

⑬



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer:

0 154 921
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰

Anmeldenummer: **85102440.6**

⑤①

Int. Cl.⁴: **G 03 C 1/02**

⑱

Anmeldetag: **05.03.85**

⑳

Priorität: **15.03.84 DE 3409442**

㉑

Anmelder: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

㉓

Veröffentlichungstag der Anmeldung: **18.09.85**
Patentblatt 85/38

㉔

Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB**

㉕

Erfinder: **Klötzer, Sieghart, Dellbrücker
Hauptstrasse 203, D-5000 Köln 80 (DE)**

㉖

Silberchloridreiche Emulsion, fotografisches Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zur Herstellung fotografischer Aufzeichnungen.

㉗

Beschrieben wird eine chloridreiche Silberhalogenid-emulsion mit Körnern, die im Innern eine Zone mit einem hohen Bromidanteil aufweisen.

EP 0 154 921 A2

AGFA-GEVAERT
Aktiengesellschaft
Patentabteilung

D 5090 Leverkusen 1
Zb/by-c

Silberchloridreiche Emulsion, fotografisches Aufzeichnungsmaterial und Verfahren zur Herstellung fotografischer Aufzeichnungen

Die Erfindung betrifft eine silberchloridreiche Emulsion, ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial und ein Verfahren zur Herstellung fotografischer Aufzeichnungen.

Zahlreiche Arten von Silberhalogenidemulsionen sind bekannt, die als Halogenid Chlorid, Bromid, Iodid oder Gemische davon enthalten. Für höherempfindliche Aufzeichnungsmaterialien werden im allgemeinen Silberbromid- und Silberbromidioididemulsionen verwendet. Nachteilig an den zuletzt genannten Emulsionen ist, daß sie eine Eigenempfindlichkeit im blauen Spektralbereich aufweisen. Deshalb werden in Farbaufzeichnungsmaterialien im allgemeinen grün- und rotempfindliche Schichten hinter einem Filter angeordnet, der blaues Licht absorbiert. Weiterhin sind derartige Emulsionen nicht so schnell entwickelbar wie Silberchloridemulsionen.

Aus diversen Veröffentlichungen sind Vorschläge zur Verwendung von Silberchloridemulsionen bekannt. Da Silberchlorid nahezu keine Eigenempfindlichkeit im sichtbaren Spektrum aufweist, kann man bei Verwendung von chloridreichen Silberhalogenidemulsionen in einem farbfotografischen Aufzeichnungsmaterial auf Filterschichten zur Absorption des blauen Lichtes (Gelbfilter) verzichten. Nachteilig an Silberchloridemulsionen ist deren geringe Empfindlichkeit. Eine Verbesserung der Empfindlichkeit soll gemäß der EP-A 0 017 148 durch eine Metalldotierung erreicht werden. Chloridreiche Silberhalogenidemulsionen weisen weiter eine schlechte Lagerstabilität auf und neigen deshalb zur Verschleierung. Gemäß der EP-A 0 072 695 soll durch Verwendung von Silberhalogenidlösungsmitteln während der chemischen Reifung der Schleier reduziert werden.

Weiterhin sind chloridhaltige Silberhalogenidemulsionen bekannt, deren Körner einen geschichteten Aufbau aufweisen. Derartige Körner haben einen Kern und wenigstens eine den Kern umhüllende Schicht, die in ihren Eigenschaften vom Kern unterschieden ist (Core/Shell-Emulsionen). So ist aus der DE-AS 1 169 290 und der GB 1 027 146 bekannt, eine Silberchloridhülle auf einen Silberbromidkern zu fällen. Die DE-OS 2 308 239 und die US 3 935 014 beziehen sich auf Emulsionen zur Herstellung direkt positiver Bilder mit Silberhalogenidkörnern, die eine örtlich begrenzte Phase mit einem hohen Silberchloridgehalt aufweisen.

Aus der EP-A 0 080 905 sind Silberhalogenidemulsionen mit silberchloridreichen Körnern bekannt, die an ihrer Oberfläche eine im wesentlichen aus Silberbromid bestehende Schicht aufweisen.

