(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 28 391 T2** 2004.03.25

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 774 689 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 28 391.3**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 203 130.8**
(96) Europäischer Anmeldetag: **08.11.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.05.1997**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **28.05.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.03.2004**

(51) Int Cl.[7]: **G03C 7/30**

(30) Unionspriorität:
560551 17.11.1995 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US

(74) Vertreter:
WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und Rechtsanwälte, 80538 München

(72) Erfinder:
Roberts, Michael Richard, Rochester, New York 14650-2201, US; Camp, Alphonse Dominic, Rochester, New York 14650-2201, US; Parton, Richard Lee, Rochester, New York 14650-2201, US; Collins, Daniel John, Rochester, New York 14650-2201, US

(54) Bezeichnung: **Photographische Silberhalogenid-Medien für digitale, optische Bildaufzeichnung**

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft photographische Silberhalogenid-Medien für die Aufzeichnung von digitalen Bildern sowie ein Verfahren zum Drucken von digitalen Bildern von hoher Dichte mit verbesserter Schärfe.

[0002] Von den Erscheinungen, die mit dem Druck digitaler Bilder auf Silberhalogenid-Medien verbunden sind, führt wahrscheinlich die Formation von visuell weichen oder "ausblutenden" Kanten, insbesondere im Falle von Textstellen, zu den größten Beanstandungen. Im Falle der vorliegenden Erfindung wird diese Erscheinung bezeichnet als "digitales Ausfransen" (digital fringing), wobei sich diese Erscheinung auf eine unerwünschte Dichte bezieht, die in einem Bereich eines digitalen Druckes auftritt als Folge einer Abtast-Exponierung in einem unterschiedlichen Bereich des Druckes, nicht notwendigerweise in benachbarten Pixeln. Das digitale Ausfransen kann in Pixeln festgestellt werden, die viele Linien von einem Bereich oder Bereichen höherer Exponierung entfernt liegen, wobei tieferliegende D_{min}-Bereiche erzeugt werden, welche die Schärfe vermindern und die Farbwiedergabe beeinträchtigen. Hiermit nicht zu verwechseln ist das Systemleuchten als Folge einer ungenauen Kalibrierung, wobei ein ähnlicher makroskopischer Defekt erzeugt wird.

[0003] Das digitale Ausfransen kann selbst im Falle von Exponierungen beobachtet werden, die Mittelskalen-Dichten erzeugen. Die Minimum-Exponierung, bei der ein digitales Ausfransen visuell beanstandbar wird, variiert mit der digitalen Druckvorrichtung und den photographischen Emulsionseigenschaften. Da ein Ausfransen mit der Exponierung ansteigt, muss der geeignete Dichtebereich für typische im Handel erhältliche, photographische Papiere, die mittels eines Abtast-Lasers oder LED (lichtemittierende Dioden) Exponierungen bedruckt werden, auf 2,2 oder darunter beschränkt werden, d. h. auf einen Dichtebereich, der geringer ist als der volle Dichtebereich der Papiere.

[0004] Bilder aus feinen Linien erfordern noch niedrigere Druckdichten aufgrund der scharfen Empfindlichkeit des Auges gegenüber der Erweichung von Kanten eines hohen Kontrastes. Andere Bild-Erscheinungen, die mit dem optischen Abtast-Druck auf Silberhalogenid-Medien verbunden sind, und die nicht mit einem digitalen Ausfransen zu verwechseln sind, sind die "Profilbildung", die "Bandenbildung" und die "Rasterbildung". Die "Profilbildung" bezieht sich auf die Formation von diskreten Dichtestufen in Bereichen hoher Lichter, wo die Gradationen kontinuierlich erscheinen sollten. Bit-beschränkte System-Modulatoren (jene, die $\leq 2^{10}$ Bits verwenden oder 1024 DAC Level, bezeichnet als 10 Bit) können zu niedrige Level aufweisen, um Dichtedifferenzen kalibrieren zu können, die unterhalb des Erkennungs-Schwellenwertes des menschlichen Auges liegen. Eine einzelne Bit-Veränderung in der Exponierung kann infolgedessen zu einer Dichteveränderung führen, die groß genug ist, um sie als Stufe oder Kontur zu erkennen. Niedrigere Kontrast-Durchhang-Bereiche der Papier-H&D-Kurven können die Profilbildung in einem 10 Bit-System lindern, wie es von Kawai in Kokai JP 05/142712-A beschrieben wird, doch vermindert der niedrige Kontrast ebenfalls den Dichte-Schwellenwert für das digitale Ausfransen. System-Modulatoren, die 2^{12} Bit verwenden (bezeichnet als 12 Bit, 4096 DAC Niveaus) sind nicht so empfänglich für Profilierungs-Erscheinungen. Die "Bandenbildung" ist die Erscheinung von Linien oder Banden mit einer geringeren Frequenz als sie im Falle der einzelnen Rasterlinien vorliegt, die jedoch parallel zur Linien-Abtast-Richtung verlaufen. Die Banden ergeben sich aus einer Ungleichförmigkeit in der überlappenden Exponierung zwischen Abtastungen (z. B. aus mechanischen Vibrationen), wodurch Fluktuationen in der Exponierung in den einander überlappenden Bereichen erzeugt werden, die groß genug sind, um eine visuell erkennbare Differenz in der Dichte zu erzeugen. Die "Rasterbildung" ist eine Hochfrequenz-Erscheinung, die sich auf eine nicht-optimale Spotgröße oder Spotform bezieht, die es dem Auge ermöglicht, die einzelnen Abtast-Linien aufzulösen.

[0005] Die auf diesem Gebiet tätigen Fachleute werden erkennen, dass die optischen Eigenschaften der Medien (die Streuung des Lichtes durch die Emulsionsschichten und den Papierträger) teilweise zum digitalen Ausfransen beitragen, wobei es sich um einen Verlust an Kantenschärfe oder Schärfe handelt. Eine allgemeine Diskussion der Kantenschärfe, die die Struktur photographischer Medien betrifft, findet sich in dem Buch von Mees und James, Theory of the Photographic Process, 4. Auflage, Kapitel 21. Die Spotform und die Spotgröße, die bei der abtastenden Laser-Exponierung angewandt werden, tragen ebenfalls zu einem Verlust der Schärfe bei.

[0006] Im Hinblick auf die beschriebenen Nachteile, die mit dem Drucken von digitalen Bildern auf photographische Silberhalogenid-Medien unter Verwendung von optischen Abtast-Vorrichtungen, wie Laser oder LED-Vorrichtungen, auftreten, wäre es wünschenswert, wenn ein Medium bereitgestellt werden könnte, mit dem ein höherer hinterfüllter D_{max}-Wert in jeder Farbaufzeichnung erzielt werden könnte, wodurch sich Szenen eines kontinuierlichen Tones und Bilder mit feinen Linien drucken lassen mit verbesserter Schärfe bei höheren Dichten.

[0007] Ein Gegenstand der Erfindung ist die Überwindung von Schwierigkeiten eines Silberhalogenid-Papiers des Standes der Technik, wenn es im Falle von optischen Abtast-Vorrichtungen bei Exponierungen unterhalb von 50 Mikrosekunden verwendet wird.

[0008] Ein weiterer Gegenstand besteht in der Verbesserung der Qualität im Falle photographischer Bilder,

die hergestellt werden durch Laser oder LED-Abtast-Vorrichtungen.

[0009] Ein zusätzlicher Gegenstand besteht in der Bereitstellung aus Silberhalogenid erzeugten Bilder, die eine verbesserte Schärfe bei höherer Dichte aufweisen, wenn sie Laser- oder LED-Abtast-Exponierungen ausgesetzt werden.

[0010] Diese und andere Vorteile der Erfindung werden ganz allgemein erzielt durch Bereitstellung eines mehrschichtigen, farbphotographischen Reflexions-Elementes mit einem Träger, auf dem sich befinden eine Schicht mit einem einen blaugrünen Farbstoff erzeugenden Kuppler, eine Schicht mit einem einen purpurroten Farbstoff erzeugenden Kuppler und eine Schicht mit einem einen gelben Farbstoff erzeugenden Kuppler, wobei die Schichten ferner Silberhalogenid-Emulsionen aufweisen und wobei diese Emulsionen mehr als 95% Chlorid enthalten und wobei das Element, wenn es mit weniger als 50 Mikrosekunden pro Pixel in jeder Farbaufzeichnung und bei einer Auflösung von 79 und 197 Pixeln/cm (250 und 500 Pixel/inch) exponiert wird, nach einer Rapid Access-Entwicklung (RA4) einen maximalen Gamma-Wert von 3,4 bis 6,0 in mindestens einer Farbaufzeichnungsschicht erzeugt innerhalb eines log Exponierungsbereiches, der 1,1 nicht übersteigt, wobei das Element, wenn es der Druckmethode 2 unterworfen wird, bei der das Element einer abtastenden Laser-Exponierung bei einer Auflösung von 98 Pixeln/cm (250 Pixeln/inch) unterworfen wird mit anschließender Rapid-Access-Entwicklung, die folgenden Charakteristika nach der Entwicklung aufweist:
Ein Hinterfüllen von D_{max} in der blaugrünen Schicht, bezeichnet mit D_c', das ist ≥ 1,7;
ein Hinterfüllen von D_{max} in der purpurroten Schicht, bezeichnet mit D_m', das ist ≥ 1,4;
ein Hinterfüllen von D_{max} in der gelben Schicht, bezeichnet mit D_y', das ist ≥ 1,3; und
ein Hinterfüllen von D_{max} des Exponierungsbereiches in jeder Farbaufzeichnung, das ist ≤ 1,1 log E.

[0011] Die vorliegende Erfindung liefert ein vollfarbiges, photographisches Silberhalogenid-Medium auf einem Papierträger für digitale Abtast-Exponierungen, das zu einem geringeren digitalen Ausfransen bei höherer Dichte führt. Beschrieben wird ein Druckverfahren, das zu einer verbesserten Schärfe führt und verbesserten Farbwiedergabe bei Abtast-Exponierungen von geringer als 50 Mirkosekunden über einen Bereich von Drucker-Auflösungen.

[0012] **Fig.** 1 veranschaulicht den Druck, der durch den Test dieser Erfindung erzeugt wird.

[0013] **Fig.** 2 veranschaulicht das Abtast-Muster, um die Drucke der Erfindung zu testen.

[0014] **Fig.** 3 veranschaulicht die Dichte-Aufzeichnung für eine Testprobe.

[0015] **Fig.** 4 veranschaulicht auf graphischem Wege die "Hinterfüll-Dichte".

[0016] Die vorliegende Erfindung verwendet Emulsionen in einer oder mehreren Farbaufzeichnungen mit höherem Schulter-Kontrast, einer beträchtlich verminderten Hochintensitäts-Reziprozitätsabweichung sowie engeren dynamischen Exponierungsbereichen bei Exponierungen von weniger als 50 Mikrosekunden. Der dynamische Exponierungsbereich ist geringer als oder gleich 1,1 log E für die Dichtegrenzen, die für diese Erfindung definiert werden, wodurch höhere Dichten ermöglicht werden und ein geringeres digitales Ausfransen bei Abtast-Exponierungen, insbesondere solchen, die ein Gauss'sches Spotprofil verwenden. Eine Metrik für die Quantifizierung des dynamischen Schwellenwert-Bereiches für das digitale Ausfransen wird hier beschrieben.

[0017] Zur Herstellung von farbphotographischen Papieren, die den Parametern der Erfindung genügen, werden ganz allgemein Emulsionen mit hohem Chloridgehalt verwendet, die mit Metallen der Gruppe VIII dotiert sind, um die benötigten erfindungsgemäßen Eigenschaften zu erzielen. Spezielle Beispiele für geeignete Emulsionen und Kuppler-Kombinationen werden in den Beispielen angegeben, jedoch können Fachleute auf diesem Gebiet andere Kombinationen auswählen, um die Ziele der Erfindung zu erreichen. Andere photographische Elemente der Erfindung können erzeugt werden durch Manipulation des Bromid- und Iodidgehaltes in den Silberchlorid-Körnern unter Veränderung der Morphologie der Körner, d. h. von kubischen, tafelförmigen oder tetraedrischen Körnern und durch Vermischen von unterschiedlichen Emulsionen zur Herstellung einer einzelnen Farbaufzeichnung. Ein einfacher Test für das digitale Ausfransen (digital fringing) umfasst den Abtast-Druck eines digitalen Stufenkeilbildes, bestehend aus Blindzeilen von unterschiedlicher Pixel-Breite in jeder Stufe auf ein Silberhalogenid-Medium. Steigt die Exponierung in den Bereichen, welche die Blindzeilen umgeben, an, so wird die Minimum-Dichte der Leerzeilen des entwickelten Bildes hinterfüllt. Die Minimum-Dichte der Leerzeile wird bezeichnet als die "Hinterfüll-Dichte". Im Falle einer vorgegebenen Farbaufzeichnung ist der log Exponierungsbereich von D_{min} + 0,02 bis E_{max} der höchsten Exponierung, bei der die Hinterfüll-Dichte unterhalb einer akzeptierbaren Grenze bleibt, im Falle dieser Erfindung definiert als der "Hinterfüll-Exponierungsbereich" oder der Hinterfüll-Bereich. Die Status A Dichte, erhalten bei E_{max}, wird bezeichnet als "Hinterfüll-D_{max}".

[0018] Siehe **Fig.** 4. Die Erfindung betrifft vorzugsweise ein Spot-Profil mit einer Gaussschen Energieverteilung, in typischer Weise eines Laser-Systems sowie Spot-Durchmessern von 50–100 Micron bei halbem max. bei voller Breite. Spot-Profile, die sich auf andere Druckvorrichtungen beziehen, wie LED-Vorrichtungen, die eine trapezoidale Energieverteilung anstelle von einer Gauss'schen Energieverteilung aufweisen, fallen ebenfalls in den Bereich der Erfindung.

[0019] Im Falle einer bevorzugten Ausführungsform weist die Exponierungsvorrichtung für die Verwendung im Rahmen dieser Erfindung drei Laser auf, die bei Wellenlängen zwischen 400 nm und 759 nm emittieren. Im

Falle einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist die Exponierungsvorrichtung lichtemittierende Dioden (LEDs) auf, die bei Wellenlängen zwischen 400 nm und 750 nm emittieren. Im Falle einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist die Exponierungsvorrichtung für die Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung drei Laser auf, die bei Wellenlängen zwischen 400 nm und 750 nm emittieren, wobei die Spitzen-Wellenlänge des blaues Licht emittierenden Lasers zwischen 430 und 490 nm liegt, wobei die Spitzen-Wellenlänge des grünes Licht emittierenden Laser zwischen 510 nm und 560 nm liegt und wobei die Spitzen-Wellenlänge des rotes Licht emittierenden Lasers zwischen 600 nm und 700 nm liegt. Im Falle einer anderen bevorzugten Ausführungsform weist die Exponierungs-Vorrichtung für die Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung drei Laser auf, die bei Wellenlängen zwischen 400 nm und 750 nm emittieren, wobei der blaues Licht emittierende Laser bei einer der folgenden Wellenlängen emittiert: 454 nm, 458 nm, 465 nm, 472 nm, 476 nm, 488 nm, 496 nm, oder wobei der grünes Licht emittierende Laser bei einer der folgenden Wellenlängen emittiert: 514 nm, 520 nm, 528 nm, 532 nm, 543 nm, 568 nm, 594 nm oder wobei der rotes Licht emittierende Laser bei einer der folgenden Wellenlängen emittiert: 632 nm, 670 nm, 690 nm.

[0020] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine negativ arbeitende photographische Silberhalogenid-Zusammensetzung bereitgestellt, die auf einen Papierträger aufgetragen ist für digitale Abtast-Exponierungen, mit separaten, gegenüber rotem, grünem und blauem Licht empfindlichen Schichten, die blaugrüne, purpurrote bzw. gelbe Farbstoffe liefern, wobei eine jede Schicht teilweise Silberhalogenid-Körner mit > 95% Silberchlorid aufweist. Eine bevorzugte photographische Zusammensetzung dieser Erfindung hat, wenn sie der Druckmethode 1 ausgesetzt wird (wie unten beschrieben) bei 197 ppcm (Pixel/cm) (500 ppi (Pixel/inch)), die folgenden Charakteristika:

einen Hinterfüll-D_{max}-Wert in der blaugrünen Schicht, bezeichnet mit D_c, der ≥ 2,0 ist;
einen Hinterfüll-D_{max}-Wert in der purpurroten Schicht, bezeichnet mit D_m, der ≥ 1,8 ist;
einen Hinterfüll-D_{max}-Wert in der gelben Schicht, bezeichnet mit D_y, der ≥ 1,6 ist;
und einen Hinterfüll-Exponierungsbereich in jeder Farbaufzeichnung, der ≤ 1,1 log E ist.

BESCHREIBUNG DES LASER-DRUCKER-SYSTEMS

[0021] Die Laser-Exponierungsvorrichtung, die zur Beschreibung dieser Erfindung verwendet wird, ist ein 3-Farbsystem mit den folgenden Merkmalen:

Rot	Helium-Neon	632,8 nm
Grün	Argonionen	514,5 nm
Blau	Argonionen (Multilinie)	476,5 nm

– maximal zur Verfügung stehende Energie auf der Filmebene

Rot	1600 µW
Grün	342 µW
Blau	24,6 µW

– Exponierungs-Charakteristika und Spot-Profil

Pixel Pitch (Pixel/in) [Pixel/cm]	Strahlen-Durchmesser (FWHM) (Micron)	Pixel-Rate (MHz)	Exponierungsdauer/Pixel (Nanosek.)
250 [98]	101,6	1,228	814
500 [197]	50,8	2,048	488

FWHM = halb-max. bei voller Breite. Das kreisförmige Gauss'sche Strahlenprofil des Lasers wird auf der Papierebene kalibriert, um zu einer Überlappung bei einem 50% Energieniveau zu führen. Der FWHM Strahlen-Durchmesser ist infolgedessen auch gleich dem Pixel Pitch.

– 4000 Pixel-Linie (Schnell-Scan-Richtung), 6000 Linien pro Seite (Langsam-Scan-Richtung).
– Papier-Anordnung – Innenseiten-Oberfläche einer halbzylindrischen Trommel
– Strahlen-Modulation – 12 Bit Akusto-optischer Modulator (AOM)
– Linien-Abtastung – eine monogone Rotation bei 6144 Upm Steuerstrahl 90° auf der Papieroberfläche bei konstantem Radius von der Rotationsachse.
– Seiten-Abtastung – eine mittels eines DC-Servomotors angetriebene Führungsschraube steuert die Papierträger-Anordnung, die sich auf einer linearen Translations-Plattform befindet.
– Rote, grüne und blaue Kanäle werden gleichzeitig aufgezeichnet, vereinigt zu einem einzelnen "weißen" Lichtstrahl nach Modulation. Der "weiße" Strahl wird durch eine der 4-Format-Linsen fokussiert, die auf einer Revolver-Vorrichtung befestigt sind, die kurz vor dem Monogon angeordnet ist.
– Kalibrierung – Die Look-up-Tabelle bezieht sich auf einen 12-Bit AOM DAC Wert, um einen 8-Bit Status A Kodewert auszustoßen.

