silber von 2,2 g/m² enthalten, in der Tabelle 1 dargestellt.

Die Empfindlichkeit und die Gradation der so hergestellten photographischen Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien wurde wie in "Bildqualität in der Röntgendiagnostik", herausgegeben von H.-S. Stender und F.-E. Stieve, Deutscher Ärzte-Verlag Köln, 1990 beschrieben bestimmt.

Die Kornstrukturen, der maximale Iodidanteil I_{max} und der mittlere Iodidanteil wurden mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktionsanalysen nach der in A. Russow, W. Schmal, H. Fuess und T. Müssig; J. Imag. Sci. 38 (1994) 532 beschriebenen Methode bestimmt. Die Breite der Zone maximalen Iodidanteiles geht aus dem Verhältnis der zeitgleich verarbeiteten Mengen an Bromid und Iodid während der Kornherstellung und dessen zeitlichem Verlauf hervor.

Das mittlere Kornvolumen V(50) der Silberhalogenidemulsionen wurde mit der in deutschen Patentschrift DE-C 20 25 147 beschriebene Methode bestimmt.

Tabelle 1

Emulsion	Struktur	DP [%]	I _{max} [%]	I _{ges} [%]	Empfindlichkeit	Gradient	V(50) [µm ³]
VT1	Core/Shell	75	10	2,6	68,2	0,8	0,22
VT2	Core/Shell	80	10	3,7	68,5	1,0	0,22
VT3	Core/Shell	52	20	2,3	67,7	1,6	0,23
VT4	Core/Shell	75	20	5,1	64,5	1,0	0,22
VT5	Core/Shell	80	20	7,4	66,0	1,0	0,23
VT6	Core/Shell	52	10	1,1	67,7	1,6	0,21
VT7	Core/Shell	52	20	2,2	67,0	0,8	0,20
VT8	unstrukt.	100	10	10	67,5	1,2	0,20
ET1	Gradient	22	10	0,8	69,5	1,4	0,22
ET2	Gradient	22	20	1,7	68,0	1,0	0,24
ET3	Gradient	56	5	1,9	69,5	1,7	0,25
ET4	Gradient	56	10	3,8	69,9	1,6	0,28
ET5	Gradient	56	20	7,6	68,8	1,2	0,22
ET6	Gradient	80	10	7,5	68,9	1,0	0,18
EO1	Gradient	56	10	3,7	70,5	1,6	0,22
EO2	Gradient	22	10	0,9	70,0	1,4	0,24

Aus den in Tabelle 1 dargestellten Werten geht hervor, daß die Silberbromidioidemulsionen ET1 und ET2 sowie EO1 und EO2, die eine kontinuierliche Abnahme der Iodidkonzentration aufweisen, verglichen mit den Vergleichsemulsionen VT1 bis VT8 eine verbesserte Empfindlichkeit bei vergleichbarem Gradienten und vergleichbarem Kornvolumen

aufweisen. Die beiden oktaederförmige Silberhalogenidkörner enthaltenden Emulsionen EO1 und EO2 weisen eine höhere Empfindlichkeit verglichen mit den beiden plattenförmige Silberhalogenidkörner enthaltenden Emulsionen ET1 und ET2 auf. Der Vergleich der beiden Emulsionen ET4 und EO1 zeigt zudem, daß bei Emulsionen gleicher Empfindlichkeit und Gradation eine im wesentlichen Oktaeder enthaltende Emulsion Silberhalogenidkörner mit einem niedrigerem mittleren Kornvolumen $V(50)$ benötigt als ein plattenförmige Silberhalogenidkörner enthaltende Emulsion.

Patentansprüche

1. Photographische Silberbromidiodidemulsion enthaltend ein Dispersionsmedium und im wesentlichen Silberbromidiodidkörner, welche den folgenden Anforderungen a) bis d) genügen:

- a) Die Silberhalogenidkörner weisen einen mittleren molaren Iodidanteil von 0,5 bis 9,0 Mol-% auf;
- b) die Silberhalogenidkörner weisen einen Bereich maximalen molaren Iodidanteils, gelegen zwischen Kornmitte und Kornoberfläche, mit einem molaren Iodidanteil von 3 bis 25 Mol-%, bezogen auf die Gesamthalogenidmenge, auf. Dieser Bereich nimmt auf einer gedachten Linie von Kornmitte zu Kornoberfläche mindestens 10 % dieser Strecke ein und weist einen im wesentlichen konstanten Iodidanteil auf;
- c) die Silberhalogenidkörner weisen einen gradientenförmigen Verlauf des Iodidanteils im Silberhalogenidkorn zwischen dem Bereich maximalen molaren Iodidanteils und einem näher an der Kornoberfläche liegenden Ort auf;
- d) die Silberhalogenidkörner weisen einen molaren Iodidanteil von maximal 2 Mol-% auf der Kornoberfläche auf.