- 5 Die bekannten chloridreichen Silberhalogenidemulsionen sind aber weiterhin, insbesondere hinsichtlich ihrer Empfindlichkeit und Schleierneigung, verbesserungsbedürftig.

- 10 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb, chloridreiche Silberhalogenidemulsionen bereitzustellen, die verbesserte sensitometrische Eigenschaften aufweisen. Insbesondere war es eine Aufgabe, die Empfindlichkeit zu steigern und die Schleierneigung zu verringern.

- 15 Es wurde eine fotografische Silberhalogenidemulsion gefunden, die als Halogenid im wesentlichen Chlorid enthält und deren Körner wenigstens eine Zone Z_{Br} mit einem hohen Bromidanteil aufweisen. Die Körner sind dadurch gekennzeichnet, daß

- 20 1. mindestens 60 Mol-% des Halogenids Chlorid ist,
2. der Bromidanteil in der Zone Z_{Br} wenigstens 50 Mol-% beträgt und
3. keine bromidreiche Zone Z_{Br} an der Oberfläche der Silberhalogenidkörner liegt.

Die silberbromidreiche Zone Z_{Br} kann als Kern oder als eine Schicht innerhalb des Silberhalogenidkorns vorliegen. Vorzugsweise befinden sich 20 Vol.-% des Silberhalogenids des Korns weiter vom Kristallzentrum entfernt
5 als die silberbromidreiche Zone Z_{Br} .

Grundsätzlich können die Silberhalogenidkörner in der bromidreichen Zone Z_{Br} sowie in den anderen Bereichen als Halogenid Chlorid, Bromid, Iodid oder Gemische davon aufweisen. Der Übergang von der bromidreichen Zone
10 Z_{Br} zu einer benachbarten Zone anderer Zusammensetzung kann scharf oder kontinuierlich erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt der Chloridanteil am Gesamthalogenidgehalt wenigstens 85, insbesondere wenigstens 90 Mol-%. In einer weiteren bevorzugten
15 Ausführungsform besteht die silberbromidreiche Zone Z_{Br} im wesentlichen, z.B. zu wenigstens 90 %, oder ausschließlich aus Silberbromid.

Die erfindungsgemäßen Silberhalogenidemulsionen können mittels der üblichen Verfahrensweisen (z.B. Einfacheinlauf, Doppeleinlauf, mit konstantem oder beschleunigtem
20 Stoffzufluß) hergestellt werden. Besonders bevorzugt ist die Herstellung nach dem Doppeleinlaufverfahren unter Steuerung des pAg-Wertes. Verwiesen wird auf die Zeitschrift Research Disclosure Nr. 17643 vom Dezember 1978,
25 Abschnitte I und II, veröffentlicht von Industrial Opportunities Ltd., Homewell Havant, Hampshire, PO9 1 EF in Großbritannien. Die Fällung des Silberhalogenids kann in Gegenwart üblicher Dotierungsmittel durchgeführt werden, z. B. in Gegenwart von Ir-Verbindungen.

Die Silberhalogenidkörner können beispielsweise als Kuben, Oktaeder oder Tetradekaeder ausgebildet sein. Die Korngröße liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 2,5 μm , insbesondere zwischen 0,2 und 1,0 μm .

- 5 In einer Ausführungsform der Erfindung weist die Emulsion eine enge Korngrößenverteilung auf. Insbesondere weisen hierbei mindestens 95 Gew.-% der Körner einen Durchmesser auf, der nicht mehr als 40 % vom mittleren Korndurchmesser abweicht. Die Emulsionen können aber
10 auch eine breite Korngrößenverteilung haben. Hierbei haben mindestens 10 %, vorzugsweise 20 %, der Silberhalogenidkörner einen Durchmesser, der wenigstens um 40 % vom mittleren Korndurchmesser abweicht.

- Die vorliegende Erfindung bezieht sich weiterhin auf
15 ein fotografisches Aufzeichnungsmaterial, welches auf einem Träger wenigstens eine erfindungsgemäße Silberhalogenidemulsionsschicht enthält. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung fotografischer Aufzeichnungen durch Entwicklung eines
20 belichteten erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials.