Druck-Methode 1

[0022] Das Bild 1, das im Detail in **Fig.** 1 dargestellt ist, wurde hergestellt durch Exponierung eines photographischen Papiers mit einem Abtast-Laser bei einer Auflösung von 500 Pixeln/inch (197 Pixel/cm), worauf sich eine einen raschen Zutritt ermöglichende Entwicklung (RA4) anschloss. Jede Linie wurde einmal gescant (Vernachlässigung der Überlappung zwischen Linien). Das Bild 1 bestand aus nebeneinanderliegenden gelben, purpurroten, blaugrünen und neutralen Stufenkeilen (21 Stufen) mit Dimensionen in dem endgültigen Druck, wie in **Fig.** 1 angegeben. Die Stufen sind um 90° zur Schnell-Abtastrichtung (Linien-Abtastung) orientiert. Einander benachbarte Stufen in jeder Farbaufzeichnung sind getrennt durch eine log Exponierungsdifferenz von 0,10 log E. Bild 1 hat zwei Leerlinien (Kodewert = 0) von 1 und 2 Pixelbreite, in einem Abstand von 400 Micron voneinander und bei mindestens 400 Micron von der Kante der Stufe eines jeden Trennungskeils. Die Leerlinien sind ferner um 90° zur Schnell-Abtast-Richtung orientiert. Die Stufe 1 in jedem Stufenkeil empfängt eine Null-Exponierung, entsprechend D_{min} in dem Druck. Die Stufe 21 empfängt die maximale Exponierung. Das Bild 2 in **Fig.** 1 ist ein Duplikat des Bildes 1 ohne die Leerlinien, wobei eine jede Stufe die gleiche Exponierung wie die entsprechende Stufe in Bild 1 empfangen hat. Für den Fachmann ist offensichtlich, dass der Aufbau der digitalen Kartei (files), notwendig für den Druck von Bild 1 und 2, durchgeführt werden kann, mit einer leicht zugänglichen Software wie Photoshop (Warenzeichen der Firma Adobe). Im Falle der **Fig.** 1 wird ferner bemerkt: 1) dass die Bezugsbreite 1 mm beträgt; 2) dass die weißen Bezugsgrößen 1 Pixel und 2 Pixel breite Leerlinien jeweils den Kodewert 0 in den roten, grünen und blauen Kanälen aufweisen entsprechend D_{min}, 3) dass die 1 Pixel und 2 Pixel Leerlinien einen Abstand voneinander von größer als 400 Micron aufweisen und um mehr als 400 Micron von der Kante einer jeden Stufe entfernt sind; 4) dass einander benachbarte Stufen um 0,1 log Exponierungseinheiten in jedem Keil voneinander verschieden sind, und dass 5) die schwarzen Bezugs-Kodewerte in jedem Kanal bei 255 liegen entsprechend D_{max}.

Druck-Methode 2

[0023] Die Bilder 3 und 4 sind bezüglich ihres Gehaltes und ihrer Formatgröße identisch mit den Bildern 1 bzw. 2 der **Fig.** 1, wurden jedoch mit einer Auflösung von 98 Pixeln/cm (250 Pixeln/inch) gedruckt.

Densitometrie der Bilder 2 und 4

[0024] Die Status A Dichten einer jeden Stufe der Bilder 2 und 4 wurden gemessen mit einem Autoscanning-Densitometer vom Typ X-Rite DTP36. Dann wurde für jede Farbaufzeichnung eine charakteristische H&D Kurve aufgezeichnet, die die Status A Dichte als eine Funktion der relativen log Exponierung darstellt.
[0025] Der Gamma-Wert einer jeden Stufe X in Bild 2 wurde berechnet durch Division der Status A Dichte-Differenz zwischen der Stufe X und der Stufe X-1 durch 0,1 (der log Exponierungs-Differenz).

Mikrodensitometrie der Bilder 1 und 3

[0026] Die Bilder 1 und 3, erhalten durch eine digitale Laser-Exponierung, mit anschließender, einen schnellen Zugang ermöglichenden Entwicklung wurden abgetastet unter Verwendung eines PDS Mikrodensitometers, Modell 1010A der Firma Perkin-Elmer. Die Reflektions-Geometrie betrug 45° und 0°. In der optischen Bahn erfolgte keine Filtration und eine Dichte von 0,00 stellt den D_{min}-Wert des Papiers dar. Ein 5X Objektiv und ein 5X Okular führten zu einer Gesamt-Vergrößerung des Systems von 25X. Die Schlitzöffnungslänge betrug 400 Micron. Aneinanderliegende Daten wurden alle 4 Micron entnommen, beginnend mit ungefähr 300 Micron von der 1 Pixel Linie bei insgesamt 500 Datenpunkten, oder 2000 Micron, im Falle einer jeden gemessenen Stufe der blaugrünen, purpurroten und gelben Keile. Siehe **Fig.** 2.
[0027] Die groben Ablesungen wurden geglättet durch Mittelbildung der Dichten von 5 Ablesungen – ein Punkt und seine 4 umgebenden Punkte – für jeden Punkt. Zehn Wiederholungen dieses Verfahrens lieferten die endgültigen gemittelten Dichtewerte für jeden der 500 Datenpunkte. Die gemittelten Dichten wurden als Funktion der Entfernung aufgetragen, um ein Profil der zwei Leerlinien in jeder Stufe eines jeden Keiles zu erzeugen, wie es in **Fig.** 3 dargestellt ist, das ein Beispiel-Profil der 1&2 Pixel breiten Leerlinien ist, das sich ableitet von der Mikrodensitometrie (Mikro-d) des Zielbildes. Die Dichte im tiefsten Teil einer jeden Leerlinie, die Hinterfüll-Dichte, steigt mit der Exponierung des umgebenden Bereiches an. Eine Exponierung, die zu einer Hinterfüll-Dichte von größer als den Werten führt, die in Tabelle 1 aufgelistet sind in der 2 Pixel breiten Linie von Bild 1 und in der 1 Pixel breiten Linie von Bild 3, wurden als nicht-akzeptabel bezeichnet.

TABELLE 1

Trennungs-Keil	Höchste annehmbare Mikro-d Dichte (x100)**
blaugrün	25
purpurrot	30
gelb	20

** Entsprechend Punkt B des Bildes 1 und Punkt A des Bildes 3.

[0028] Nach den oben für ein gegebenes photographisches Papier beschriebenen Verfahren wurde in jeder Farbaufzeichnung eine maximale Exponierung gefunden, für die die Hinterfüll-Dichte nicht die Werte, die in Tabelle 1 angegeben sind, überschreitet. Die Status A Dichte entsprechend dieser maximalen Exponierung, erhalten entweder von Bild 2 oder Bild 4, begründet den Hinterfüll-D_{max}-Wert für die Farbaufzeichnung bei entweder 197 ppcm (500 ppi) oder 98 ppcm (250 ppi) Auflösung. Um in den Bereich dieser Erfindung zu fallen, sollte der Hinterfüll-Dmax-Wert in mindestens der Farbaufzeichnung bei 197 ppcm (250 ppi) gleich sein oder die Werte überschreiten, die in Tabelle 2 aufgelistet sind.

TABELLE 2. 197 ppcm (500 ppi)

Trennungs-Keil	Hinterfüll-D_{max}-Wert (Status A)
blaugrün	$D_c \geq 2,0$
purpurrot	$D_m \geq 1,8$
gelb	$D_y \geq 1,6$

[0029] Weiterhin muss der Hinterfüll-D_{max}-Wert in mindestens einer Farbaufzeichnung gleich sein oder die Werte überschreiten, die in Tabelle 3 für 98 ppcm (250 ppi) angegeben sind.

TABELLE 3. 250 ppi

Trennungs-Keil	Hinterfüll-D_{max}-Wert (Status A)
blaugrün	$D_{c'} \geq 1,7$
purpurrot	$D_{m'} \geq 1,4$
gelb	$D_{y'} \geq 1,3$

[0030] Die Materialien der Erfindung können mit photographischen Elementen nach beliebigen der Methoden und in beliebigen der Kombinationen verwendet werden, die aus dem Stande der Technik bekannt sind. In typischer Weise werden die photographischen Materialien in eine Silberhalogenid-Emulsion eingeführt und die Emulsion wird in Form einer Schicht auf einen Träger aufgetragen unter Erzeugung eines Teiles eines photographischen Elementes. Alternativ können sie an einer Stelle eingeführt werden, die einer Silberhalogenid-Emulsionsschicht benachbart ist, von wo aus sie während der Entwicklung in reaktive Zuordnung mit Entwicklungsproduktion, wie oxidierter Farbentwickler-Verbindung treten können. Das hier verwendete Merkmal "zugeordnet" bedeutet, dass sich die Verbindung in der Silberhalogenid-Emulsionsschicht befindet oder in einer hierzu benachbarten Position, von wo aus sie während der Entwicklung mit Silberhalogenid-Entwicklungsprodukten zu reagieren vermag.

[0031] Um die Wanderung von verschiedenen Komponenten zu steuern, kann es wünschenswert sein, in das Komponenten-Molekül eine hydrophobe Gruppe von hohem Molekulargewicht oder eine "Ballast-Gruppe" einzuführen. Zu repräsentativen Ballast-Gruppen gehören substituierte oder unsubstituierte Alkyl- oder Arylgruppen mit 8 bis 40 Kohlenstoffatomen. Zu repräsentativen Substituenten an derartigen Gruppen gehören Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Alkylthio-, Hydroxy-, Halogen-, Alkoxycarbonyl-, Aryloxycabonyl-, Carboxy-, Acyl-, Acyloxy-, Amino-, Anilino-, Carbonamido-, Carbamoyl-, Alkylsulfonyl-, Arylsulfonyl-, Sulfonamido- und Sulfamoylgruppen, in denen die Substituenten in typischer Weise 1 bis 40 Kohlenstoftatome aufweisen. Derartige Substituenten können weiter substituiert sein.

[0032] Für diese Beschreibung und die Ansprüche gilt, dass jede Bezugnahme auf einen Substituenten durch die Identifizierung einer Gruppe, die ein substituierbares Wasserstoffatom enthält (z. B. Alkyl, Amin, Aryl Alkoxy, eine heterozyklische Gruppe usw.), sofern nichts anderes speziell angegeben ist, nicht nur die unsubstituierte Form des Substituenten umfasst, sondern auch ihre Formen, die substituiert sind durch beliebige, photographisch geeignete Substituenten. Gewöhnlich haben die Substituenten weniger als 30 Kohlenstoffatome und in typischer Weise weniger als 20 Kohlenstoffatome. Zu typischen Beispielen von Substituenten gehören Alkyl-, Aryl-, Anilino-, Acylamino-, Sulfonamid-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkenyl- und Cycloalkylgruppen und ferner gehören zu diesen Beispielen Halogen-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Heterocyclyl-, Sulfonyl-, Sulfinyl-, Phosphonyl-, Acyl-, Carbamoyl-, Sulfamoyl-, Cyano-, Alkoxy-, Aryloxy-, heterozyklische Oxy-, Siloxy-, Acyloxy-, Carbamoyloxy-, Amino-, Alkylamino-, Imido-, Ureido-, Sulfamoylamino-, Alkoxycarbonylamino-, Aryloxycarbonylamino-, Alkoxycarbonyl-, Aryloxycarbonyl-, heterozyklische Thio- und Spiroverbindungsreste sowie Brücken aufweisende Kohlenwasserstoff-Verbindungsreste.

[0033] Die photographischen Elemente sind mehrfarbige Elemente. Mehrfarbige Elemente enthalten Bild-

farbstoffe erzeugende Einheiten, die gegenüber einem jeden der drei primären Bereiche des Spektrums empfindlich sind. Jede Einheit kann eine einzelne Emulsionsschicht aufweisen oder mehrere Emulsionsschichten, die gegenüber einem vorgegebenen Bereich des Spektrums empfindlich sind. Die Schichten des Elementes, wozu die Schichten der ein Bild erzeugenden Einheiten gehören, können in verschiedener Reihenfolge angeordnet sein, wie es aus dem Stande der Technik bekannt ist.

[0034] Ein typisches mehrfarbiges, photographisches Element weist einen Träger auf, auf dem sich befinden eine ein blaugrünes Farbstoffbild erzeugende Einheit mit mindestens einer Rot-empfindlichen Silberhalogenid-Emulsionsschicht, der mindestens ein einen blaugrünen Farbstoff erzeugender Kuppler zugeordnet ist, eine ein purpurrotes Farbstoffbild erzeugende Einheit mit mindestens einer Grün-empfindlichen Silberhalogenid-Emulsionsschicht, der mindestens ein einen purpurroten Farbstoff erzeugender Kuppler zugeordnet ist, und eine ein gelbes Farbstoffbild erzeugende Einheit mit mindestens einer Blau-empfindlichen Silberhalogenid-Emulsionsschicht der mindestens ein einen gelben Farbstoff erzeugender Kuppler zugeordnet ist. Das Element kann zusätzliche Schichten aufweisen, wie Filterschichten, Zwischenschichten, Deckschichten, die Haftung verbessernde Schichten und dergleichen.

[0035] In der folgenden Diskussion von geeigneten Materialien für die Verwendung in den Emulsionen und Elementen, die in Verbindung mit Elementen dieser Erfindung verwendet werden können, wird Bezug genommen auf die Literaturstelle Research Disclosure, Dezember 1989, Nr. 308119, veröffentlicht von Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DQ, ENGLAND, die im folgenden bezeichnet wird durch das Merkmal "Research Disclosure".

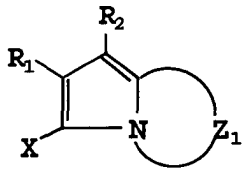
[0036] Die Silberhalogenid-Emulsionen, die in den Elementen dieser Erfindung verwendet werden, können entweder negativ arbeitende oder positiv arbeitende Emulsionen sein. Geeignete Emulsionen und ihre Herstellung wie auch Verfahren der chemischen und spektralen Sensibilisierung werden beschrieben in den Abschnitten I bis IV. Farbmaterialen und Entwicklungs-Modifizierungsmittel werden beschrieben in den Abschnitten V und XXI. Träger werden beschrieben in Abschnitt IX und verschiedene Zusätze wie Aufheller, Antischleiermittel, Stabilisatoren, Licht absorbierende und streuende Materialien, Härtungsmittel, Beschichtungshilfsmittel, Plastifizierungsmittel, Gleitmittel und Mattierungsmittel werden beispielsweise beschrieben in den Abschnitten V, VI, VIII, X, XI, XII und XVI. Herstellungsverfahren werden beschrieben in den Abschnitten XIV und XV, andere Schichten und Träger werden beschrieben in den Abschnitten XIII und XVII, Entwicklungsmethoden und Entwicklungsmittel werden beschrieben in den Abschnitten XIX und XX und Exponierungs-Alternativen werden beschrieben in Abschnitt XVIII.

[0037] Das Vorhandensein eines Wasserstoffatoms an der Kupplungsposition liefert einen 4-Äquivalentkuppler und das Vorhandensein einer anderen abkuppelnden Gruppe führt gewöhnlich zu einem 2-Äquivalentkuppler. Zu repräsentativen Klassen von derartigen abkuppelnden Gruppen gehören beispielsweise Chloro, Alkoxy, Aryloxy, Heterooxy, Sulfonyloxy, Acyloxy, Acyl, Heterocyclyl, Sulfonamido, Mercaptotetrazol, Benzothiazol, Mercaptopropionsäure, Phosphonyloxy, Arylthio und Arylazo. Diese abkuppelnden Gruppen werden im Stande der Technik beschrieben, beispielsweise in den US-A-2 455 169, 3 227 551, 3 432 521, 3 476 563, 3 617 291, 3 880 661, 4 052 212 und 4 134766; und in GB-PS und veröffentlichten Anmeldungs-Nummern 1 466 728, 1 531 927, 1 533 039, 2 006 755A and 2 017 704A.

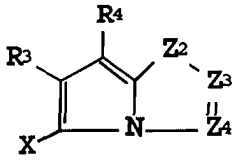
[0038] Abkuppelnde Gruppen sind aus dem Stande der Technik allgemein bekannt. Derartige Gruppen können die chemische Äquivalenz eines Kupplers bestimmen, d. h. ob er ein 2-Äquivalent- oder ein 4-Äquivalent-Kuppler ist, oder sie können die Reaktivität des Kupplers modifizieren. Derartige Gruppen können in vorteilhafter Weise die Schicht beeinflussen, in der der Kuppler aufgetragen wurde oder anderen Schichten des photographischen Aufzeichnungsmaterials dadurch, dass sie nach der Freisetzung von dem Kuppler Funktionen ausüben, wie eine Farbstoffformation, eine Farbton-Einstellung, eine Entwicklungsbeschleunigung oder Entwicklungs-Inhibierung, eine Bleichbeschleunigung oder Bleich-Inhibierung, eine Erleichterung des Elektronenübergangs, eine Farbkorrektur und dergleichen.

[0039] Bildfarbstoffe erzeugende Kuppler können in das Element eingeführt werden, wie Kuppler, die blaugrüne Farbstoffe durch Reaktion mit oxidierten Farbentwickler-Verbindungen erzeugen, die beschrieben werden in solch repräsentativen Patentschriften und Veröffentlichungen, wie: den US-A-2 367 531; 2 423 730; 2 474 293; 2 772 162; 2 895 826; 3 002 836; 3 034 892; 3 041 236; 4 883 746 und in "Farbkuppler – Eine Literaturübersicht," veröffentlicht in Agfa Mitteilungen, Band III, Seiten 156– 175 (1961). Vorzugsweise sind derartige Kuppler Phenole und Naphthole, die blaugrüne Farbstoffe bei Reaktion mit oxidierten Farbentwickler-Verbindungen liefern. Noch weiter bevorzugt sind die Blaugrün-Kuppler, die beispielsweise beschrieben werden in den europäischen Patentanmeldungen 544 322; 556 700; 556 777; 565 096; 570 006 und 574 948.

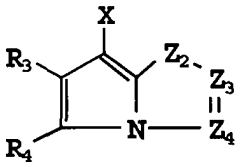
[0040] Typische, bevorzugt verwendete Blaugrün-Kuppler werden durch die folgenden Formeln dargestellt:



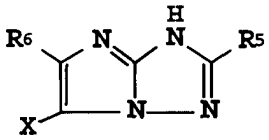
BLAUGRÜN-1



BLAUGRÜN-2



BLAUGRÜN-3

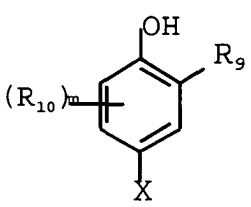


BLAUGRÜN-4

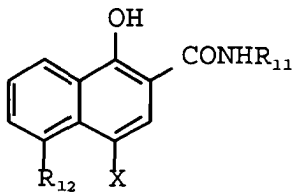
worin R_1, R_5 und R_8 jeweils stehen für ein Wasserstoffatom oder einen Substituten; worin R_2 steht für einen Substituenten; worin R_3, R_4 und R_7 jeweils stehen für eine Elektronen anziehende Gruppe mit einem $sigma_{para}$-Wert der Hammett-Substituenten-Konstante von 0,2 oder darüber und mit einer Summe der $sigma_{para}$-Werte von R_3 und R_4 von 0,65 oder darüber; worin R_6 eine Elektronen anziehende Gruppe darstellt, die einen $sigma_{para}$-Wert der Hammett-Substituenten-Konstante von 0,35 oder darüber aufweist; worin X für ein Wasserstoffatom steht oder eine abkuppelnde Gruppe; worin Z_1 für die nicht-metallischen Atome steht, die zur Erzeugung eines Stickstoff enthaltenden 6-gliederigen, heterozyklischen Ringes erforderlich sind, der mindestens eine dissoziative Gruppe aufweist; worin Z_2 steht für -C(R_7) = und -N =; und worin Z_3 und Z_4 jeweils stehen für -C(R_8) = und –N =.

[0041] Eine dissoziative Gruppe hat ein saures Proton, z. B. -NH-, -CH(R) -, usw., das vorzugsweise einen pKa-Wert von 3 bis 12 in Wasser hat. Die Hammett-Regel ist eine empirische Regel, vorgeschlagen von L. P. Hammett im Jahre 1935 zum Zweck der quantitativen Erfassung des Einflusses von Substituenten auf Reaktionen oder Gleichgewichte eines Benzolderivates mit dem daran befindlichen Substituenten. Diese Regel hat eine breite Akzeptanz gefunden. Die Werte der Hammett-Substituenten-Konstanten finden sich oder können gemessen werden nach Methoden, wie sie in der Literatur beschrieben werden. Verwiesen wird beispielsweise auf C. Hansch und A. J. Leo, J. Med. Chem., 16, 1207 (1973); J. Med. Chem., 20, 304 (1977); und J. A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 12. Ausgabe (1979) (McGraw-Hill).

[0042] Noch weiter bevorzugt sind Blaugrün-Kuppler der folgenden Formeln:



BLAUGRÜN-5



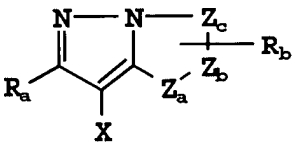
BLAUGRÜN-6

worin R_9 für einen Substituten steht (vorzugsweise eine Carbamoyl-, Ureido- oder Carbonamidogruppe); worin R_{10} steht für einen Substituenten (vorzugsweise individuell ausgewählt aus Halogen-, Alkyl- und Carbonamidogruppen); worin R_{11} steht für einen Ballast-Substituenten; worin R_{12} steht für ein Wasserstoffatom oder einen Substituenten (vorzugsweise eine Carbonamido- oder Sulfonamidogruppe); worin X steht für ein Wasserstoffatom oder eine abkuppelnde Gruppe; und worin m steht für 1–3.