2. Photographische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Korndurchmesser zwischen 0,3 bis 2,0 μm liegt.

3. Photographische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mittlere Kornvolumen zwischen 0,15 und 0,5 μm^3 liegt.

4. Photographische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich innerhalb der Silberhalogenidkörner, in dem der Maximalwert der Iodidkonzentration vorliegt, einem Abstand von der Kornmitte von mindestens 0,1 μm aufweist.

5. Photographische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zu deren Herstellung ein regelmäßiges, mindestens eine Zwillingsebene enthaltender Wachstumskeim verwendet wird, welcher einen maximalen Jodidanteil von 10 Mol-% enthält.

6. Photographische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zu deren Herstellung ein plattenförmiger Wachstumskeim mit einem Iodidanteil von maximal 0,5 Mol-% oder ein Wachstumskeim in Form eines Oktaeders mit einem Iodidanteil von 2 bis 8 Mol-% verwendet wird.

7. Photographische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zu deren Herstellung ein Wachstumskeim in Form eines verzwilligten Oktaeders mit einem Iodidanteil von 2 bis 8 Mol-% verwendet wird.

8. Photographische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kornform der Silberbromidiodidkörner im wesentlichen aus verzwilligten Oktaedern besteht.

9. Photographische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Bereich des Maximalwertes der Iodidkonzentration 10 bis 85 % des Kornradius beträgt.

10. Photographische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Iodidanteil im Bereich der maximalen Iodidkonzentration zwischen 3 Mol-% und 25 Mol-% liegt.

11. Photographische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Iodidanteil im Bereich der maximalen Iodidkonzentration zwischen 5 Mol-% und 16 Mol-% liegt.

12. Verfahren zur Herstellung einer photographischen Silberbromidiodidemulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 11 durch eine zeitlich und mengenmäßig kontrollierte Einführung von Silber-, Bromid- und Iodidsalzlösungen in ein Reaktionsgefäß, das mindestens einen Teil des Dispersionsmediums enthält, gekennzeichnet dadurch, daß

EP 0 741 318 A1

a) zunächst eine Fällung von Silberhalogenidkeimen mit 0 bis 10 Mol-% Iodidanteil bei einer Temperatur von 30 bis 85 °C und einer Bromidkonzentration von $pBr = 0,6$ bis 3,0 durch Doppeleinlauf gebildet wird,
b) in der anschließenden Wachstumsphase Silberionen sowie Bromid und Iodid in einem konstanten Verhältnis zugegeben werden,

5 c) wenigstens eine weitere Silberhalogenidschicht aufgefällt wird, wobei die zuzugebende Menge von Iodid relativ zu der zuzugebenden Menge an Bromid kontinuierlich sinkt, sodaß die Iodidkonzentration in dem Reaktionsgefäß innerhalb einer bestimmten Zeitspanne im wesentlichen konstant bleibt und ab einem bestimmten Zeitpunkt während des Kornwachstums kontinuierlich abnimmt.

10 **13.** Verfahren zur Herstellung einer photographischen Silberbromidioididemulsion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß zur Steuerung des Iodidanteils mindestens eine ablaufgesteuerte Pumpe verwendet wird, welche wenigstens eine der wäßrigen Lösungen von wasserlöslichen Bromid- und/oder Iodidsalzen zudosiert.

15 **14.** Photographisches Aufzeichnungsmaterial, bestehend aus einem Trägermaterial und auf mindestens einer Seite des Trägermaterials mindestens eine Silberhalogenidemulsionsschicht und gegebenenfalls Hilfsschichten, gekennzeichnet dadurch, daß mindestens eine der Silberhalogenidemulsionsschichten eine photographische Silberhalogenidemulsion nach einem der Ansprüche 1 bis 11 enthält.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 10 6509

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,Y	EP-A-0 581 200 (KONICA) * Seite 4, Zeile 25 - Zeile 58 * * Seite 8, Zeile 8 - Seite 10, Zeile 13 * ---	1-14	G03C1/035 G03C1/015
D,Y	EP-A-0 330 508 (KONICA) * Seite 3, Zeile 19 - Zeile 42 * * Seite 5, Zeile 10 - Zeile 13 * * Seite 7, Zeile 7 - Zeile 65 * * Seite 9; Tabelle 1 * ---	1-14	
Y	US-A-3 790 387 (MUSLINER) * Spalte 2, Zeile 55 - Spalte 3, Zeile 1; Anspruch 1 * -----	13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			G03C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	29. August 1996	Magrizos, S	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		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	
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			

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)