- Die erfindungsgemäßen Emulsionen sind bevorzugt an der Kornoberfläche zu einer hohen Oberflächenempfindlichkeit chemisch sensibilisiert. Sie können nach bekannten Methoden chemisch sensibilisiert werden, z.B. mit aktiver Ge-
25 latine oder mit Verbindungen von Schwefel, Selen, Tellur, Gold, Palladium, Platin, Iridium, wobei die pAg-Werte zwischen 4 und 10, die pH-Werte zwischen 3,5 und 9 und die Temperaturen zwischen 30°C und 90°C schwanken können;

die chemische Sensibilisierung kann in Gegenwart von heterocyclischen Stickstoffverbindungen wie Imidazolen, Azaindenen, Azapyridazinen und Azapyrimidinen und Thio-
cyanatderivaten, Thioethern und anderen Silberhalogenid-
5 lösungsmitteln durchgeführt werden. Ersatzweise oder zu-
sätzlich können die erfindungsgemäßen Emulsionen einer
Reduktionssensibilisierung unterzogen werden, z.B. durch
Wasserstoff, durch niedrigen pAg (z.B. kleiner als 5)
und/oder hohen pH (z.B. über 8), durch Reduktionsmittel
10 wie Zinn(II)chlorid, Thioharnstoffdioxid und Aminoborane.
Die Oberflächenreifkeime können auch als Troglodytenkeime
(Suboberflächenkeime) gemäß der DE-OS 2 306 447 und der
US-PS 3 966 476 vorliegen. Weitere Methoden sind beschrie-
ben in der o.a. Research Disclosure Nr. 17643 im Ab-
15 schnitt III.

Die Emulsionen können in an sich bekannter Weise optisch
sensibilisiert werden, z.B. mit den üblichen Polymethin-
farbstoffen, wie Neutrocyaninen, basischen oder sauren
Carbocyaninen, Rhodacyaninen, Hemicyaninen, Styrylfarb-
20 stoffen, Oxonolen und ähnlichen. Derartige Sensibilisa-
toren sind von F.M. Hamer in "The Cyanine Dyes and
related Compounds", (1964), beschrieben. Verwiesen sei
diesbezüglich auf die EP-A 0 082 649 und insbesondere
auf Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4.
25 Auflage, Band 18, Seiten 431 ff und auf die oben ange-
gebene Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt IV.
Die spektrale Sensibilisierung kann zu jedem Zeitpunkt
der Emulsionsherstellung erfolgen, d.h. während oder
nach der Silberhalogenidfällung und vor, während oder
30 nach der chemischen Sensibilisierung.

Es können die üblicherweise verwendeten Antischleiermittel und Stabilisatoren verwendet werden.

Als Stabilisatoren sind besonders geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere
5 solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. in dem Artikel von Birr, Z.Wiss.Phot. 47, 1952), S. 2-58, beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren und Antischleiermittel sind in der oben angegebenen Research Disclosure
10 Nr. 17643 in Abschnitt IV angegeben.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial um ein farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Farbbild mit Hilfe von Farbkupplern erzeugt.
15 Es ist möglich, den Farbkuppler erst bei der Entwicklung in das Aufzeichnungsmaterial eindiffundieren zu lassen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält aber das fotografische Material selbst die üblichen Farbkuppler, die
20 mit dem Oxidationsprodukt von Entwicklern, im allgemeinen p-Phenylendiaminen, unter Bildung von Farbstoffen reagieren können. So kann die rotempfindliche Schicht beispielsweise einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des blau-grünen Teilfarbenbildes enthalten, in der Regel einen
25 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 verwendet werden. Die blauempfindliche Schicht kann beispielsweise einen nicht-diffundierenden Farbkuppler zur Erzeugung des gelben Teilfarbenbildes, in der Regel einen Farbkuppler mit einer offenkettigen Ketomethylengruppierung enthalten. Bei den Farbkupplern kann es sich z.B. um 6-, 4- und um 2-Äquivalentkupplern handeln, darunter die sogenannten Weißkuppler, die bei Reaktion mit Farentwickleroxida-
- 5 tionen keinen Farbstoff ergeben. Geeignete Kuppler sind beispielsweise bekannt aus den Veröffentlichungen "Farbkuppler" von W. Pelz in "Mitteilungen aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Leverkusen/München", Band III, 10 Seite 111 (1961), K. Venkataraman in "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 4, 341 bis 387, Academic Press (1971) und T.H. James, "The Theory of the Photographic Process", 4. Ed., S. 353-362, sowie aus der Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt VII.
- 15
- 20 Das Aufzeichnungsmaterial kann weiterhin DIR-Verbindungen enthalten. Unter DIR-Verbindungen werden derartige Verbindungen verstanden, die bei der Reaktion mit Farentwickleroxida-
- 25 tionen diffundierende organische Verbindungen in Freiheit setzen, die die Entwicklung von Silberhalogenid inhibieren. Die Inhibitoren können unmittelbar oder über nicht hemmende Zwischenverbindungen abgespalten werden. Verwiesen wird auf GB 953 454, US 3 632 345, US 4 248 962 und GB 2 072 363.