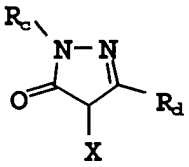
[0043] Kuppler, die purpurrote Farbstoffe bei Reaktion mit oxidierter Farbentwickler-Verbindung erzeugen,

werden beschrieben in solch repräsentativen Patentschriften und Publikationen, wie: den US-A-2 600 788; 2 369 489; 2 343 703; 2 311 082; 2 908 573; 3 062 653; 3 152 896; 3 519 429 und "Farbkuppler – Eine Literaturübersicht," veröffentlicht in Agfa Mitteilungen, Band III, Seiten 126–156 (1961). Vorzugsweise sind derartige Kuppler Pyrazolone, Pyrazolotriazole oder Pyrazolobenzimidazole, die purpurrote Farbstoffe bei Reaktion mit oxidierten Farbentwickler-Verbindungen erzeugen. Besonders bevorzugte Kuppler sind 1H-Pyrazolo [5,1-c]-1,2,4-triazol und 1H-Pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazol. Beispiele für 1H-Pyrazolo [5,1-c]-1,2,4-triazolkuppler werden beschrieben in den GB-PS 1 247 493; 1 252 418 und 1 398 979 sowie in den US-A-4 443 536; 4 514 490; 4 540 654; 4 590 153; 4 665 015; 4 822 730; 4 945 034; 5 017 465 und 5 023 170. Beispiele für 1 H-Pyrazolo [1,5-b]-1,2,4-triazole finden sich in den europäischen Patentanmeldungen 176 804; 177 765 sowie in den US-A-4 659 652; 5 066 575 und 5 250 400.

[0044] Typische Pyrazolotriazol- und Pyrazolonkuppler werden durch die folgenden Formeln dargestellt:



PURPURROT-1

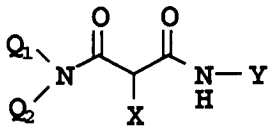


PURPURROT-2

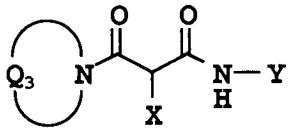
worin R_a und R_b unabhängig voneinander stehen für H oder einen Substituenten; worin R_c ein Substituent ist (vorzugsweise eine Arylgruppe); worin R_d für einen Substituenten steht (vorzugsweise für eine Anilino-, Acylamino-, Ureido-, Carbamoyl-Alkoxy-, Aryloxycabonyl-, Alkoxycarbonyl- oder eine N-heterozyklische Gruppe); worin X steht für Wasserstoff oder eine abkuppelnde Gruppe; und worin Z_a, Z_b und Z_c unabhängig voneinander stehen für eine substituierte Methingruppe, = N-, = C- oder -NH-, wobei gilt, dass eine der Bindungen Z_a-Z_b oder Z_b-Z_c eine Doppelbindung ist und die andere Bindung eine Einfachbindung, und wobei gilt, dass, wenn die Bindung Z_b-Z_c eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ist, diese Teil eines aromatischen Ringes sein kann und mindestens einer der Reste Z_a, Z_b und Z_c eine Methingruppe darstellt, die an die Gruppe Rb gebunden ist.

[0045] Kuppler, die gelbe Farbstoffe bei Reaktion mit oxidierter Farbentwickler-Verbindung erzeugen, werden beschrieben in solch repräsentativen Patentschriften und Publikationen, wie: den US-A-2 875 057; 2 407 210; 3 265 506; 2 298 443; 3 048 194; 3 447 928 und in "Farbkuppler – Eine Literaturübersicht," veröffentlicht in Agfa Mitteilungen, Band III, Seiten 112–126 (1961). Derartige Kuppler sind in typischer Weise offenkettige Ketomethylenverbindungen. Besonders vorteilhaft sind Gelb-Kuppler, wie jene die beispielsweise beschrieben werden in den europäischen Patentanmeldungen 482 552; 510 535; 524 540; 543 367 und der US-A-S 238 803.

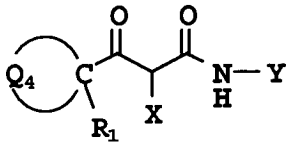
[0046] Typische bevorzugte Gelb-Kuppler werden durch die folgenden Formeln dargestellt:



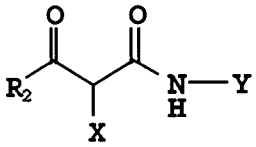
GELB-1



GELB-2



GELB-3

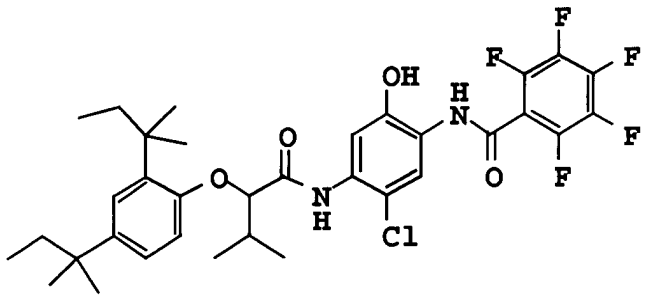


GELB-4

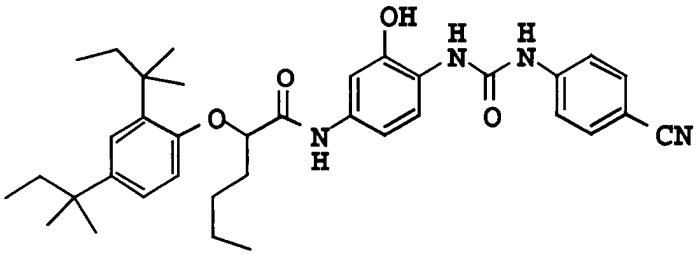
worin R_1, R_2, Q_1 und Q_2 jeweils einen Substituenten darstellen; worin X ein Wasserstoffatom oder abkuppelnde Gruppe ist; worin Y steht für eine Arylgruppe oder eine heterozyklische Gruppe; worin Q_3 steht für einen organischen Rest, der erforderlich ist, um eine Stickstoff enthaltende heterozyklische Gruppe gemeinsam mit dem Rest > N- zu erzeugen; und worin Q_4 für die nicht-metallischen Atome steht, die zur Erzeugung eines 3- bis 5-gliedrigen Kohlenwasserstoffringes erforderlich sind oder eines 3- bis 5-gliedrigen heterozyklischen Ringes, der mindestens ein Heteroatom aufweist, das ausgewählt ist aus N, O, S und P im Ring. Besonders vorteilhaft ist es, wenn Q_1 und Q_2 jeweils stehen für eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine heterozyklische Gruppe und worin R_2 steht für eine Arylgruppe oder eine tertiäre Alkylgruppe.

[0047] Typische Kuppler, die mit den Elementen dieser Erfindung verwendet werden können, werden im folgenden dargestellt:

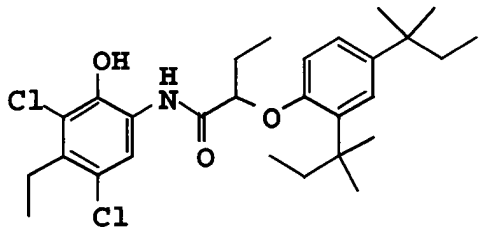
Kuppler



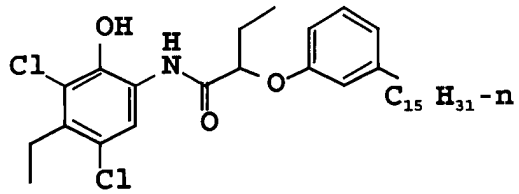
C-1



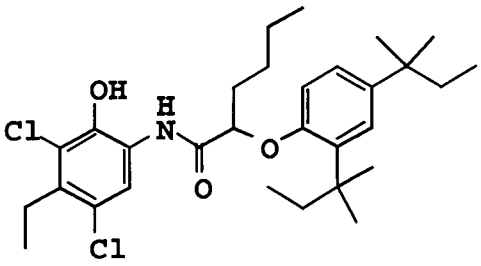
C-2



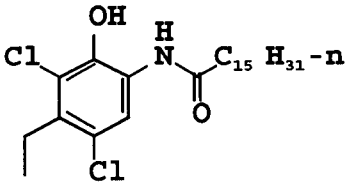
C-3



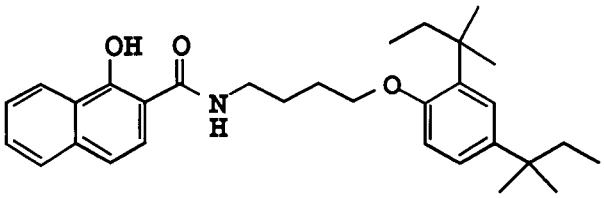
C-4



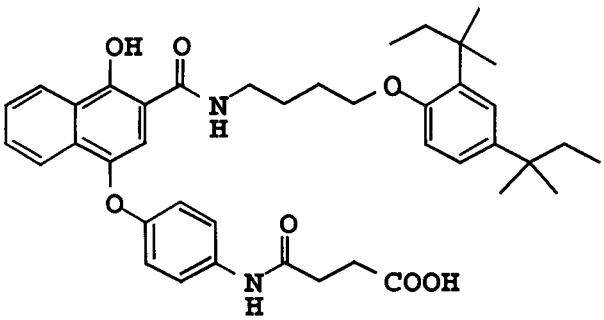
C-5



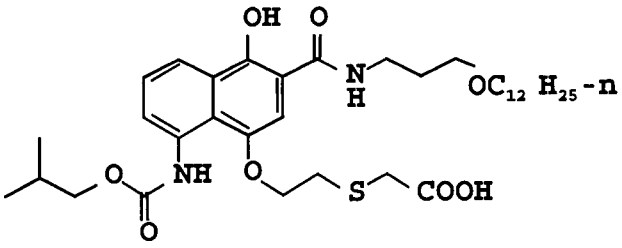
C-6



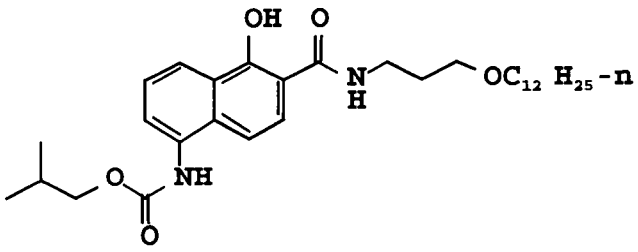
C-7



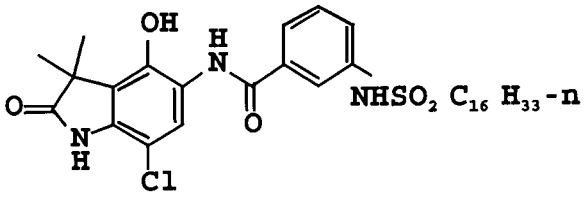
C-8



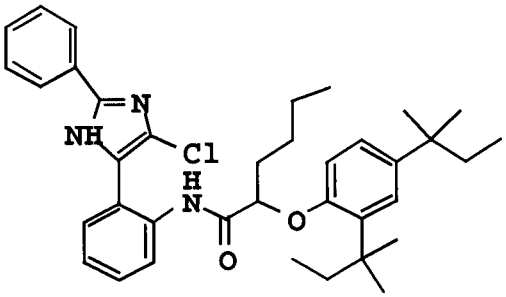
C-9



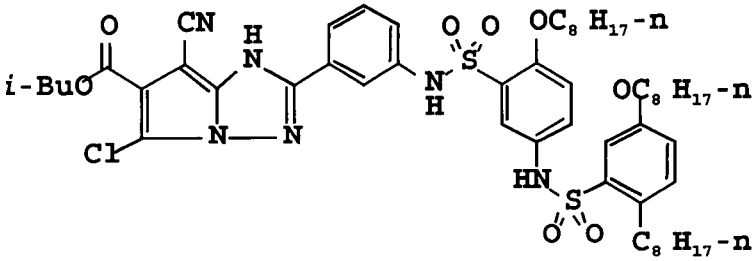
C-10



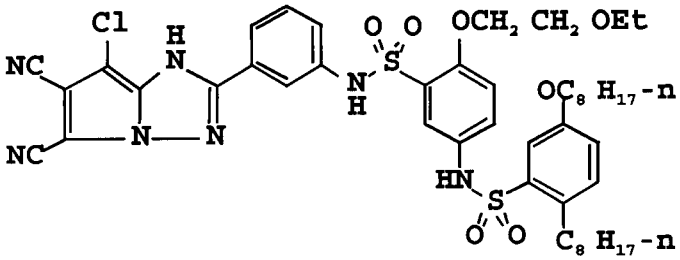
C-11



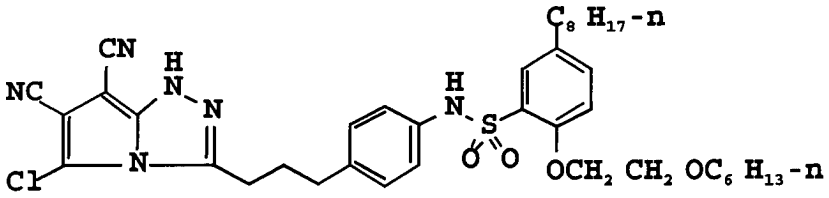
C-12



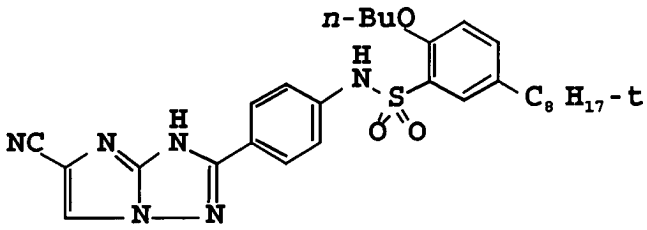
C-13



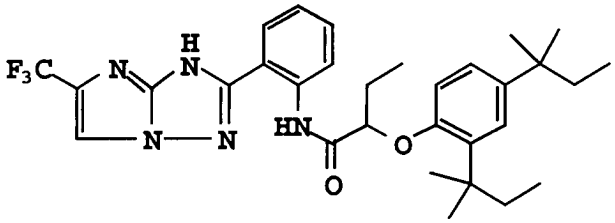
C-14



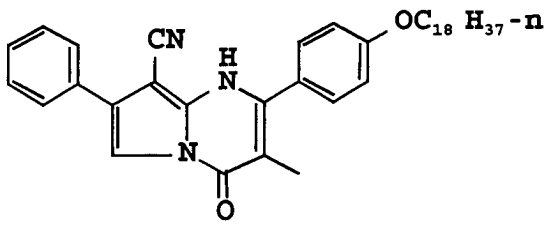
C-15



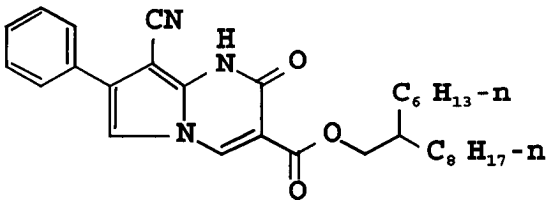
C-16



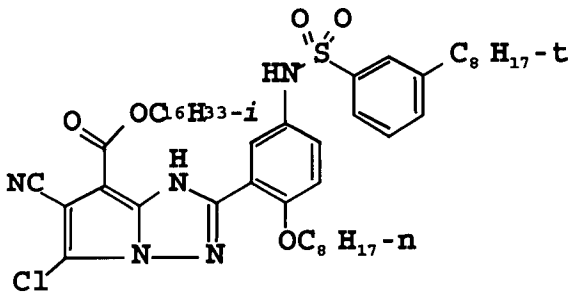
C-17



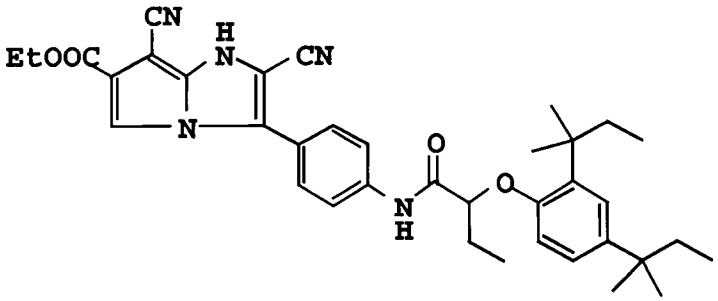
C-18



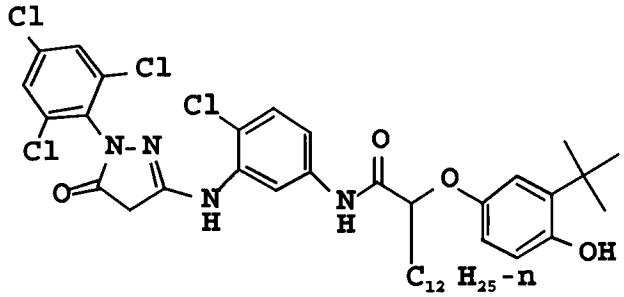
C-19



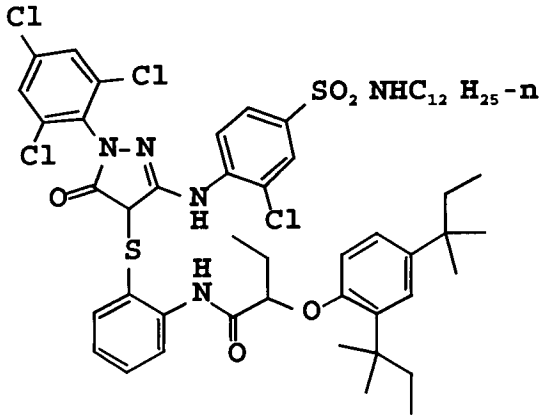
C-20



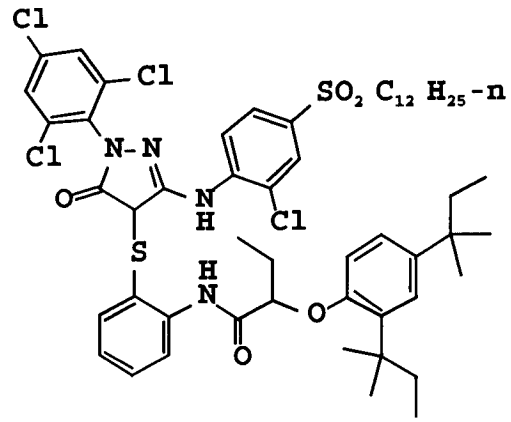
C-21



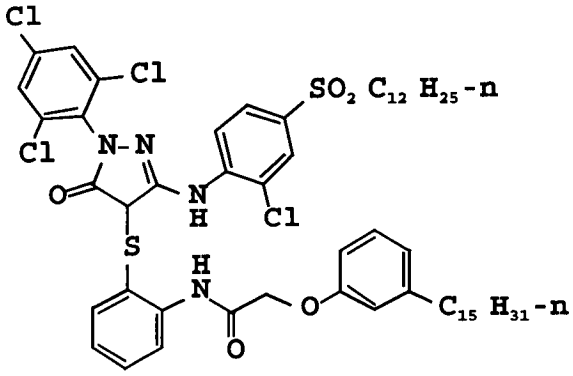
M-1



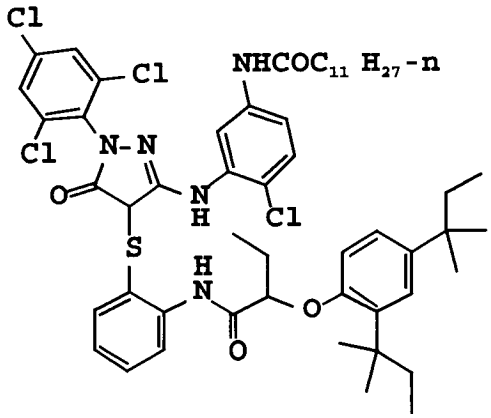
M-2



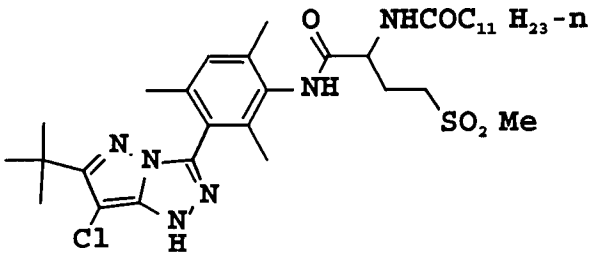
M-3



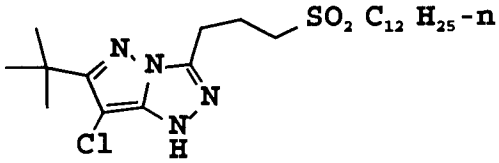
M-4



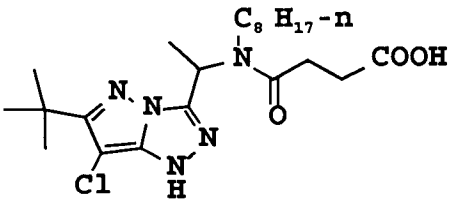
M-5



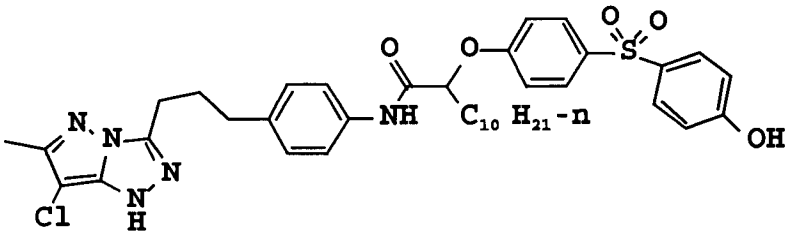
M-6



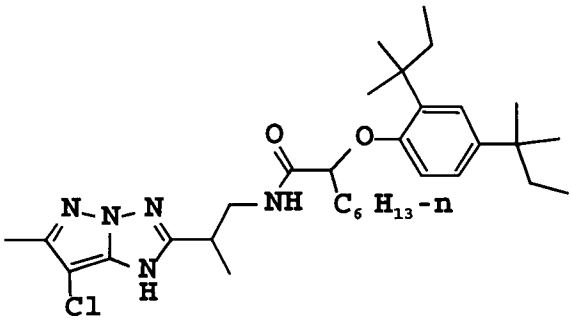
M-7



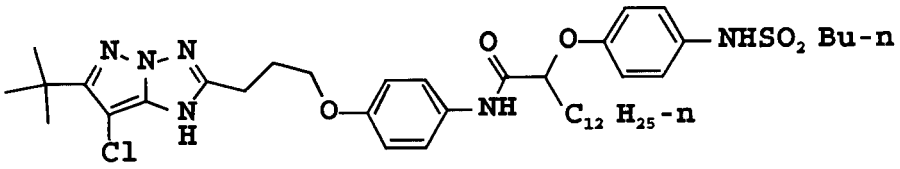
M-8



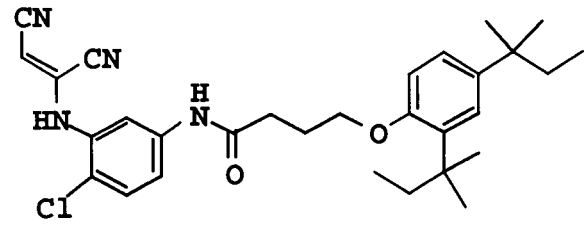
M-9



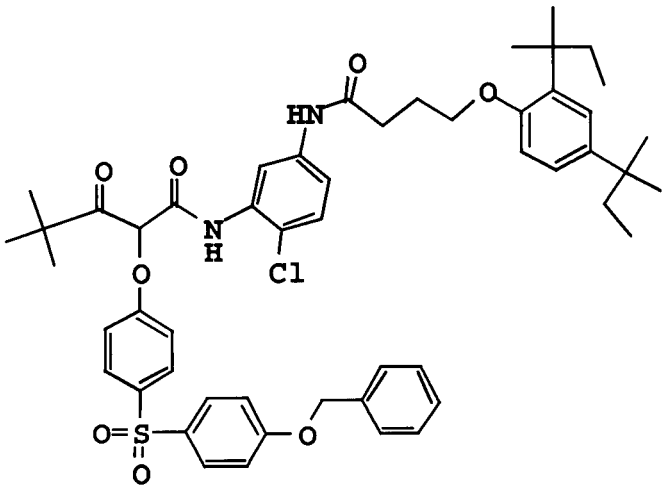
M-10



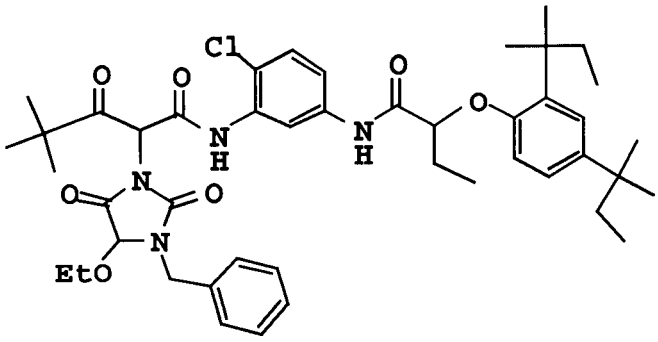
M-11



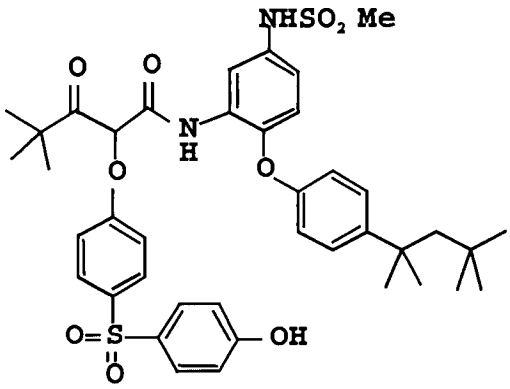
M-12



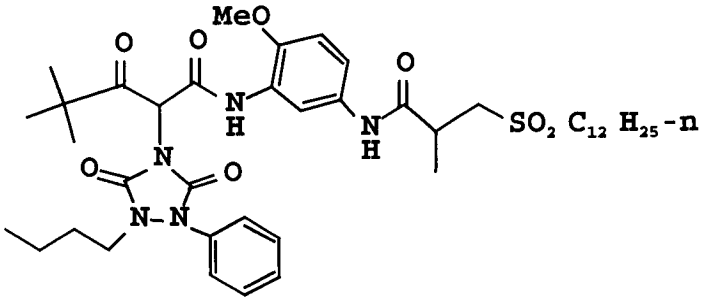
Y-1



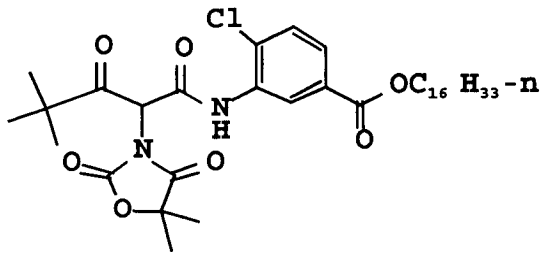
Y-2


NHSO2 Me
O
O
N
H
O
O
O=S
O
OH

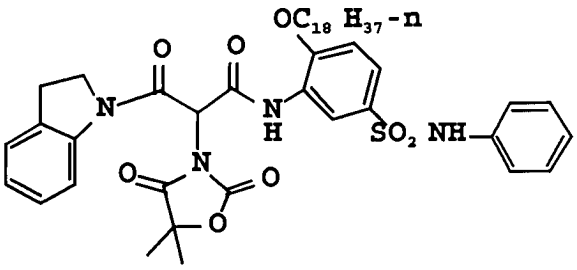
Y-3


MeO
O
O
N
H
O
N
H
SO2 C12 H25-n
O
N
O
N-N

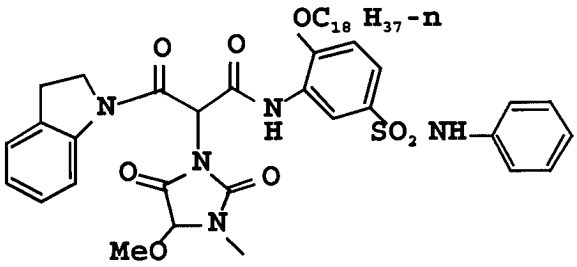
Y-4


Cl
O
O
N
H
OC16 H33-n
O
O
N
O
O

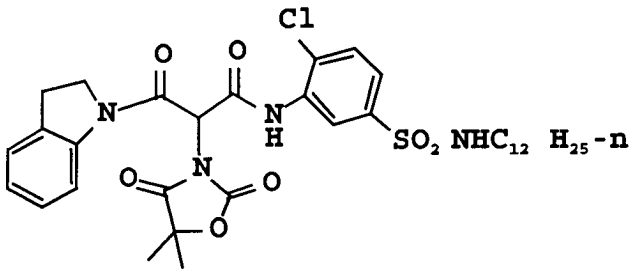
Y-5


OC18 H37-n
O
O
N
N
H
SO2 NH
N
O
O
O
O

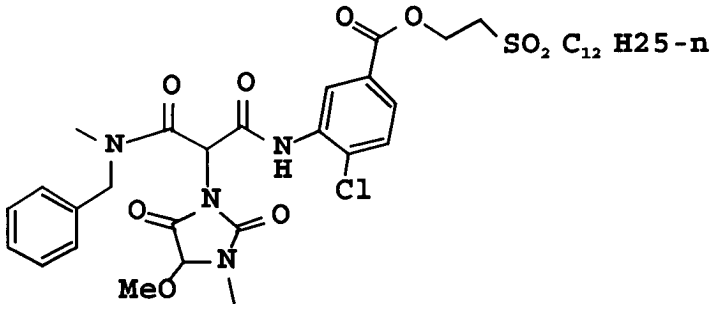
Y-6


OC18 H37-n
O
O
N
N
H
SO2 NH
N
O
O
N
MeO

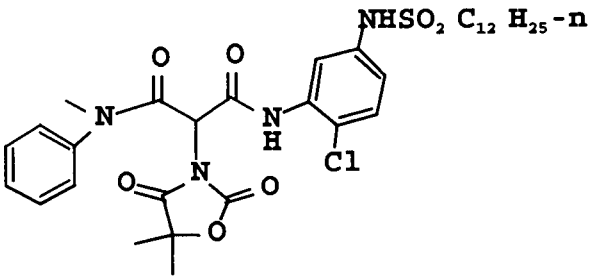
Y-7


Cl
O
O
N
N
H
SO2 NHC12 H25-n
N
O
O
O
O

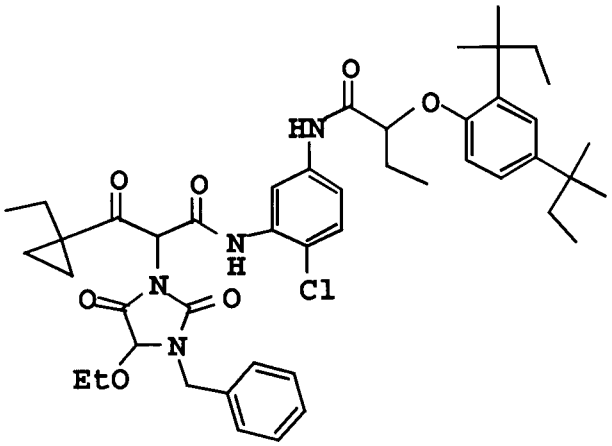
Y-8


O
O
SO2 C12 H25-n
O
O
N
N
H
Cl
N
O
O
N
MeO

Y-9



Y-10



Y-11

[0048] Es kann zweckmäßig sein, eine Kombination von Kupplern zu verwenden, von denen ein jeder bekannte Ballastgruppen oder abkuppelnde Gruppen aufweisen kann, wie jene, die beschrieben werden, in den US-A-4 301 235; 4 853 319 und 4 351 897. Der Kuppler kann ferner in Verbindung mit "falsch" farbigen Kupplern verwendet werden (z. B. um die Grade der Zwischenschicht-Korrektur einzustellen) und in Farbnegativ-Anwendungen mit Maskierungskupplern, wie jenen, die beschrieben werden in der EP 213 490; in der veröffentlichen japanischen Anmeldung 58/172 647; in der US-A-2 983 608; in der deutschen Anmeldung DE 2 706 117C; in der GB-PS 1 530 272; in den US-A-4 070 191 und 4 273 861 sowie in der deutschen Anmeldung DE 2 643 965. Die Maskierungskuppler können verschoben oder blockiert sein.

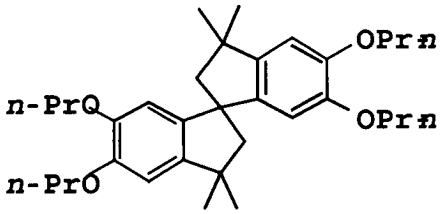
[0049] Zu geeigneten Hydrochinon-Farbschleier-Inhibitoren gehören, ohne dass eine Beschränkung auf diese Verbindungen erfolgt, die, die beschrieben werden in den EP 69 070; 98 241; 265 808; in den veröffentlichten japanischen Anmeldungen 61/233 744; 62/178 250 und 62/178 257. Zusätzlich werden speziell empfohlen 1,4-Benzoldipentanoesäure, 2,5-Dihydroxy-DELTA,DELTA,DELTA',DELTA'-Tetramethyl-Dihexylester; 1,4-Benzoldipentanoesäure, 2-Hydroxy-5-methoxy-DELTA,DELTA, DELTA',DELTA'-Tetramethyl-, Dihexylester und 2,5-Dimethoxy-DELTA,DELTA, DELTA',DELTA'-Tetramethyl-, Dihexylester.

[0050] In Verbindung mit Elementen dieser Erfindung können verschiedene Arten von Verfärbungs-Inhibitoren verwendet werden. Zu typischen Beispielen für organische Verfärbungs-Inhibitoren gehören gehinderte Phenole, die bestehen aus Hydrochinonen, 6-Hydroxychromanen, 5-Hydroxycoumaranen, Spirochromanen, p-Alkoxyphenolen und Bisphenolen, Gallussäurederivaten, Methylendioxybenzolen, Aminophenolen, gehinderten Aminen sowie Ether- oder Esterderivaten, erhalten durch Silylierung, Alkylierung oder Acylierung von phenolischen Hydroxygruppen der obigen Verbindungen. Auch können als Verfärbungs-Inhibitoren Metallkomplexsalze verwendet werden, dargestellt durch (Bis-salicylaldoximato)nickel-komplexe und (Bis-N,N-dialkyldithiocarbamato)nickelkomplexe. Spezielle Beispiele von organischen Verfärbungs-Inhibitoren werden unten beschrieben. Beispielsweise werden solche von Hydrochinonen beschrieben in den US-A-2 360 290, 2 418 613, 2 700 453, 2 701 197, 2 710 801, 2 816 028, 2 728 659, 2 732 300, 2 735 765, 3 982 944 und 4 430 425 sowie in der GB-PS 1 363 921 usw.; 6-Hydroxychromane, 5-Hydroxycoumarane, Spirochromane werden beschrieben in den US-A-3 432 300, 3 573 050, 3 574 627, 3 698 909 und 3 764 337 sowie in der japanischen veröffentlichten Patentanmeldung 52/152 225 usw.; Spiroindane werden beschrieben in der US-A-4 360 589; jene von p-Alkoxyphenolen werden beschrieben in der US-A-2 735 765, in der GB-PS 2 066 975, in den veröffentlichten japanischen Patentanmeldungen 59/010 539 und 57/019 765 usw.; gehinderte Phenole werden beispielsweise beschrieben in den US-A-3 700 455, 4 228 235, in den veröffentlichten japanischen Patentanmeldungen 52/072 224 und 52/006 623 usw.; Gallussäurederivate, Methylendioxybenzole und Aminophenole werden beschrieben in den US-A-3 457 079 und 4 332 886 sowie in der veröffentlichten japanischen Patentanmeldung 56/021 144; gehinderte Amine werden beschrieben in den US-A-3 336 135 und 4 268 593, in den GB-PS 1 326 889, 1 354 313 und 1 410 846, in den veröffentlichten japanischen Patentanmeldungen 51/001

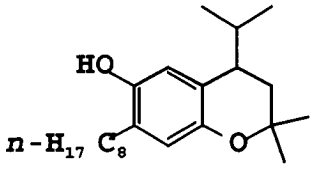
420, 58/114 036, 59/053 846, 59/078 344, usw.; jene von Ether- oder Esterderivaten von phenolischen Hydroxygruppen werden beschrieben in den US-A-4 155 765, 4 174 220, 4 254 216, 4 279 990, in den veröffentlichten japanischen Patentanmeldungen 54/145 530, 55/006 321, 58/105 147, 59/010 539, 57/037 856, 53/003 263 usw.; und jene von Metallkomplexen werden beschrieben in den US-A-4 050 938, 4 241 155, 4 346 165, 4 540 653 und 4 906559.

[0051] Zu Stabilisatoren, die in Verbindung mit Elementen der Erfindung verwendet werden können, gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, die folgenden:

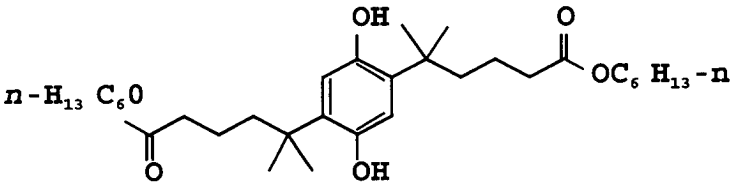
Stabilisatoren



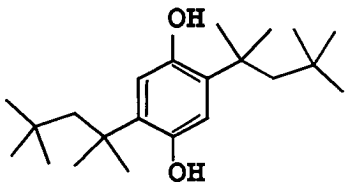
ST-1



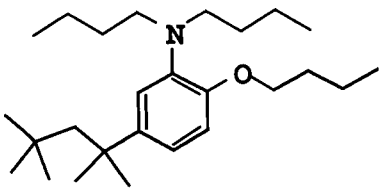
ST-2



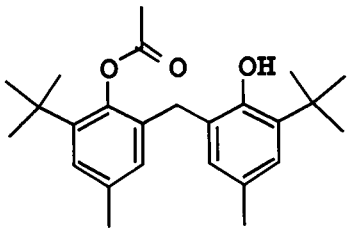
ST-3



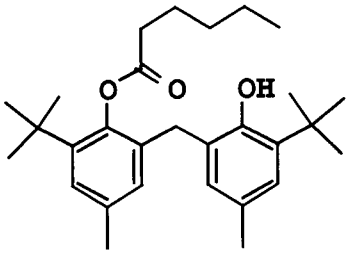
ST-4



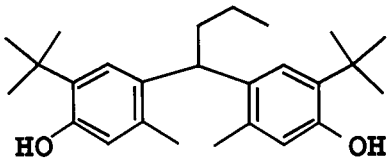
ST-5



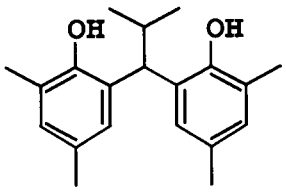
ST-6



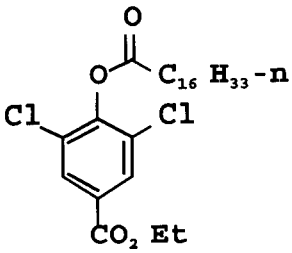
ST-7



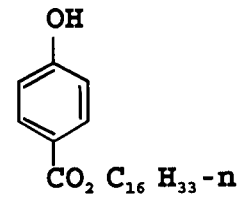
ST-8



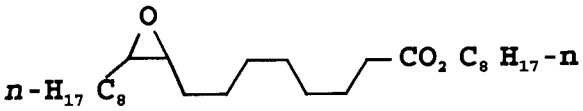
ST-9



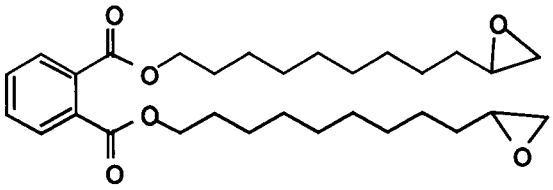
ST-10



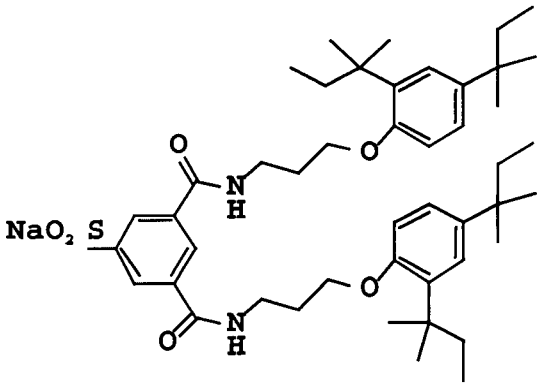
ST-11



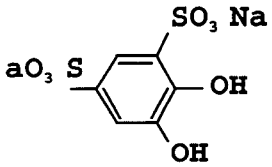
ST-12



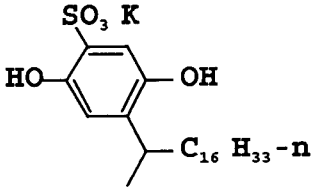
ST-13



ST-14



ST-15



ST-16

[0052] Die wässrige Phase der Dispersionen der Erfindung kann ein hydrophiles Kolloid enthalten. Dieses kann bestehen aus Gelatine oder modifizierter Gelatine, wie acetylierter Gelatine, phthalierter Gelatine, oxidierter Gelatine usw. Das hydrophile Kolloid kann ein anderes wasserlösliches Polymer oder Copolymer sein, wozu gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Poly(vinylalkohol), teilweise hydrolysierter Poly(vinylacetat/vinylalkohol), Hydroxyethylcellulose, Poly(acrylsäure), Poly(1-vinylpyrrolidon), Poly(natriumstyrolsulfonat), Poly(2-acrylamido-2-methansulfonsäure) und Polyacrylamid. Copolymere von diesen Polymeren

mit hydrophoben Monomeren können ebenfalls verwendet werden.