Die Farbkuppler und DIR-Verbindungen können in die erfindungsgemäßen Materialien nach üblichen, bekannten Methoden eingearbeitet werden. Wenn es sich um wasser- oder alkalilösliche Verbindungen handelt, können sie
5 in Form von wäßrigen Lösungen, gegebenenfalls unter Zusatz von mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton oder Dimethylformamid, zugesetzt werden. Soweit die Farbkuppler und DIR-Verbindungen wasser- bzw. alkalionlöslich sind, können
10 sie in an sich bekannter Weise in dispergierter Form in die Aufzeichnungsmaterialien eingearbeitet werden. Zum Beispiel kann man eine Lösung dieser Verbindungen in einem niedrig siedenden organischen Lösungsmittel direkt mit der Silberhalogenidemulsion oder zunächst mit einer
15 wäßrigen Gelatinelösung vermischen und darauf das organische Lösungsmittel entfernen. Die so erhaltene Dispersion der jeweiligen Verbindung kann anschließend mit der Silberhalogenidemulsion vermischt werden. Gegebenenfalls verwendet man zusätzlich noch sogenannte Ölformer,
20 in der Regel höhersiedende organische Verbindungen, die die zu dispergierenden Farbkuppler und DIR-Verbindungen in Form öligler Tröpfchen einschließen. Verwiesen wird in diesem Zusammenhang beispielsweise auf die US-Patentschriften 2 322 027, 2 533 514, 3 689 271, 3 764 336
25 und 3 765 897.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien enthalten vorzugsweise mindestens eine Silberhalogenidemulsions-schichten-Einheit für die Aufzeichnung von blauem, grünem und rotem Licht.

Die rotempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten-
Einheit kann zum Schichtträger näher angeordnet als die
grünempfindliche Silberhalogenidemulsionsschichten-Ein-
heit und diese wiederum näher als die blauempfindliche
5 angeordnet sein. Insbesondere bei Kopiermaterialien
kann aber auch die Lage der blau- und der rotempfind-
lichen Schicht vertauscht sein. Das Aufzeichnungsmaterial
kann gegebenenfalls eine Gelbfilterschicht
enthalten; auf diese kann aber insbesondere dann ver-
10 zichtet werden, wenn zumindest die rot- und grünempfind-
lichen Schichten eine erfindungsgemäße Emulsion enthal-
ten.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht wenigstens
eine der Einheiten für die Aufzeichnung von grünem, ro-
tem und blauem Licht aus wenigstens zwei Teilschichten.
15 Es ist möglich, Teilschichten unterschiedlicher spektra-
ler Sensibilisierung nach ihrer Empfindlichkeit zusam-
menzufassen.

Für die erfindungsgemäßen Materialien können die üb-
20 lichen Schichtträger verwendet werden, z.B. Träger aus
Celluloseestern, z.B. Celluloseacetat und aus Poly-
estern. Geeignet sind ferner Papierträger, die gege-
benenfalls beschichtet sein können z.B. mit Polyole-
finen, insbesondere mit Polyethylen oder Polypropy-
len. Verwiesen wird diesbezüglich auf die oben ange-
25 gebene Research Disclosure Nr. 17643, Abschnitt XVII.