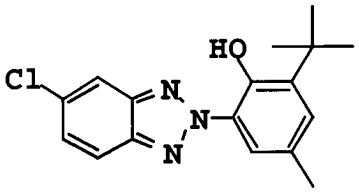
[0053] Zu Öl-Komponenten können ferner hoch-siedende oder permanente Lösungsmittel gehören. Zu Beispielen von Lösungsmitteln, die verwendet werden können, gehören die folgenden:

Lösungsmittel

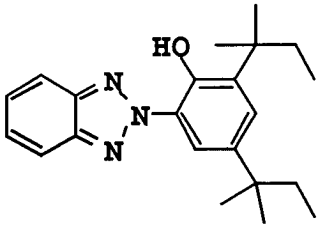
Dibutylphthalat	S-1
Tritolylphosphat	S-2
N,N-Diethyldodecanamid	S-3
Tris(2-ethylhexyl)phosphat	S-4
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	S-5
2,5-Di-tert-pentylphenol	S-6
Acetyltributylcitrat	S-7

[0054] Die Dispersionen, die in photographischen Elementen verwendet werden, können ferner ultraviolette (UV) Stabilisatoren enthalten und sogenannte flüssige UV-Stabilisatoren, wie sie beschrieben werden in den US-A-4 992 358; 4 975 360 und 4 587 346. Beispiele von UV-Stabilisatoren werden im folgenden beschrieben.

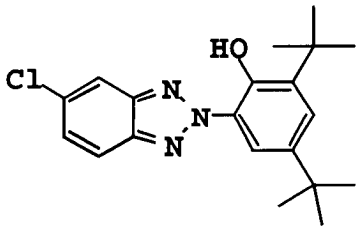
UV-Stabilisatoren (UV-Absorber)



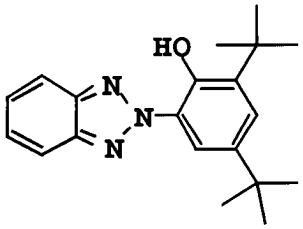
UV-1



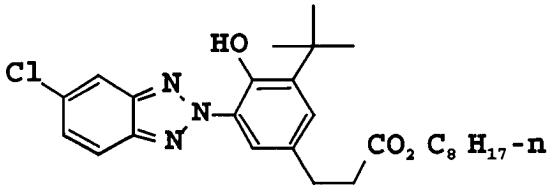
UV-2



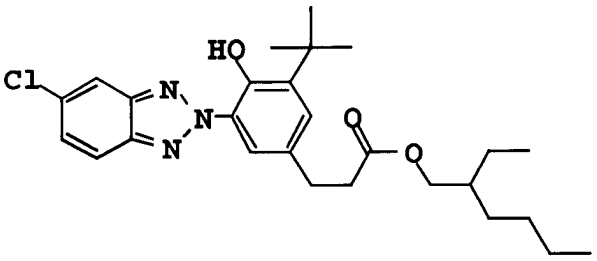
UV-3



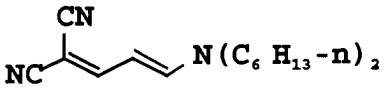
UV-4



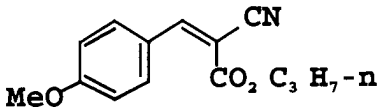
UV-5



UV-6



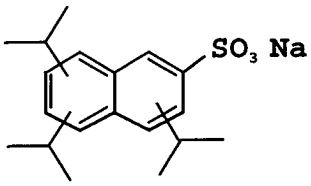
UV-7



UV-8

[0055] Die wässrige Phase kann Oberflächen-aktive Mittel enthalten. Das Oberflächenaktive Mittel kann kationisch, anionisch, zwitterionisch oder nicht-ionisch sein. Zu geeigneten Oberflächen-aktive Mitteln gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, die folgenden:

Oberflächen-aktive Mittel



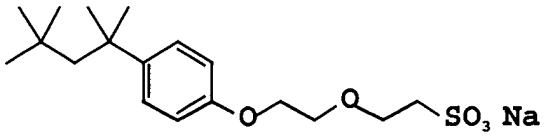
SF-1

SF-2

$CF_3 \cdot (CF_2)_7 \cdot SO_3 Na$

SF-3

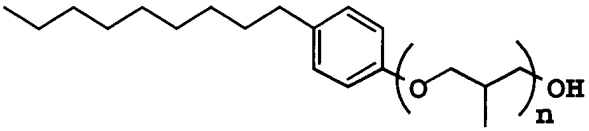
$CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot SO_3 Na$, n= 12-14



SF-4

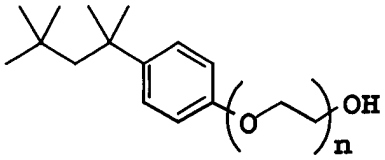
SF-5

$CH_3 (CH_2)_{11} OSO_3 Na$



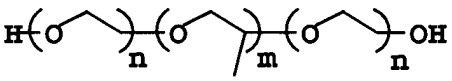
SF-6

n = ca. 10



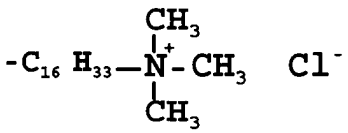
SF-7

n = ca. 40

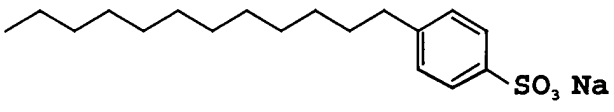


SF-8

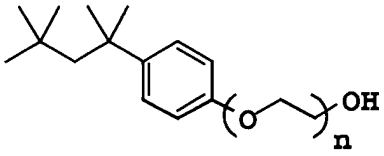
n = ca. 6, m = ca. 22



SF-9



SF-10



SF-11

n = ca. 10

[0056] Ferner wird empfohlen die photographischen Dispersionen, die zu einem Teilchenwachstum neigen, durch die Verwendung von hydrophoben, photographisch inerten Verbindungen zu stabilisieren, wie sie be-

schrieben werden von Zengerle u. A. in der EP 0 620 929.

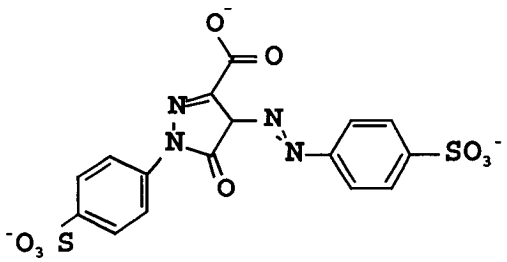
[0057] In Verbindung mit Elementen der Erfindung können verschiedene Typen von polymeren Zusätzen in vorteilhafter Weise verwendet werden. Jüngere Patentschriften, insbesondere solche, die sich auf Farbpapier beziehen, haben die Verwendung von in Öl löslichen, in Wasser unlöslichen Polymeren in Kuppler-Dispersionen beschrieben, um eine verbesserte Bildstabilität gegenüber Licht, Wärme und Feuchtigkeit zu erzielen, wie auch zur Erzielung anderer Vorteile, wozu gehören eine Abrieb-Resistenz und leichte Herstellbarkeit des Produktes. Diese werden beispielsweise beschrieben in der EP 324 476 und in den US-A-4 857 449, 5 006 453 und 5 055 386. Im Falle einer bevorzugten Ausführungsform werden ein Gelb- oder Blaugrün-Kuppler, permanentes Lösungsmittel und ein Vinylpolymer mit einer hohen Glasübergangstemperatur und moderatem Molekulargewicht (ca. 40000) gemeinsam mit Ethylacetat gelöst, worauf die Lösung in einer wässrigen Lösung emulgiert wird, die Gelatine und Oberflächen-aktives Mittel enthält, um feine Teilchen zu erzeugen, worauf das Ethylacetat durch Verdampfung entfernt wird. Zu bevorzugten Polymeren gehören Poly(N-t-butylacrylamid) und Poly(methylmethhacrylat).

[0058] In Verbindung mit Elementen der Erfindung sind verschiedene Typen von Härtungsmitteln geeignet. Insbesondere sind Bis(vinylsulfonyl)methan, Bis(vinylsulfonyl)methylether, 1,2-Bis(vinylsulfonylacetamido)ethan, 2,4-Dichloro-6-hydroxy-s-triazin, Triacryloyltriazin geeignet, wobei insbesondere Pyridinium, 1-(4-Morpholinyl-carbonyl)-4-(2-sulfoethyl)-, inneres Salz geeignet ist. Auch geeignet sind sogenannte schnell wirkende Härtungsmittel, wie sie beschrieben werden in den US-A4 418 142, 4 618 573, 4 673 632, 4 863 841, 4 877 724, 5 009 990 und 5 236 822.

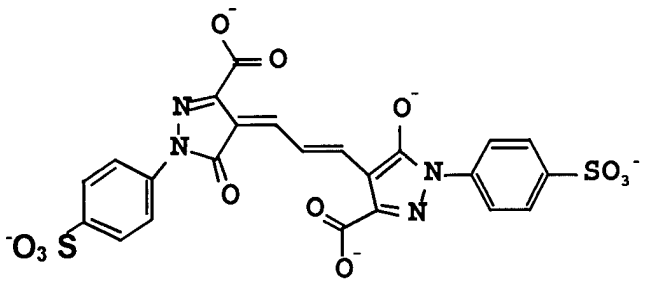
[0059] Die Erfindung kann in Verbindung mit photographischen Elementen verwendet werden, die Filterfarbstoffschichten enthalten mit einem kolloidalen Silbersol oder mit gelben, blaugrünen und/oder purpurroten Filterfarbstoffen entweder in Form von Ölin-Wasser-Dispersionen, Latex-Dispersionen oder in Form von Festteilchen-Dispersionen. Geeignete Beispiele von absorbierenden Materialien werden in Research Disclosure, Dezember 1989, Nr. 308119 diskutiert.

[0060] Die Erfindung kann ferner in Verbindung mit photographischen Elementen verwendet werden, die Licht absorbierende Materialien enthalten, die die Schärfe erhöhen können, und die dazu verwendet werden können, um die Empfindlichkeit zu steuern. Beispiele für geeignete Absorber-Farbstoffe werden beschrieben in den US-A-4 877 721, 5 001 043, 5 153 108 und 5 035 985. Farbstoffe für Festteilchen-Dispersionen werden beschrieben in den US-A-4 803 150; 4 855 221; 4 857 446; 4 900 652; 4 900 653; 4 940 654; 4 948 717; 4 948 718; 4 950 586; 4 988 611; 4 994 356; 5 098 820; 5 213 956; 5 260 179; 5 266 454. Zu geeigneten Absorber-Farbstoffen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, die folgenden:

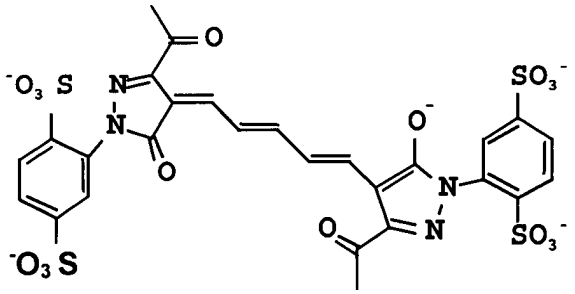
Absorber-Farbstoffe



AD-1



AD-2



AD-3

[0061] Zusätzlich kann die Erfindung mit Elementen verwendet werden, die "schmierende" Kuppler enthalten (z. B. jene, die beschrieben werden in der US-A-4 366 237; in der EP 96 570; und in den US-A-4 420 556 und 4 543 323). Auch können die Zusammensetzungen blockiert sein oder in geschützter Form bei der Beschichtung verwendet werden, wie es beispielsweise beschrieben wird in der japanischen Anmeldung 61/258 249 oder in der US-A-5 019 492.

[0062] Die Emulsionen können Oberflächen-empfindliche Emulsionen sein, d. h. Emulsionen, die latente Bilder primär auf den Oberflächen der Silberhalogenid-Körner abbilden oder die Emulsionen können innere latente Bilder überwiegend im Inneren der Silberhalogenid-Körner abbilden. Die Emulsionen können negativ arbeitende Emulsionen sein, wie Oberflächen-empfindliche Emulsionen oder unverschleierte, latente Innenbilder liefernde Emulsionen oder direkt-positive Emulsionen des unverschleierten, latente Innenbilder liefernden Typs, die zu positiv arbeitenden Emulsionen werden, wenn die Entwicklung mit einer gleichförmigen Lichtexponierung durchgeführt wird oder in Gegenwart eines Keimbildungsmittels.

[0063] Aufgrund der Notwendigkeit einer raschen Entwicklung des Farbpapiers enthalten die Silberhalogenid-Emulsionen der vorliegenden Erfindung mehr als 95% Silberchlorid. In manchen Fällen werden Silberchlorid-Emulsionen, die geringe Mengen an Bromid oder Iodid enthalten oder an Bromid und Iodid, bevorzugt verwendet, wobei sie im allgemeinen weniger als 2,0 Mol-% Bromid und weniger als 1,0 Mol-% Iodid enthalten. Die Bromid- oder Iodid-Zugabe bei der Herstellung der Emulsion kann von einem löslichen Halogenid-Lieferanten stammen, wie Kaliumiodid oder Natriumbromid, oder von einem organischen Bromid oder Iodid oder einem anorganischen, unlöslichen Halogenid, wie Silberbromid oder Silberiodid.

[0064] Die Form der Körner der Silberhalogenid-Emulsion kann kubisch, pseudo-kubisch, octaedrisch, tetradecaedrisch oder tafelförmig sein. Die Emulsionen können in jeder beliebigen geeigneten Umgebung ausgefällt werden, wie einer Reifungs-Umgebung oder einer reduzierenden Umgebung. Spezielle Literaturstellen, die sich auf die Herstellung von Emulsionen von unterschiedlichen Halogenid-Verhältnissen und Morphologien beziehen, sind Evans US-A-3 618 622; Atwell US-A-4 269 927; Wey US-A-4 414 306; Maskasky US-A-4 400 463, Maskasky US-A-4 713 323; Tufano u. A. US-A-4 804 621; Takada u. A. US-A-4 738 398; Nishikawa u. A. US-A-4 952 491; Ishiguro u. A. US-A-4 493 508, Hasebe u. A. US-A-4 820 624; Maskasky US-A-S 264 337 und Brust u. A. EP 534 395.

[0065] Die Emulsionsfällung erfolgt in Gegenwart von Silberionen, Halogenidionen und in einem wässrigen Dispersionsmedium, das wenigstens während des Kornwachstums ein Peptisationsmittel enthält. Die Kornstruktur und die Eigenschaften können ausgewählt werden durch Steuerung der Fällungstemperatur, des pH-Wertes und der relativen Verhältnisse von Silber- und Halogenidionen in dem Dispersionsmedium. Um eine Schleierbildung zu vermeiden, erfolgt die Fällung üblicherweise auf der Halogenidseite des Äquivalenzpunktes (dem Punkt, bei dem Silber- und Halogenidionen-Aktivitäten gleich sind). Manipulationen dieser grundlegenden Parameter werden veranschaulicht durch die Literaturstellen, einschließlich der Emulsions-Fällungs-Beschreibungen und sie werden ferner veranschaulicht durch Matsuzaka u. A. US-A-4 497 895, Yagi u. A. US-A-4 728 603, Sugimoto US-A-4 755 456, Kishita u. A. US-A-4 847 190, Joly u. A. US-A-5 017 468, Wu US-A-5 166 045, Shibayama u. A. EPO 0 328 042 und Kawai EPO 0 531 799.

[0066] In dem Dispersionsmedium können während der Fällung Reduktionsmittel verwendet werden, um die

Empfindlichkeit der Körner zu erhöhen, wie es beschrieben wird von Takada u. A. US-A-S 061 614, Takada US-A-5 079 138 und EPO 0 434 012, Inoue US-A-S 185 241, Yamashita u. A. EPO 0 369 491, Ohashi u. A. EPO 0 371 338, Katsumi EPO 435 270 und 0 435 355 und Shibayama EPO 0 438 791. Chemisch sensibilisierte Kernkörner können als Wirte für die Fällung von Hüllen dienen, wie es veranschaulicht wird von Porter u. A. in den US-A-3 206 313 und 3 327 322, Evans US-A-3 761 276, Atwell u. A. US-A-4 035 185 und Evans u. A. US-A-4 504 570.

[0067] Speziell geeignet für die Verwendung im Rahmen dieser Erfindung sind Silberhalogenid-Tafelkornemulsionen. Speziell empfohlene Tafelkornemulsionen sind solche, in denen mehr als 50% der gesamten projizierten Fläche der Emulsionskörner auf tafelförmige Körner entfallen, die eine Dicke von weniger als 0,3 Micron aufweisen (0,5 Micron im Falle der Blau-empfindlichen Emulsion) und die eine mittlere Tafelförmigkeit (T) von größer als 25 (vorzugsweise größer als 100) aufweisen, wobei das Merkmal "Tafelförmigkeit" verwendet wird in dem aus dem Stande der Technik bekannten Sinne als

$$T = ECD/t^2$$

worin
ECD der mittlere äquivalente Kreisdurchmesser der tafelförmigen Körner in Micron ist und worin
t die mittlere Dicke in Micron der tafelförmigen Körner ist.

[0068] Der mittlere geeignete ECD-Wert der photographischen Emulsionen kann bis zu etwa 10 Micron reichen, obgleich in der Praxis die ECD-Werte der Emulsionen selten etwa 4 Micron überschreiten. Da sowohl die photographische Empfindlichkeit als auch die Körnigkeit bei steigenden ECD-Werten ansteigen, hat es sich im allgemeinen als vorteilhaft erwiesen, den kleinsten Tafelkorn-ECD-Wert anzuwenden, der mit der Erzielung der angestrebten Empfindlichkeitserfordernisse verträglich ist.

[0069] Die Tafelförmigkeit der Emulsion steigt merkbar bei Verminderungen der Tafelkorndicken an. Im allgemeinen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dass die angestrebte projizierte Tafelkornfläche erreicht wird durch dünne (t < 0,2 Micron) Tafelkörner. Um die niedrigsten Körnigkeitsgrade zu erzielen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, dass die angestrebte, projizierte Tafelkornfläche erfüllt wird durch ultradünne, tafelförmige Körner (t < 0,06 Micron). Die Dicke der tafelförmigen Körner liegt in typischer Weise nach unten bis zu etwa 0,02 Micron. Jedoch werden noch geringere Tafelkorndurchmesser empfohlen. Beispielsweise beschreiben Daubendiek u. A. in der US-A-4 672 027 eine Tafelkorn-Silberbromoiodid-Emulsion mit 3 Mol-% Iodid mit einer Korndicke von 0,017 Micron. Ultradünne Tafelkornemulsionen mit hohem Chlorid-Gehalt werden beschrieben von Maskasky in der US-A-S 217 858.

[0070] Wie oben angegeben, machen tafelförmige Körner von weniger als der angegebenen Dicke mindestens 50% der gesamten projizierten Kornfläche der Emulsion aus. Um die Vorteile einer hohen Tafelförmigkeit zu maximieren, hat es sich im allgemeinen als vorteilhaft erwiesen, dass die tafelförmigen Körner, die den angegebenen Dickenkriterien genügen, den höchstmöglichen, in geeigneter Weise erzielbaren Prozentsatz der gesamten projizierten Kornfläche der Emulsion ausmachen. Beispielsweise machen in bevorzugten Emulsionen tafelförmige Körner, die den oben angegebenen Dickenkriterien genügen, mindestens 70% der gesamten projizierten Kornfläche aus. Im Falle von Tafelkornemulsionen mit höchster Leistungsfähigkeit machen tafelförmige Körner, die den oben angegebenen Dickenkriterien genügen, mindestens 90% der gesamten projizierten Kornfläche aus.

[0071] Geeignete Tafelkornemulsionen können aus einer Vielzahl von üblichen Lehren ausgewählt werden, wie jenen, die beschrieben werden in: Research Disclosure, Nr. 22534, Januar 1953, veröffentlicht von Kenneth Mason Publications, Ltd., Emsworth, Hampshire PO10 7DD, England; und in US-A-4 439 520; 4 414 310; 4 433 048; 4 643 966; 4 647 528; 4 665 012; 4 672 027; 4 678 745; 4 693 964; 4 713 320; 4 722 886; 4 755 456; 4 775 617; 4 797 354; 4 801 522; 4 806 461; 4 835 095; 4 853 322; 4 914 014; 4 962 015; 4 985 350; 5 061 069 und 5 061 616. Zusätzlich wird die Verwendung von [100] Silberchlorid-Emulsionen, wie sie in EP 534 395 beschrieben werden, speziell empfohlen.

[0072] Dotiermittel (jegliche Korneinschlüsse, die sich von Silber- und Halogenidionen unterscheiden), können dazu verwendet werden, um die Kornstruktur und die Korneigenschaften zu modifizieren. Ionen der Perioden 3–7, einschließlich der Metallionen der Gruppe VIII (Fe, Co, Ni und Platinmetalle (pm) Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt), Mg, Al, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ga, As, Se, Sr, Y, Mo, Zr, Nb, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, W, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Ce und U können während der Fällung eingeführt werden. Die Dotiermittel können verwendet werden (a) um die Empfindlichkeit zu erhöhen von entweder (a1) direkt-positiv oder (a2) negativ arbeitenden Emulsionen, (b) um zu vermindern, dass (b1) Hoch- oder (b2) Niedrig-Intensitäts-Reziprozitätsversagen, (c) um (c1) zu erhöhen, (c2) zu vermindern oder (c3) zu reduzieren die Veränderung des Kontrastes, (d) um die Druckempfindlichkeit zu vermindern, (e) um die Farbstoff-Desensibilisierung zu vermindern, (f) um die Stabilität zu erhöhen, (g) um die Minimum-Dichte zu reduzieren, (h) um die Maximum-Dichte zu erhöhen, (i) um die Handhabung bei Raumlicht zu verbessern und (j) um die Latentbild-Formation als Folge der Belichtung mit kürzeren Wellenlängen zu steigern (z. B. Röntgenstrahlen oder Gamma-Strahlung). Für einige Anwendungen

ist jedes beliebige polyvalente Metallion (pvmi) wirksam. Die Auswahl des Wirtskornes und des Dotiermittels, einschließlich seiner Konzentration und in manchen Fällen seiner Position innerhalb des Wirtskornes und/oder seiner Valenz kann variiert werden, um die angestrebten photographischen Eigenschaften zu erzielen, wie es veranschaulicht wird von B. H. Carroll, "Iridium Sensitization: A Literature Review", Photographic Science and Engineering; Band 24, Nr. 6, November/Dezember 1980, Seite 265267 (pm, Ir, a, b und d); Hochstetter US-A-1 951 933 (Cu); De Witt US-A-2 628 167 (Tl, a, c); Mueller u. A. US-A-2 950 972 (Cd, j); Spence u. A. U.S. Patent 3 687 676 und Gilman u. A. US-A-3 761 267 (Pb, Sb, Bi, As, Au, Os, Ir, a); Ohkubu u. A. US-A-3 890 154 (VIII, a); Iwaosa u. A. US-A-3 901 711 (Cd, Zn, Co, Ni, Tl, U, Th, Ir, Sr, Pb, b1); Habu u. A. US-A-4 173 483 (VIII, b1); Atwell US-A-4 269 927 (Cd, Pb, Cu, Zn, a2); Weyde US-A-4 413 055 (Cu, Co, Ce, a2); Akimura u. A. US-A-4 452 882 (Rh, i); Menjo u. A. US-A-4 477 561 (pm, f); Habu u. A. US-A-4 581 327 (Rh, c1, f); Kobuta u. A. US-A-4 643 965 (VIII, Cd, Pb, f, c2); Yamashita u. A. US-A-4 806 462 (pvmi, a2, g); Grzeskowiak u. A. US-A-4 828 962 (Ru + Ir, b1); Janusonis US-A-4 835 093 (Re, a1); Leubner u. A. US-A-4 902 611 (Ir + 4); Inoue u. A. US-A-4 981 780 (Mn, Cu, Zn, Cd, Pb, Bi, In, Tl, Zr, La, Cr, Re, VIII, c1, g, h); Kim US-A-4 997 751 (Ir, b2); Kuno US-A-S 057 402 (Fe, b, f); Maekawa u. A. US-A-5 134 060 (Ir, b, c3); Kawai u. A. US-A-5 164 292 (Ir + Se, b); Asami US-A-5 166 044 und 5 204 234 (Fe + Ir, a2 b, c1, c3); Wu US-A-S 166 045 (Se, a2); Yoshida u. A. US-A-S 229 263 (Ir + Fe/Re/Ru/Os, a2, b1); Marchetti u. A. US-A-5 264 336 und 5 268 264 (Fe, g); Komarita u. A. EPO 0 244 184 (Ir, Cd, Pb, Cu, Zn, Rh, Pd, Pt, Tl, Fe, d); Miyoshi u. A. EPO 0 488 737 und 0 488 601 (Ir + VI-II/Sc/Ti/V/Cr/Mn/Y/Zr/Nb/Mo/La/Ta/W/Re, a2, b, g); Ihama u. A. EPO 0 368 304 (Pd, a2, g); Tashiro EPO 0 405 938 (Ir, a2, b); Murakami u. A. EPO 0 509 674 (VIII, Cr, Zn, Mo, Cd, W, Re, Au, a2, b, g); Budz WO 93/02390 (Au, g); Ohkubo u. A. US-A-3,672,901 (Fe, a2, c1); Yamasue u. A. US-A-3 901 713 (Ir + Rh, f); und Miyoshi u. A. EPO 0 488 737.

[0073] Wenn Dotiermittel-Metalle während der Fällung in Form von Koordinationskomplexen vorliegen, insbesondere in Form von Tetra- und Hexakoordinationskomplexen, so können sowohl das Metallion als auch die Koordinationsliganden in die Körner eingeführt werden. Koordinationsliganden, wie Halo-, Aquo-, Cyano-, Cyanat-, Fulminat-, Thiocyanat-, Selenocyanat-, Nitrosyl-, Thionitrosyl-, Oxo-, Carbonyl- und Ethylenediamintetraessigsäure (EDTA) Liganden wurden offenbart und in manchen Fällen wurde festgestellt, dass sie die Emulsionseigenschaften modifizieren, wie es beschrieben wird von Grzeskowiak US-A-4 847 191, McDugle u. A. US-A-4 933 272, 4 981 781 und 5 037 732; Marchetti u. A. US-A-4 937 180; Keevert u. A. US-A- 4 945 035, Hayashi US-A-S 112 732, Murakami u. A. EPO 0 509 674, Ohya u. A. EPO 0 513 738, Janusonis WO 91/10166, Beavers WO 92/16876, Pietsch u. A. Deutsche DD 298 320 und Olm u. A. US-A-5 360 712.

[0074] Oligomere Koordinationskomplexe können ebenfalls dazu verwendet werden, um Korneigenschaften zu modifizieren, wie es veranschaulicht wird von Evans u. A. US-A-5 024 931.

[0075] Dotiermittel können zugesetzt werden in Verbindung mit Zusätzen, Antischleiermitteln, Farbstoffen und Stabilisatoren entweder während der Fällung der Körner oder nach der Fällung, ggf. mit einer Halogenidionen-Zugabe. Diese Methoden können zu einer Dotiermittel-Abscheidung nahe oder geringfügig unter der Oberfläche erfolgen, möglicherweise mit modifizierten Emulsionseffekten, wie es veranschaulicht wird von Ihama u. A. US-A-4 693 965 (Ir, a2); Shiba u. A. US-A-3 790 390 (Gruppe VIII, a2, b1); Habu u. A. US-A-4 147 542 (Gruppe VIII, a2, b1); Hasebe u. A. EPO 0 273 430 (Ir, Rh, Pt); Ohshima u. A. EPO 0 312 999 (Ir, f); und Ogawa Gesetzliche US-Erfindungs-Registrierung N760 (Ir, Au, Hg, Tl, Cu, Pb, Pt, Pd, Rh, b, f).

[0076] Eine Desensibilisierung oder den Kontrast erhöhende Ionen oder Komplexe sind in typischer Weise Dotiermittel, die dadurch wirken, dass sie auf photographischem Wege erzeugte Leerstellen oder Elektronen einfangen durch Einführung zusätzlicher Energieniveaus tief innerhalb der Energielücke des Wirtsmaterials. Zu Beispielen gehören, obgleich keine Beschränkung hierauf erfolgt, einfache Salze und Komplexe der Übergangsmetalle der Gruppen 8–10 (z. B. Rhodium, Iridium, Kobalt, Ruthenium und Osmium) und Übergangsmetallkomplexe, enthaltend Nitrosyl- oder Thionitrosylliganden, wie sie beschrieben werden von McDugle u. A. US-A-4 933 272. Zu speziellen Beispielen gehören K_3RhCl_6, $(NH_4)_2Rh(Cl_5)H_2O$, K_2IrCl_6, K_3IrCl_6, K_2IrBr_6, K_2IrBr_6, K_2RuCl_6, $K_2Ru(NO)Br_5$, $K_2Ru(NS)Br_5$, K_2OsCl_6, $Cs_2Os(NO)Cl_5$, and $K_2Os(NS)Cl_5$. Amin-, Oxalat- und organische Ligandenkomplexen von diesen oder anderen Metallen, wie sie beschrieben werden von Olm u. A. US-A-5 360 712, werden ebenfalls speziell empfohlen.

[0077] Es wird empfohlen in das flächenzentrierte, kubische Kristallgitter ein Dotiermittel einzuführen, dass die photographische Empfindlichkeit zu erhöhen vermag oder andere photographische Merkmale durch Erzeugung von flachen Elektronenfallen. Wird ein Photon von einem Silberhalogenid-Korn absorbiert, so wird ein Elektron (im folgenden als Photoelektron bezeichnet) von der Valenzbande des Silberhalogenid-Kristallgitters auf seine Leitungsbande befördert unter Erzeugung einer Leerstelle (im folgenden als Photoleerstelle bezeichnet) in der Valenzbande. Um ein latentes Bildzentrum innerhalb des Kornes zu erzeugen, muss eine Vielzahl von Photoelektronen, erzeugt bei einer einzelnen bildweisen Exponierung, mehrere Silberionen in dem Kristallgitter reduzieren, um eine kleine Anhäufung von Ag° Atomen zu erzeugen. In dem Ausmaß, in dem Photoelektronen durch gleichzeitig ablaufende Mechanismen vor der Latentbilderzeugung abgeleitet werden, wird die photographische Empfindlichkeit der Silberhalogenid-Körner vermindert. Kehrt beispielsweise das Photoelektron zur Photoleerstelle zurück, so wird seine Energie abgeleitet, ohne Beitrag zur Latentbild-Formation.

[0078] Es wird empfohlen, das Silberhalogenid zu dotieren, um innerhalb desselben flache Elektronenfallen zu erzeugen, die dazu beitragen, dass die Photoelektronen mit großer Wirksamkeit zur Latentbildformation verwendet werden. Erreicht wird dies durch Einführung eines Dotiermittels in das flächenzentrierte, kubische Kristallgitter, das eine Netto-Valenz aufweist, die positiver ist als die Netto-Valenz des Ions oder der Ionen, die es in dem Kristallgitter verdrängt. Beispielsweise kann in der einfachsten möglichen Form das Dotiermittel ein polyvalentes (+2 bis +5) Metallion sein, das ein Silberion (Ag^+) in der Kristallgitterstruktur verdrängt. Die Substitution eines divalenten Kations, beispielsweise für das monovalente Ag^+ Kation lässt das Kristallgitter mit einer lokalen positiven Netto-Ladung zurück. Hierdurch wird die Energie der Leitungsbande lokal vermindert. Die Menge, um die die lokale Energie der Leitungsbande vermindert wird, kann bestimmt werden durch Anwendung der effektiven Massen-Näherung, wie sie beschrieben wird von J. F. Hamilton in der Literaturstelle Advances in Physics, Band 37 (1988) Seite 395 und in Excitonic Processes in Solids von M. Ueta, H. Kansaki, K. Kobayshi, Y. Toyozawa und E. Hanamura (1986), veröffentlicht im Springer Verlag, Berlin, Seite 359. Empfängt eine Silberchlorid-Kristallgitterstruktur eine positive Netto-Ladung von +1 durch Dotierung, so wird die Energie ihrer Leitungsbande in der Umgebung des Dotiermittels um etwa 0,048 Elektronen-Volt (eV) vermindert. Im Falle einer positiven Netto-Ladung von +2 beträgt die Verschiebung in etwa 0,192 eV. Im Falle einer Silberbromid-Kristallgitterstruktur vermindert eine positive Netto-Ladung von +1, herbeigeführt durch Dotierung, die Leitungsbanden-Energie lokal um etwa 0,026 eV. Im Falle einer positiven Netto-Ladung von +2 wird die Energie um etwa 0,104 eV vermindert.

[0079] Werden Photoelektronen durch Absorption von Licht erzeugt, so werden sie durch die positive Netto-Ladung des Dotiermittelzentrums angezogen und temporär am Dotiermittelzentrum festgehalten (d. h. gebunden oder eingefangen) mit einer Bindungsenergie, die gleich ist der lokalen Verminderung der Leitungsbandenenergie. Das Dotiermittel, das die lokalisierte Beugung der Leitungsbande auf eine niedrigere Energie verursacht, wird als flache Elektronenfalle bezeichnet, da die Bindungsenergie, die das Photoelektron an dem Dotiermittelzentrum hält (Falle), unzureichend ist, um das Elektron permanent an dem Dotiermittelzentrum zu halten. Nichtsdestoweniger sind flache Elektronenfallenzentren nützlich. Beispielsweise kann ein starker Photoelektronenstoß, erzeugt durch eine Exponierung von hoher Intensität, kurz in flachen Elektronenfallen festgehalten werden, um sie vor einer unmittelbaren Ableitung zu schützen, wobei dennoch ihre wirksame Wanderung über einen Zeitraum zu den ein latentes Bild erzeugenden Stellen ermöglicht wird.

[0080] Damit ein Dotiermittel geeignet ist, um eine flache Elektronenfalle zu erzeugen, muss es zusätzliche Kriterien erfüllen, abgesehen von einer einfachen Lieferung einer Netto-Valenz, die positiver ist als die Nettovalenz des Ions oder der Ionen, die es in dem Kristallgitter verdrängt. Wird ein Dotiermittel in das Silberhalogenid-Kristallgitter eingeführt, so erzeugt es in der Umgebung des Dotiermittels neue Elektronen-Energieniveaus (Orbitale) zusätzlich zu jenen Energieniveaus oder Orbitalen, die die Silberhalogenid-Valenz und die Leitungsbanden umfassen. Damit ein Dotiermittel als flache Elektronenfalle geeignet ist, muss es diesen zusätzlichen Kriterien genügen: (1) Sein von einem Elektron besetztes Molekular-Orbital höchster Energie (HOMO), üblicherweise auch als Grenz-Orbital bezeichnet, muss gefüllt sein – z. B. muss, wenn das Orbital zwei Elektronen festhält (die maximal mögliche Anzahl), es zwei Elektronen enthalten und nicht eins und (2) sein nicht-besetztes Molekular-Orbital von geringster Energie (LUMO) muss sich auf einem höheren Energieniveau befinden als die Leitungsbande des geringsten Energieniveaus des Silberhalogenid-Kristallgitters. Sind die Bedingungen (1) und/oder (2) nicht erfüllt, so befindet sich ein lokales, sich von dem Dotiermittel ableitendes Orbital in dem Kristallgitter (entweder ein ungefülltes HOMO oder LUMO) bei einer geringeren Energie als der lokalen, Dotiermittel-induzierten Leitungsbanden-Minimumenergie und Photoelektronen werden vorzugsweise auf dieser niedrigeren Energiestufe festgehalten und behindern somit die wirksame Wanderung von Photoelektronen an die ein latentes Bild erzeugenden Stellen.

[0081] Metallionen, die den Kriterien (1) und (2) genügen sind die folgenden: Metallionen der Gruppe 2 mit einer Valenz von +2, Metallionen der Gruppe 3 mit einer Valenz von +3, jedoch ausschließlich der Elemente der Seltenen Erden 58–71, die nicht dem Kriterium (1) genügen, Metallionen der Gruppe 12 mit einer Valenz von +2 (jedoch ausschließlich Hg, bei dem es sich um ein starkes Desensibilisierungsmittel handelt, möglicherweise aufgrund einer spontanen Reversion zu Hg^+), Metallionen der Gruppe 13 mit einer Valenz von +3, Metallionen der Gruppe 14 mit einer Valenz von +2 oder +4 und Metallionen der Gruppe 15 mit einer Valenz von +3 oder +5. Von den Metallionen, die den Kriterien (1) und (2) genügen, gehören zu jenen, die bevorzugt verwendet werden auf Basis einer praktischen Eignung für die Einführung als Dotiermittel die Elemente der folgenden Perioden 4, 5, und 6: Lanthan, Zink, Cadmium, Gallium, Indium, Thallium, Germanium, Zinn, Blei und Wismuth. Speziell bevorzugte Metallionen-Dotiermittel, die den Kriterien (1) und (2) genügen für die Verwendung zur Bildung von flachen Elektronenfallen sind Zink, Cadmium, Indium, Blei und Wismuth. Spezielle Beispiele von flache Elektronenfallen liefernden Dotiermitteln dieser Typen werden beschrieben von DeWitt, Gilman u. A., Atwell u. A., Weyde u. A. sowie Nurakima u. A. EPO 0 590 674 und 0 563 946, wie jeweils oben zitiert.

[0082] Metallionen der Gruppen 8, 9 und 10 (im folgenden gemeinsam bezeichnet als Metallionen der Gruppe VIII), die gefüllte Grenz-Orbitale aufweisen und infolgedessen dem Kriterium (1) genügen, sind ebenfalls un-

tersucht worden. Dies sind Metallionen der Gruppe 8 mit einer Valenz von +2, Metallionen der Gruppe 9 mit einer Valenz von +3 und Metallionen der Gruppe 10 mit einer Valenz von +4. Es wurde festgestellt, dass diese Metallionen ungeeignet sind zur Bildung von wirksamen, flachen Elektronenfallen, wenn sie in Form von bloßen Metallionen-Dotiermitteln eingeführt werden. Dies ist zurückzuführen auf das Orbital LUMO, das auf einem Energieniveau liegt unterhalb der niedrigsten Energieniveau-Leitungsbande des Silberhalogenid-Kristallgitters.

[0083] Koordinationskomplexe von Metallionen dieser Gruppe VIII jedoch, wie auch von Ga^{+3} und In^{+3}, können, wenn sie als Dotiermittel verwendet werden, wirksame flache Elektronenfallen bilden. Das Erfordernis, dass das Grenz-Orbital des Metallions gefüllt ist, erfüllt das Kriterium (1). Damit das Kriterium (2) erfüllt ist, muss mindestens einer der Liganden, die den Koordinationskomplex bilden, stärker Elektronen abziehend sein als Halogenid (d. h. stärker Elektronen abziehend als ein Fluoridion, bei dem es sich um das stärkste Elektronen abziehende Halogenidion handelt).