Als Schutzkolloid bzw. Bindemittel für die Schichten des Aufzeichnungsmaterials sind die üblichen hydrophilen filmbildenden Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine, Alginsäure oder deren Derivate wie
5 Ester, Amide oder Salze, Cellulose-Derivate wie Carboxymethylcellulose und Cellulosesulfate, Stärke oder deren Derivate oder hydrophile synthetische Bindemittel wie Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon und andere. Die Schichten können im
10 Gemisch mit den hydrophilen Bindemitteln auch andere synthetische Bindemittel in gelöster oder dispergierter Form enthalten wie Homo- oder Copolymerisate von Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Derivaten wie Estern, Amiden oder Nitrilen, ferner Vinylpolymerisate wie Vi-
15 nylester oder Vinylether. Verwiesen wird weiterhin auf die in der oben angegebenen Research Disclosure 17643 in Abschnitt IX angegebenen Bindemittel.

Die Schichten des fotografischen Materials können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit
20 Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, die Schichten gemäß dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung
25 geeignet sind. Es ist ferner möglich, die fotografischen Schichten bzw. die farbfotografischen Mehrschichtenmaterialien mit Härtern der Diazin-, Triazin- oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den
30 deutschen Offenlegungsschriften 2 439 551, 2 225 230,

2 317 672 und aus der oben angegebenen Research Disclosure 17643, Abschnitt XI bekannt.

- In den erfindungsgemäßen fotografischen Materialien können außerdem noch weitere Substanzen enthalten sein,
- 5 insbesondere Weichmacher, Netzmittel, Schirmfarbstoffe, Lichtstreuungsmittel, Lichtreflexionsmittel, Gleitmittel, Antistatikmittel, Mattierungsmittel usw. Verwiesen wird auf die Research Disclosure 17643 und "Product Licensing Index" von Dezember 1971, Seiten 107 - 110.
- 10 Geeignete Farentwicklersubstanzen für das erfindungsgemäße Material sind insbesondere solche vom p-Phenylen-diamintyp, z.B. 4-Amino-N,N-diethyl-anilinhydrochlorid; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-ß-(methansulfonamido)-ethyl-anilinsulfathydrat; 4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-ß-
- 15 hydroxyethylanilinsulfat; 4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure und N-Ethyl-N-ß-hydroxyethyl-p-phenylendiamin. Weitere brauchbare Farentwickler sind beispielsweise beschrieben in J.Amer.Chem.Soc. 73, 3100 (1951) und in G. Haist,
- 20 Modern Photographic Processing, 1979, John Wiley and Sons, New York, Seiten 545 ff. Die Farentwickler können die üblichen übrigen Bestandteile enthalten, z.B. Kalk- und Oxidationsschutzmittel und Mittel zur Schleierveränderung, wie z.B. Bromid oder an sich be-
- 25 kannte Stabilisatoren.

Nach der Farentwicklung wird das Material üblicherweise gebleicht und fixiert. Bleichung und Fixierung kön-

nen getrennt voneinander oder auch zusammen durchgeführt werden. Als Bleichmittel können die üblichen Verbindungen verwendet werden, z.B. Fe^{3+} -Salze und Fe^{3+} -Komplexsalze wie Ferricyanide, Dichromate, wasserlösliche Kobaltkomplexe usw. Besonders bevorzugt sind Eisen-III-Komplexe von Aminopolycarbonsäuren, insbesondere z.B. Ethylendiamintetraessigsäure, Nitrilotriessigsäure, Iminodiessigsäure, N-Hydroxyethylethyldiamintriessigsäure, Alkyliminodicarbonsäuren und von entsprechenden Phosphonsäuren. Geeignet als Bleichmittel sind weiterhin Persulfate.