[0084] Eine übliche Methode der Zuordnung von Elektronen abziehenden Charakteristika beruht auf der Bezugnahme auf die spektrochemischen Reihen der Liganden, die sich ableiten von den Absorptionsspektren von Metallionenkomplexen in Lösung, worauf Bezug genommen wird in Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, von James E. Huheey, 1972, Verlag Harper and Row, New York und in Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes von C. K. Jorgensen, 1962, Verlag Pergamon Press, London. Aus diesen Literaturstellen ergibt sich die folgende Reihenfolge von Metallionen in den spektrochemischen Reihen: $I^- < Br^- < S^{-2} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH < ox^{-2} < H_2O < NCS^- < CH_3CN^- < NH_3 <$ en < dipy < phen < NO_{2-} < phosph << CN^- < CO.

[0085] Die verwendeten Abkürzungen sind wie folgt: ox = Oxalat, dipy = Dipyridin, phen = o-Phenathrolin und phosph = 4-Methyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan. Die spektrochemischen Reihen platzieren die Liganden in der Reihenfolge ihrer Elektronen abziehenden Eigenschaften. Der erste Ligand (I^-) in den Reihen ist der am wenigsten Elektronen abziehende Ligand und der letzte Ligand (CO) ist der am stärksten Elektronen abziehende Ligand. Die Unterstreichungen zeigen die Stelle der Liganden-Bindung an das polyvalente Metallion an. Die Wirksamkeit eines Liganden bezüglich der Erhöhung des LUMO-Wertes des Dotiermittel-Komplexes steigt an, wenn das Ligandenatom, das an das Metall gebunden ist, sich ändert von Cl nach S nach O nach N nach C. Dies bedeutet, dass die Liganden CN^- und CO die besonders bevorzugten Liganden sind. Andere bevorzugte Liganden sind Thiocyanat (NCS^-), Selenocyanat ($NCSe^-$), Cyanat (NC^-), Tellurocyanat ($NCTe^-$), und Azid (N_3^-).

[0086] Genau wie die spektrochemischen Reihen auf Liganden von Koordinationskomplexen angewandt werden können, können sie auf Metallionen angewandt werden. Die folgenden spektrochemischen Reihen von Metallionen werden in der Literaturstelle Absorption Spectra and Chemical Bonding von C. K. Jorgensen, 1962, Verlag Pergamon Press, London angegeben: $Mn^{+2} < Ni^{+2} < Co^{+2} < Fe^{+2} < Cr^{+3}$ @ $V^{+3} < Cu^{+3} < Mn^{+4} < Mo^{+3} < Rh^{+3}$ @ $Ru^{+3} < Pd^{+4} < Ir^{+3} < Pt^{+4}$. Die Metallionen im Fettdruck genügen den Grenz-Orbital-Erfordernissen (1), wie oben angegeben. Obgleich diese Auflistung nicht sämtliche der Metallionen enthält, die speziell für die Verwendung in Koordinationskomplexen als Dotiermittel zu empfehlen sind, kann die Position der verbleibenden Metalle in den spektrochemischen Reihen identifiziert werden durch Feststellung, dass die Position eines Ions in den Reihen sich verschiebt von $Mn+^2$, dem am wenigsten elektronegativen Metall, in Richtung zu Pt^{+4}, dem am stärksten elektronegativen Metall, wenn der Platz des Ions in dem periodischen System der Elemente ansteigt von der Periode 4 zur Periode 5 zur Periode 6. Die Reihen-Position verschiebt sich ebenfalls in gleicher Richtung, wenn die positive Ladung ansteigt. Dies bedeutet, dass Os^{+3}, ein Ion der Periode 6, elektronegativer ist als Pd^{+4} das elektronegativste Ion der Periode 5, jedoch weniger elektronegativ ist als Pt^{+4}, bei dem es sich um das elektronegativste Ion der Periode 6 handelt.

[0087] Aus der obigen Diskussion ergibt sich, dass $Rh+^3$, $Ru+^3$, Pd^{+4}, $Ir+^3$, Os^{+3} und Pt^{+4} eindeutig die elektronegativsten Metallionen sind, die dem Grenz-Orbital-Erfordernis (1), wie oben angegeben, genügen, und infolgedessen speziell bevorzugt verwendet werden.

[0088] Um den LUMO-Erfordernissen des Kriteriums (2) oben zu genügen, werden die polyvalenten Metallionen der Gruppe VIII des gefüllten Grenz-Orbitals in einen Koordinationskomplex eingeführt, der Liganden enthält, von denen mindestens einer, vorzugsweise mindestens 3 und in optimaler Weise mindestens 4 elektronegativer sind als Halogenid, wobei jeder verbleibende Ligand oder verbleibende Liganden Halogenid-Liganden sind. Ist das Metallion selbst hoch elektronegativ, wie z. B. Os^{+3} so ist lediglich ein einzelner stark elektronegativer Ligand, wie z. B. Carbonyl erforderlich, damit die LUMO-Erfordernisse erfüllt werden. Ist das Metallion selbst relativ wenig elektronegativ, wie Fe^{+2}, so kann es erforderlich sein, dass sämtliche Liganden, die ausgewählt werden, hoch elektronegativ sind, um den LUMO-Erfordernissen zu genügen. Beispielsweise ist $Fe(II)(Cn)_6$ ein speziell bevorzugt verwendetes Dotiermittel für flache Elektronenfallen. Tatsächlich stellen Koordinationskomplexe mit 6 Cyanoliganden im allgemeinen eine geeignete, bevorzugte Klasse von Dotiermitteln für flache Elektronenfallen dar.

[0089] Da Ga^{+3} und In^{+3} den HOMO- und LUMO-Erfordernissen in Form von bloßen Metallionen genügen, können sie, wenn sie in Koordinationskomplexe eingeführt werden, Liganden enthalten, die in ihrer Elektrone-

gativität reichen von Halogenidionen zu beliebigen der elektronegativeren Liganden, die geeignet sind mit Koordinationskomplexen der Metallionen der Gruppe VIII.

[0090] Für Metallionen der Gruppe VIII und Liganden mittlerer Niveaus der Elektronegativität kann leicht bestimmt werden, ob ein spezieller Metall-Koordinationskomplex die geeignete Kombination von Metall- und Liganden-Elektronegativität aufweist, um den LUMO-Erfordernissen zu genügen und um als flache Elektronenfalle wirken zu können. Dies kann geschehen durch Anwendung der paramagnetischen Elektronen-Resonanz (EPR) Spektroskopie. Diese analytische Technik wird weitverbreitet angewandt als analytische Methode und wird beschrieben in der Literaturstelle Electron Spin Resonance: A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques, 2. Ausgabe, von Charles P. Poole, Jr. (1983) veröffentlich von John Wiley & Sons, Inc., New York.

[0091] Photoelektronen in flachen Elektronenfallen liefern ein EPR-Signal, das sehr ähnlich ist demjenigen, das im Falle von Photoelektronen in den Leitungsbanden-Energieniveaus des Silberhalogenid-Kristallgitters beobachtet wird. EPR-Signale von entweder in flachen Fallen eingefangenen Elektronen oder Leitungsbanden-Elektronen werden als Elektronen-EPR-Signale bezeichnet. Elektronen-EPR-Signale werden üblicherweise gekennzeichnet durch einen Parameter, der als g-Faktor bezeichnet wird. Die Methode der Berechnung des g-Faktors eines EPR-Signals findet sich in der oben zitierten Literaturstelle von C. P. Poole. Der g-Faktor des Elektronen-EPR-Signals in dem Silberhalogenid-Kristallgitter hängt von dem Typ des oder der Halogenidionen in der Umgebung des Elektrons ab. Somit ist, wie von R. S. Eachus, M. T. Olm, R. Janes und M. C. R. Symons in der Literaturstelle Physica Status Solidi (b), Vol. 152 (1989), Seiten 583–592 berichtet, in einem AgCl der g-Faktor des Elektronen-EPR-Signals gleich 1,88 ± 0,001 und in einem AgBr-Kristall liegt er bei 1,49 ± 0,02.

[0092] Ein Koordinationskomplex-Dotiermittel kann als geeignet zur Erzeugung von flachen Elektronenfallen identifiziert werden, wenn es in der unten angegebenen Testemulsion die Größenordnung des Elektronen-EPR-Signals um mindestens 20% erhöht im Vergleich zu der entsprechenden undotierten Vergleichsemulsion. Die undotierte Vergleichsemulsion ist eine octaedrische AgBr-Emulsion mit einer Kantenlänge von 0,45 + 0,05 µm, ausgefällt, jedoch nicht nachfolgend sensibilisiert, wie es beschrieben wird für den Vergleich 1A von Marchetti u. A. in der US-A-4 937 180. Die Testemulsion wird in gleicher Weise hergestellt mit der Ausnahme, dass der Metall-Koordinationskomplex in der beabsichtigten Verwendungskonzentration in der Emulsion substituiert wird für $Os(CN_6)^{4-}$ in Beispiel 1B von Marchetti u. A.

[0093] Nach der Fällung werden die Testemulsion und die Vergleichsemulsion jeweils hergestellt für eine Elektronen-EPR-Signalmessung, dadurch dass die flüssige Emulsion zunächst zentrifugiert wird, dass die überstehende Flüssigkeit entfernt wird, dass die überstehende Flüssigkeit ersetzt wird durch eine äquivalente Menge an warmen, destillierten Wasser und dass die Emulsion resuspendiert wird. Dieses Verfahren wird dreimal wiederholt und nach der abschließenden Zentrifugierungsstufe wird das erhaltene Pulver an der Luft getrocknet. Diese Verfahren werden unter Sicherheitslicht-Bedingungen durchgeführt.

[0094] Der EPR-Test wird durchgeführt durch Abkühlen von drei verschiedenen Proben jeder Emulsion auf 20, 40 bzw. 60°K, Belichtung jeder Probe mit dem gefilterten ausgestoßenen Licht einer 200 W Hg-Lampe bei einer Wellenlänge von 365 nm und Messung des EPR-Elektronensignals während der Exponierung. Wird bei einer der ausgewählten Beobachtungstemperaturen die Intensität des Elektronen-EPR-Signals wesentlich verstärkt (d. h. messbar erhöht auf über das Signalgeräusch) in der dotierten Testemulsionsprobe relativ zu der undotierten Vergleichsemulsion, so stellt das Dotiermittel eine flache Elektronenfalle dar.

[0095] Wird ein spezielles Beispiel eines Tests, wie oben beschrieben, durchgeführt, so wird, wenn ein üblicher Weise verwendetes, eine flache Elektronenfalle bildendes Dotiermittel, $Fe(CN)_6^{4-}$, während der Fällung in einer Konzentration von 50×10^{-6} Dotiermittelionen/Mol Silber, wie oben beschrieben, zugesetzt wird, die Intensität des Elektronen-EPR-Signals um den Faktor 8 gegenüber der undotierten Vergleichsemulsion erhöht, wenn eine Prüfung bei 20°K erfolgt.

[0096] Hexakoordinationskomplexe sind bevorzugte Koordinationskomplexe für die Verwendung als flache Elektronenfallen. Sie enthalten ein Metallion und sechs Liganden, die in dem Kristallgitter ein Silberion und sechs benachbarte Halogenidionen verdrängen. Ein oder zwei der Koordinationsstellen können durch neutrale Liganden besetzt werden, wie durch Carbony-, Aquo- oder Aminliganden, jedoch muss der Rest der Liganden anionisch sein, um eine wirksame Einführung des Koordinationskomplexes in die Kristallgitterstruktur zu erleichtern. Illustrationen von speziellen empfohlenen Hexakoordinationskomplexen finden sich bei McDugle u. A. US-A-S 037 732, Marchetti u. A. US-A-4 937 180, 5 264 336 und 5 268 264, Keevert u. A. US-A-4 945 035, Murakami u. A. japanische Patentanmeldung Hei-2[1990]-249588 und Bell US-A-5 252 451 und 5 256 530. Gründliche wissenschaftliche Untersuchungen haben ergeben, dass Hexahalokoordinationskomplexe der Gruppe VIII tiefe (desensibilisierende) Elektronenfallen liefern, wie es veranschaulicht wird von R. S. Eachus, R. E. Graves und M. T. Olm J. Chem. Phys., Band 69, Seiten 4580-7 (1978) und in Physica Status Solidi A, Band 57, 429–37 (1980).

[0097] Im Falle einer speziellen bevorzugten Ausführungsform wird empfohlen als ein Dotiermittel einen Hexakoordinationskomplex zu verwenden, der der Formel genügt: $[ML_6]^n$, worin M steht für ein polyvalentes Metallion mit gefülltem Grenz-Orbital, vorzugsweise Fe^{+2}, Ru^{+2}, Os^{+2}, Co^{+3}, Rh^{+3}, Ir^{+3}, Pd^{+4}, Pt^{+4}; worin L_6 für sechs Koordinationskomplexliganden steht, die unabhängig voneinander ausgewählt werden können, wobei

gilt, dass mindestens vier der Liganden anionische Liganden sind und mindestens einer (vorzugsweise mindestens 3 und in optimaler Weise mindestens 4) der Liganden elektronegativer sind als ein beliebiger Halogenidligand; und n steht für –2, –3 oder –4.

[0098] Die folgenden Angaben sind spezielle Illustrationen von Dotiermitteln, die dazu geeignet sind, flache Elektronenfallen zu liefern:

$[Fe(CN)_6]^{-4}$	SET-1	$[Ru(CN)_6]^{-4}$	SET-2
$[Os(CN)_6]^{-4}$	SET-3	$[Rh(CN)_6]^{-3}$	SET-4
$[Ir(CN)_6]^{-3}$	SET-5	$[Fe(pyrazin)(CN)_5]^{-4}$	SET-6
$[RuCl(CN)_5]^{-4}$	SET-7	$[OsBr(CN)_5]^{-4}$	SET-8
$[RhF(CN)_5]^{-3}$	SET-9	$[IrBr(CN)_5]^{-3}$	SET-10
$[FeCO(CN)_5]^{-3}$	SET-11	$[RuF_2(CN)_4]^{-4}$	SET-12
$[OsCl_2(CN)_4]^{-4}$	SET-13	$[RhI_2(CN)_4]^{-3}$	SET-14
$[IrBr_2(CN)_4]^{-3}$	SET-15	$[Ru(CN)_5(OCN)]^{-4}$	SET-16
$[Ru(CN)_5(N_3)]^{-4}$	SET-17	$[Os(CN)_5(SCN)]^{-4}$	SET-18
$[Rh(CN)_5(SeCN)]^{-3}$	SET-19	$[Ir(CN)_5(HOH)]^{-2}$	SET-20
$[Fe(CN)_3Cl_3]^{-3}$	SET-21	$[Ru(CO)_2(CN)_4]^{-1}$	SET-22

$[Os(CN)Cl_5]^{-4}$ SET-23 $[Co(CN)_6]^{-3}$ SET-24

$[Ir(NCS)_6]^{-3}$ SET-25 $[In(NCS)_6]^{-3}$ SET-26

$[Ga(NCS)_6]^{-3}$ SET-27

[0099] Zusätzlich wird empfohlen, oligomere Koordinationskomplexe zu verwenden, um die Empfindlichkeit zu erhöhen, wie es beschrieben wird von Evans u. A.. in der US-A-S 024 931.

[0100] Die Dotiermittel sind wirksam in üblichen Konzentrationen, wobei sich die Konzentrationen auf das Gesamt-Silber beziehen, wozu gehören sowohl das Silber in den Körnern als auch das Silber im Falle von epitaxialen Vorsprüngen. Ganz allgemein wird empfohlen, flache Elektronenfallen erzeugende Dotiermittel in Konzentrationen von mindestens 1×10^{-6} Molen pro Mol Silber bis zu ihrer Löslichkeitsgrenze einzuführen, in typischer Weise in Konzentrationen bis zu etwa 5×10^{-4} Molen pro Mol Silber. Bevorzugte Konzentrationen liegen im Bereich von etwa 10^{-5} bis 10^{-4} Molen pro Mol Silber. Natürlich ist es möglich, das Dotiermittel derart zu verteilen, dass ein Teil desselben in die Körner eingeführt wird und der Rest in die epitaxialen Silberhalogenid-Vorstöße.

[0101] Flache Elektronen einfangende Ionen oder Komplexe sind Dotiermittel, die eine zusätzliche positive Netto-Ladung an einer Gitterstelle des Wirtskornes einführen und die erfolglos sind bezüglich der Einführung eines zusätzlichen offenen oder teilweise besetzten Energieniveaus tief innerhalb des Bandenspaltes des Wirtskornes. Im Falle eines Übergangsmetall-Dotiermittelskomplexes mit sechs Koordinationsstellen führt die Substitution in dem Wirtskorn zu einer Auslassung von der Kristallstruktur eines Silberions und von sechs angrenzenden Halogenidionen (gemeinsam als die sieben Leerstellen-Ionen) bezeichnet. Die sieben Leerstellen-Ionen führen zu einer Netto-Ladung von –5. Ein 6-Koordinations-Dotiermittelkomplex mit einer Netto-Ladung von positiver als –5 führt eine positive Netto-Ladung an die lokale Gitterstelle ein und kann als flache Elektronenfalle wirken. Das Vorhandensein einer zusätzlichen positiven Ladung wirkt als Streuungs-Zentrum durch Coulomb'sche Kräfte, wodurch die Kinetik der Latentbild-Formation verändert wird.

[0102] Aufgrund der elektronischen Struktur können übliche flache Elektronen einfangende Ionen oder Komplexe klassifiziert werden als Metallionen oder Komplexe, die aufweisen (i) eine gefüllte Valenzhülle oder (ii) eine halb-gefüllte d-Hülle von niedrigem Spin, mit keinem niedrig-liegenden, offen oder teilweise gefüllten Orbital bezogen auf den Liganden oder das Metall aufgrund einer starken Kristallfeldenergie, die durch die Liganden geliefert wird. Klassische Beispiele von Dotiermitteln vom Typ der Klasse (i) sind divalente Metallkomplexe der Gruppe II, z. B. Mg(2+), Pb(2+), Cd(2+), Zn(2+), Hg(2+) und Tl(3+). Zu einigen Typen von (ii) Dotiermitteln gehören Komplexe der Gruppe VIII mit starken Kristallfeld-Liganden, wie Cyanid und Thiocyanat.

[0103] Zu Beispielen gehören, ohne dass eine Beschränkung hierauf erfolgt, Eisenkomplexe, veranschaulicht von Ohkubo US-A-3 672 901 und Rhenium-, Ruthenium- und Osmiumkomplexe, wie sie beschrieben werden von Keevert US-A-4 945 035 und Iridium- und Platinkomplexe, wie sie beschrieben werden von Ohshima u. A.. US-A-5 252 456. Bevorzugte Komplexe sind Ammonium- und Alkalimetallsalze von Cyanidkomplexen mit geringer Wertigkeit, wie $K_4Fe(CN)_6$, $K_4Ru(CN)_6$, $K_4Os(CN)_6$, $K_2Pt(CN)_4$ und $K_3Ir(CN)_6$. Komplexe eines höheren Oxidationszustandes dieses Typs, wie $K_4Fe(CN)_6$ und $K_4Ru(CN)_6$ können ebenfalls Charakteristika von flachen Elektronenfallen aufweisen, insbesondere dann, wenn irgendwelche teilweise gefüllte, elektronische Zustände, die innerhalb des Bandspaltes des Wirtskornes vorliegen können, eine begrenzte Reaktion mit Photoladungsträgern aufweisen.

[0104] Emulsionszusätze, die von den Kornoberflächen absorbiert werden, wie Antischleiermittel, Stabilisatoren und Farbstoffen, können ebenfalls der Emulsion während der Fällung zugesetzt werden. Eine Fällung im Gegenwart von spektral sensibilisierenden Farbstoffen wird veranschaulicht von Locker US-A-4 183 756, Locker u. A. US-A-4 225 666, Ihama u. A. US-A-4 683 193 und 4 828 972, Takagi u. A. US-A-4 912 017, Ishiguro u. A. US-A-4 983 508, Nakayama u. A. US-A-4 996 140, Steiger US-A-S 077 190, Brugger u. A. US-A-S 141 845, Metoki u. A. US-A-S 153 116, Asami u. A. EPO 0 287 100 und Tadaaki u. A. EPO 0 301 508. Nicht aus Farbstoffen bestehende Zusätze werden beschrieben von Klotzer u. A. US-A-4 705 747, Ogi u. A. US-A-4 868 102, Ohya u. A. US-A-S 015 563, Bahnmuller u. A. US-A-S 045 444, Maeka u. A. US-A-5 070 008 und Vandenabeele u. A. EPO 0 392 092.