Beispiel 1

Erfindungsgemäße Emulsion A

Durch gleichzeitigen pAg-gesteuerten Einlauf einer
0,3 n NaCl- und einer 0,3 n AgNO₃-Lösung zu einer auf
5 eine Temperatur von 60°C gebrachten 2,4 %igen Gelatine-
lösung wird innerhalb von 18 Minuten eine Silberchlorid-
emulsion hergestellt. Die mittlere Teilchengröße beträgt
0,16 µm und die Emulsion hat eine monodisperse Vertei-
lung. Die Kristalle dieser Ausgangsemulsion werden durch
10 weitere Zugabe von 2 n NaCl- und 2 n AgNO₃-Lösungen
auf das 13,4-fache Volumen vergrößert. Dabei wird der
pAg-Wert auf 6,8 konstant gehalten. Auf die so herge-
stellte AgCl-Emulsion wird durch Doppeleinlauf von 2 n
KBr- und 2 n AgNO₃-Lösungen eine AgBr-Hülle aufge-
15 fällt. Anschließend wird die Fällung durch pAg-ge-
steuerten Doppeleinlauf von 2n NaCl- und 2n AgNO₃-
Lösungen fortgesetzt, wobei eine AgCl-Hülle auf die
zuvor aufgefällte AgBr-Schicht aufgebracht wird. Die
so hergestellte Emulsion hat einen mittleren Teilchen-
20 durchmesser von 0,58 µm und eine monodisperse Vertei-
lung. Der Gesamtgehalt an AgBr beträgt 6 Mol-%.

Vergleichsemulsion B

Zu Vergleichszwecken wird durch pAg-gesteuerten Doppel-
einlauf eine Silberhalogenidemulsion wie Emulsion A
25 hergestellt, es wird jedoch bei allen Fällungsstufen

- als Alkalihalogenidlösung ein Gemisch aus NaCl/KBr verwendet. Diese Mischhalogenidlösung enthält 94 Mol-% NaCl und 6 Mol-% KBr; die Lösungen werden in den Konzentrationen, wie bei Emulsion A angegeben, verwendet.
- 5 Die auf diese Weise hergestellte Silberhalogenidemulsion hat einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,60 μm und hat eine monodisperse Korngrößenverteilung; der Gesamtgehalt an AgBr beträgt 6 Mol-% und ist im gesamten Kristall homogen verteilt.
- 10 Die Emulsionen A und B werden in üblicher Weise durch Flocken und Waschen von den löslichen Salzen befreit und anschließend auf einen pAg-Wert von 7,6 eingestellt. Danach werden beide Emulsionen durch Zugabe von Natriumthiosulfat 120 Minuten lang bei 55°C chemisch
- 15 sensibilisiert. Zur sensitometrischen Prüfung werden die gereiften Emulsionen mit einem im grünen Spektralbereich absorbierenden Sensifarbstoff sowie einem üblichen Purpur-Kuppleremulgat versetzt und auf einen Schichtträger aufgetragen.
- 20 Nach Belichtung hinter einem Stufenkeil und Verarbeitung in dem aus British Journal of Photography, [1974] S. 597 bekannten Farbentwicklungsprozeß werden die in der Tabelle 1 angegebenen sensitometrischen Daten erhalten.

Tabelle 1

Emulsion	rel. Empfindlichkeit	Schleier	D _{max}
A (Erfindung)	227	0,17	3,65
B (Vergleich)	100	0,21	3,70

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß die erfindungsgemäße Emulsion A bei geringerem Schleier eine deutlich höhere Empfindlichkeit aufweist.

5 Beispiel 2

Es wird eine erfindungsgemäße Emulsion C ähnlich wie im Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Die Emulsion enthält ebenso wie die dort beschriebene Emulsion A eine AgBr-Schicht, wobei der AgBr-Gehalt, bezogen auf das Gesamt-
10 halogenid, 5 Mol % beträgt. Diese Emulsion C hat eine monodisperse Korngrößenverteilung und einen mittleren Teilchendurchmesser von 0.56 µm.

Zu Vergleichszwecken wird durch pAg-gesteuerten Doppelauf-
einlauf von wäßrigen Silbernitrat- und Halogenidlösungen
15 eine Emulsion hergestellt, wie sie in der EP-A 080 905 im Beispiel 1 unter Em-4 beschrieben ist. Damit diese Vergleichsemulsion D mit der erfindungsgemäßen Emulsion C sensitometrisch verglichen werden kann, wird der AgCl-Kern vor Auffällung der AgBr-Hülle so vergrößert, daß
20 die Endkorngröße dieser Emulsion 0.57 µm beträgt. Diese Emulsion hat ebenfalls eine enge (monodisperse) Korngrößenverteilung; der Gesamtgehalt an AgBr beträgt 5 Mol % und befindet sich ausschließlich in einer Schicht an der Kristalloberfläche.

Die Emulsionen C und D werden durch Flocken und Waschen in üblicher Weise von den löslichen Salzen befreit und anschließend auf einen pAg-Wert von 7.6 eingestellt. Nach Zugabe von Natriumthiosulfatpentahydrat werden beide

5 Emulsionen in gleicher Weise 120 Minuten lang bei 55°C chemisch sensibilisiert. Anschließend werden die so gereiften Emulsionen zur sensitometrischen Prüfung mit einem im grünen Spektralbereich absorbierenden Farbstoff sowie einem üblichen Purpurkuppleremulgat ver-

10 setzt und auf einen Schichtträger aufgetragen.

Nach Verarbeitung gemäß Beispiel 1 werden die in der Tabelle 2 angegebenen sensitometrischen Werte erhalten. Die Empfindlichkeitsangabe ist bezogen auf die Vergleichsemulsion C.

15 Tabelle 2

	rel. Empfind- lichkeit	Schleier	Gradation	D _{max}
Emulsion C (Erfindung)	560	0.17	2.74	3.41
Emulsion D (Vergleich)	100	0.15	2.38	3.47

Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, daß die Empfindlichkeit der erfindungsgemäßen Emulsion C bei sonst vergleichbaren sensitometrischen Werten erheblich höher ist als bei der Vergleichsemulsion D.

Beispiel 3

Für einen weiteren sensitometrischen Vergleich werden die in Beispiel 2 angegebenen Emulsionen C und D nach der chemischen Reifung mit einem im blauen Spektralbereich 5 reich absorbierenden Sensibilisierungsfarbstoff sowie einem Gelbkuppleremulgat versetzt und auf einen Schichtträger vergossen.

Nach Verarbeitung gemäß Beispiel 1 werden die in der nachfolgenden Tabelle 3 aufgeführten sensitometrischen 10 Daten erhalten.

Tabelle 3

	rel. Empfind- lichkeit	Schleier	Gradation	D _{max}
Emulsion C (Erfindung)	247	0.14	2.47	3.61
Emulsion D (Vergleich)	100	0.35	2.49	3.68

Der Emulsionsvergleich in Tabelle 3 zeigt, daß die erfindungsgemäße Emulsion C eine höhere Empfindlichkeit bei erheblich geringerem Schleier aufweist.

Patentansprüche

1. Fotografische Silberhalogenidemulsion die als Halogenid im wesentlichen Chlorid enthält und deren Körner wenigstens eine Zone Z_{Br} mit einem hohen Bromidanteil aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß
 1. mindestens 60 Mol-% des Halogenids Chlorid ist,
 2. der Bromidanteil in einer Zone Z_{Br} wenigstens 50 Mol-% beträgt und
 3. keine bromidreiche Zone Z_{Br} an der Oberfläche der Silberhalogenidkörner vorliegt.
2. Fotografische Silberhalogenidemulsion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens 85 Mol-% des gesamten Halogenids als Chlorid vorliegt.
3. Fotografische Silberhalogenidemulsion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Halogenid in der bromidreichen Zone Z_{Br} im wesentlichen oder ausschließlich aus Silberbromid besteht.
4. Fotografische Silberhalogenidemulsion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere

Korngröße zwischen 0,1 und 2,5 μm liegt.

5. Fotografische Silberhalogenidemulsion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine enge Korngrößenverteilung aufweist.
- 5 6. Fotografische Silberhalogenidemulsion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion eine breite Korngrößenverteilung aufweist.
7. Fotografische Silberhalogenidemulsion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie an der
10 Oberfläche chemisch und spektral sensibilisiert ist.
8. Fotografisches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und wenigstens einer darauf aufgetragenen Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß das Material wenigstens eine Emulsion gemäß Anspruch 1 aufweist.
15
9. Verfahren zur Herstellung fotografischer Aufzeichnung durch Entwicklung eines belichteten Aufzeichnungsmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß ein Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 8
20 verwendet wird.