[0105] Eine chemische Sensibilisierung der Materialien erfolgt im Rahmen dieser Erfindung durch beliebige einer Vielzahl von bekannten chemischen Sensibilisierungsmitteln. Die Emulsionen, die hier beschrieben werden, können andere Zusätze, wie Sensibilisierungsfarbstoffe, Supersensibilisierungsmittel, Emulsions-Reifungsmittel, Gelatine oder Halogenid-Umwandlungs-Verzögerer vor, während oder nach der Zugabe von che-

mischen Sensibilisierungsmitteln enthalten oder nicht.

[0106] Schwefel-, Schwefel-plus-Gold- oder Gold-Sensibilisierungsmittel allein sind sehr wirksame Sensibilisierungsmittel. Typische Gold-Sensibilisierungsmittel sind Chloroaurate, Aurodithiosulfat, wässriges kolloidales Goldsulfid oder Gold(auro-bis (1,4,5-trimethyl-1,2,4-triazolium-3-thiolat)tetrafluoroborat. Zu Schwefel-Sensibilisierungsmitteln können gehören Thiosulfat, Thiocyanat oder N,N'-Carbobothioyl-bis(N-methylglycin).

[0107] Der Zusatz von einem oder mehreren Antischleiermitteln als Mittel zur Farbschleierverhinderung ist in Silberhalogenid-Systemen ebenfalls üblich. Tetrazaindene, wie 4-Hydroxy-6-methyl(1,3,3a,7)-tetrazainden werden üblicherweise als Stabilisatoren verwendet. Auch geeignet sind Mercaptotetrazole, wie 1-Phenyl-5-mercaptotetrazol oder Acetamido-1-phenyl-5-mercaptotetrazol. Arylthiosulfinate, wie Tolylthiosulfonat oder Arylsufinate, wie Tolylthiosulfinat oder Ester hiervon sind ebenfalls besonders geeignet.

[0108] Die Emulsionen können spektral mit beliebigen der Farbstoffe sensibilisiert werden, die aus dem photographischen Stande der Technik bekannt sind, wie mit den Farbstoffen der Polymethinfarbstoffklasse, wozu gehören die Cyanine, Merocyanine, komplexen Cyanine und Merocyanine, Oxonole, Hemioxonole, Styryle, Merostyryle und Streptocyanine. Insbesondere ist es vorteilhaft, Farbstoffe aus den einen geringen Farbschleier verursachenden Sensibilisierungsfarbstoften auszuwählen, die beschrieben werden in den EP 0 599 381, 0 599 383, 0 599 382 und 0 599 384. Die Verwendung von zu einem geringen Farbschleier führenden Sensibilisierungsfarbstoffen, in einem photographischen Element, das in einer Entwicklerlösung mit wenig oder keinem optischen Aufheller entwickelt wird (z. B. Stilbenverbindungen, wie Blankophor REU) wird speziell empfohlen. Ferner können diese zu einer geringeren Farbschleierbildung führenden Farbstoffe in Kombination mit anderen Farbstoffen verwendet werden, die aus dem Stande der Technik bekannt sind (Research Disclosure, Dezember 1989, Nr. 308119, Abschnitt IV).

[0109] Die Emulsionen können spektral mit Mischungen von zwei oder mehr Sensibilisierungsfarbstoften sensibilisiert werden, die gemischte Farbstoff-Aggregate auf der Oberfläche der Emulsionskörner bilden. Die Verwendung von gemischten Farbstoft-Aggregaten ermöglicht eine Einstellung der spektralen Empfindlichkeit der Emulsion auf jede beliebige Wellenlänge zwischen den Extremen der Wellenlängen von Spitzen-Empfindlichkeiten (Lambda-max) von den zwei oder mehreren Farbstoffen. Diese Praxis ist besonders vorteilhaft, wenn die zwei oder mehr Sensibilisierungsfarbstofte in ähnlichen Teilen des Spektrums absorbieren (d. h. im blauen oder grünen oder roten und nicht im grünen plus roten oder blauen plus roten oder grünen plus blauen Teil). Da die Funktion des spektral sensibilisierenden Farbstoffes darin besteht, die Information zu modulieren, die in dem Negativ aufgezeichnet wird, dass als Bildfarbstoff aufgezeichnet wird, erzeugt die Positionierung der spektralen Spitzen-Empfindlichkeit bei oder nahe dem Lambda-max Wert des Bildfarbstoffe in dem Farbnegativ die optimale bevorzugte Anregung. Zusätzlich kann die Kombination von ähnlich spektral sensibilisierten Farbstoffen in einer oder mehreren Schichten erfolgen.

[0110] Ein wichtiges Qualitätsmerkmal von Farbpapier ist die Farbwiedergabe, woraus sich ergibt, wie genau die Farbtöne der Originalszene reproduziert werden. Viele zum gegenwärtigen Zeitpunkt verwendete Farbpapiere verwenden einen Blau-sensibilisierenden Farbstoff, der zu einer maximalen Empfindlichkeit bei etwa 480 nm führt. Die Verwendung eines Sensibilisierungsfarbstoffes, der zu einem Empfindlichkeitsmaximum führt, das näher liegt demjenigen des gelben Bildfarbstoffes in dem Film, beispielsweise mit einem Empfindlichkeitsmaximum von um 450–470 nm kann zu einem Farbpapier führen, das eine verbesserte Farbwiedergabe liefert.

[0111] Falls erwünscht, kann das photographische Element in Verbindung mit einer aufgebrachten Magnetschicht verwendet werden, wie sie beschrieben wird in Research Disclosure, November 1992, Nr. 34390.

[0112] Die vorliegende Erfindung verwendet Reflexions-Farbprints, wie sie beschrieben werden in Research Disclosure, November 1979, Nr. 18716, erhältlich von der Firma Kenneth Mason Publications, Ltd, Dudley Annex, 12a North Street, Emsworth, Hampshire PO101 7DQ, England, worauf hier Bezug genommen wird. Materialien der Erfindung können in Kombination mit einem photographischen Element verwendet werden, das Epoxy-Lösungsmittel enthält (EP 164 961); Ballastgruppen aufweisende Chelatbildner, wie jene, die in der US-A-4 994 359 beschrieben werden, um die Empfindlichkeit gegenüber polyvalenten Kationen, wie Kalzium, zu vermindern; sowie Farbschleier reduzierenden Verbindungen, wie jenen, die beschrieben werden in den US-A-5 068 171, 5 096 805 und 5 126 234.

[0113] Beliebige geeignete Trägermaterialien können für das Farbpapier der Erfindung verwendet werden. In typischer Weise werden die Trägermaterialien aus Papier oder Polyester hergestellt. Das Papier kann ein mit Harz beschichtetes Papier sein. Ferner wird das Papier-Trägermaterial mit reflektierenden Materialien beschichtet, die das Bild für den Betrachter heller erscheinen lassen, wie mit Polyethylen, das mit Titandioxid imprägniert ist. Zusätzlich kann das Papier oder können die Harze Stabilisatoren enthalten, Tönungsmittel, die Steifheit verbessernde Mittel oder Materialien, die zu einer Sauerstoffbarriere führen, wie Polyvinylalkohol (PVA, verwiesen wird beispielsweise auf die EP 553 339). Zusätzlich kann es wünschenswert sein, die Erfindung in Verbindung mit einem photographischen Element zu verwenden, das auf einen Träger mit eingestelltem pH-Wert aufgetragen ist, wie er beschrieben wird in der US-A-4 917 994. Das spezielle Trägermaterial, das im Rahmen der Erfindung verwendet wird, kann aus irgendeinem Material bestehen, das üblicherweise zur Herstellung von Silberhalogenid-Farbpapieren verwendet wird. Derartige Materialien werden beschrieben

in Research Disclosure 308119, Dezember 1989, Seite 1009.

[0114] Zusätzliche Materialien, wie Polyethylennaphthalat und die Materialien, die in den US-A-4 770 931; 4 942 005 und 5 156 905 beschrieben werden, können verwendet werden.

[0115] Das Farbpapier der Erfindung kann jedes beliege übliche Peptisationsmaterial verwenden. Ein typisches Material, das in einem Farbpapier als Peptisationsmittel und Träger verwendet wird, ist Gelatine. Eine derartige Gelatine kann aus einer beliebigen der üblicherweise verwendeten Gelatinen für Farbpapier bestehen. Bevorzugt verwendet werden Knochen-Gelatinen. Die Farbpapiere der Erfindung können ferner Materialien enthalten, wie sie in typischer Weise in Farbpapieren verwendet werden, wozu gehören biostatische Mittel, wie sie in der US-A-4 490 462 beschrieben werden, Fungizide, Stabilisatoren, Zwischenschichten und schützende Deckschichten.

[0116] Die photographischen Elemente können aktinischer Strahlung exponiert werden, in typischer Weise Strahlung des sichtbaren Bereiches des Spektrums, um ein latentes Bild zu erzeugen, und sie können dann unter Erzeugung eines sichtbaren Farbstoffbildes entwickelt werden. Die Entwicklung unter Erzeugung eines sichtbaren Farbstoffbildes umfasst die Stufe des Kontaktierens des Elementes mit einer Farbentwickler-Verbindung, um entwickelbares Silberhalogenid zu reduzieren und um die Farbentwickler-Verbindung zu oxidieren. Die oxidierte Farbentwickler-Verbindung reagiert dann wiederum mit dem Kuppler unter Erzeugung eines Farbstoffes.

[0117] Im Falle von negativ arbeitendem Silberhalogenid führt die oben beschriebene Entwicklungsstufe zu einem negativen Bild. Wo anwendbar, kann das Element nach einem Farbkopierverfahren entwickelt werden, wie dem RA-4 Prozess der Firma Eastman Kodak Company, wie er in dem British Journal of Photography Annual aus dem Jahre 1988, Seiten 198–199 beschrieben wird.

[0118] In diesen farbphotographischen Systemen wird der Farbe erzeugende Kuppler in die lichtempfindliche photographische Emulsionsschicht eingeführt, so dass er während der Entwicklung in der Emulsionsschicht zur Verfügung steht, um mit der Farbentwickler-Verbindung zu reagieren, die durch die Silberbild-Entwicklung oxidiert wird.

[0119] Soll das Farbstoffbild, das gebildet wird, in situ verwendet werden, so werden Kuppler ausgewählt, die nicht-diffundierende Farbestoffe erzeugen. Für Farbbild-Übertragungsprozesse werden Kuppler verwendet, die diffundierende Farbstoffe erzeugen, die in dem Empfangsblatt gebeizt oder fixiert werden können. Die beschriebenen farbphotographischen Systeme können ferner dazu verwendet werden, um Schwarz-Weiß-Bilder aus den nicht-diffundierenden Kupplern zu erzeugen, wie es beschrieben wird von Edwards u. A. in der internationalen Publikation Nr. WO 93/012465.

[0120] Farbphotographische lichtempfindliche Materialen verwenden oftmals Silberhalogenid-Emulsionen, in denen das Halogenid, beispielsweise Chlorid, Bromid und Iodid, in Form einer Mischung oder einer Kombination von mindestens zwei Halogeniden vorliegt. Die Kombinationen beeinflussen in wesentlicher Weise die Leistungs-Charakteristika der Silberhalogenid-Emulsion. Wie von Atwell in der US-A-4 269 927, ausgegeben am 26. Mai 1981, beschrieben, weist Silberhalogenid mit einem hohen Chloridgehalt, d. h. lichtempfindlichen Materialen, in denen die Silberhalogenid-Körner zu mindestens 80 Mol-% aus Silberchlorid bestehen, eine Anzahl von hoch vorteilhaften Charakteristika auf. Beispielsweise besitzt Silberchlorid eine geringere natürliche Empfindlichkeit im sichtbaren Bereich des Spektrums als Silberbromid, wodurch es ermöglicht wird, Gelbfilterschichten aus mehrfarbigen photographischen, lichtempfindlichen Materialen fortzulassen. Jedoch sollte die Verwendung von gelben Filterschichten, falls erwünscht, nicht aus der Betrachtung eines lichtempfindlichen Materials ausgeschlossen werden. Weiter sind Silberhalogenide mit hohem Chloridgehalt löslicher als Silberhalogenide mit hohem Bromidgehalt, wodurch eine Entwicklung in kürzeren Zeiten ermöglicht wird. Weiterhin führt die Freisetzung von Chlorid in die Entwicklerlösung zu einer geringen verzögernden Aktion auf die Entwicklung im Vergleich zu Bromid und dies ermöglicht die Verwendung von Entwicklerlösungen in einer Weise, bei der die Menge an Abfall-Entwicklerlösung vermindert wird.

[0121] Die Entwicklung eines farbphotographischen lichtempfindlichen Silberhalogenid-Materials setzt sich grundlegend aus zwei Stufen zusammen, nämlich (1) der Farbentwicklung und (2) der Entsilberung. Die Entsilberungsstufe umfasst eine Bleichstufe, um das entwickelte Silber zurück in einen ionischen Silberzustand zu überführen, und eine Fixierstufe, um das ionische Silber aus dem lichtempfindlichen Material zu entfernen. Die Bleich- und Fixierstufen können zu einer Einbad-Bleich-Fixierstufe kombiniert werden, die allein angewandt werden kann oder in Kombination mit der Bleich-Fixierstufe. Falls erforderlich, können zusätzliche Entwicklungsstufen angewandt werden, wie eine Waschstufe, eine Unterbrecherstufe, eine Stabilisierungsstufe sowie eine Vorbehandlungsstufe, um die Entwicklung zu beschleunigen.

[0122] Bei der Farbentwicklung wird Silberhalogenid, das mit Licht belichtet wurde, zu Silber reduziert und gleichzeitig wird die oxidierte, aus einem primären aromatischen Amin bestehende Farbentwickler-Verbindung durch die oben erwähnte Reaktion unter Erzeugung von Bildfarbstoffen verbraucht. In diesem Prozess werden Halogenidionen von den Silberhalogenid-Körnern in dem Entwickler gelöst, wo sie sich ansammeln. Zusätzlich wird die Farbentwickler-Verbindung durch die vorerwähnte Reaktion der oxidierten Farbentwickler-Verbindung mit dem Kuppler verbraucht. Weiterhin werden ebenfalls andere Komponenten in dem Farbentwickler ver-

braucht und die Konzentration wird allmählich vermindert, wenn eine zusätzliche Entwicklung erfolgt. Im Falle der Chargenweisen Entwicklung wird die Leistungsfähigkeit der Entwicklerlösung gegebenenfalls vermindert als Folge eines Halogenidionen-Aufbaues und dem Verbrauch von Entwicklerkomponenten. Infolgedessen sind im Falle eines Entwicklungsverfahrens, bei dem kontinuierlich eine große Menge an lichtempfindlichem photographischen Silberhalogenid-Material entwickelt wird, beispielsweise im Falle von automatisch arbeitenden Entwicklungs-Prozessoren, um eine Veränderung der Charakteristika im fertigen photographischen Produkt zu vermeiden, die verursacht werden durch Konzentrationsveränderungen der Komponenten, einige Maßnahmen erforderlich, um die Konzentrationen der Komponenten des Farbentwicklers innerhalb bestimmter Bereiche zu halten.

[0123] Beispielsweise kann eine Entwicklerlösung in einem Prozessortank in einer "stationären Gleichgewichts-Konzentration" gehalten werden durch Verwendung einer anderen Lösung, die als Auffrischlösung bezeichnet wird. Durch Zubemessung der Auffrischlösung in den Tank in einer Geschwindigkeit, die proportional ist der Menge an entwickeltem photographischen, lichtempfindlichen Material, können Komponenten in einem Gleichgewicht innerhalb eines Konzentrationsbereiches gehalten werden, der zu einer guten Leistung führt. Im Falle der Komponenten, die verbraucht werden, wie im Falle der Entwicklerverbindungen und Schutzmittel, wird die Auffrischlösung mit den Komponenten in einer Konzentration hergestellt, die höher ist als die Tankkonzentration. In manchen Fällen tritt ein Material aus den Emulsionsschichten aus, das einen Effekt der Verzögerung der Entwicklung ausübt, und dieses Material liegt in dem Auffrischer in einer geringeren Konzentration vor oder überhaupt nicht. In anderen Fällen kann in einem Auffrischer ein Material enthalten sein, um den Einfluss von Materialien zu beseitigen, die aus dem lichtempfindlichen photographischen Material ausgewaschen werden. Weiterhin gilt für andere Fälle, zum Beispiel für das Alkali oder die Konzentration an Chelatbildner, in welchen Fällen kein Verbrauch erfolgt, dass die Komponente in dem Auffrischer gleich ist oder ähnlich der Konzentration in dem Prozessortank. In typischer Weise hat der Auffrischer einen höheren pH-Wert, um der Säure Rechnung zu tragen, die während der Entwicklungs- und Kupplungsreaktionen freigesetzt wird, so dass der Tank-pH-Wert auf einen optimalen Wert gehalten werden kann.

[0124] In ähnlicher Weise werden ferner Auffrischer für die sekundären Bleich-, Fixier- und Stabilisierlösungen hergestellt. Zusätzlich zu Zugaben von Komponenten, die verbraucht werden, werden Komponenten zugesetzt, um die Verdünnung des Tanks zu kompensieren, die erfolgt, wenn die vorerwähnte Lösung in den Tank durch das lichtempfindliche photographische Material eingeführt wird.

[0125] Die folgenden Entwicklungsstufen können zu den vorzugsweise durchgeführten Entwicklungsstufen gehören, die bei dem Verfahren angewandt werden, bei dem eine Entwicklungslösung angewandt wird:

1) Farbentwicklung → bleich-fixieren → waschen/stabilisieren;
2) Farbentwicklung → bleichen → fixieren → waschen/stabilisieren;
3) Farbentwicklung → bleichen → bleich-fixieren → waschen/stabilisieren;
4) Farbentwicklung → unterbrechen → waschen → bleichen → waschen → fixieren → waschen/stabilisieren;
5) Farbentwicklung → bleich-fixieren → fixieren → waschen/stabilisieren;
6) Farbentwicklung → bleichen → bleich-fixieren → waschen/stabilisieren.

[0126] Von den oben angegebenen Entwicklungsstufen werden die Stufen 1), 2), 3) und 4) vorzugsweise durchgeführt. Weiterhin kann eine jede der angegebenen Stufen in mehreren Stufen durchgeführt werden, wie es beschrieben wird in der US-A-4 719 173 von Hahm mit Gleichstrom-, Gegenstrom- und Gleichstrom-Gegenstrom-Anordnungen im Falle der Auffrischung und Operation des mehrstufigen Prozessors.

[0127] Die Farbentwicklerlösung kann aus primären aromatischen Aminen bestehende Farbentwickler-Verbindungen enthalten, die allgemein bekannt sind und in einer Vielzahl von farbphotographischen Prozessen eingesetzt werden. Bevorzugte Beispiele sind p-Phenylendiaminderivate. Sie werden normalerweise der Zusammensetzung in einer Salzform zugesetzt, wie in Form des Hydrochlorides, Sulfates, Sulfites, p-Toluolsulfonates, da die Salzform stabiler ist und eine größere Löslichkeit in wässrigen Medien hat als das freie Amin. Von den aufgelisteten Salzen ist das p-Toluolsulfonat besonders geeignet vom Standpunkt der Herstellung einer Farbentwicklerlösung, die hochkonzentriert ist. Im folgenden werden repräsentative Beispiele angegeben, wobei diese die vorliegende Erfindung bezüglich der verwendbaren Entwicklerverbindungen nicht beschränken sollen:

4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-(beta-hydroxyethyl)anilinsulfat,
4-Amino-3-methyl-N-ethyl-N-(beta-(methansulfonamido)ethyl)anilin, Sesquisulfathydrat,
4-Amino-N,N-diethylanilinhydrochlorid,
4-Amino-3-methyl-N,N-diethylanilinhydrochlorid,
4-Amino-3-beta-(methansulfonamido)ethyl-N,N-diethylanilinhydrochlorid und
4-Amino-N-ethyl-N-(2-methoxyethyl)-m-toluidin-di-p-toluolsulfonsäure.

[0128] Von den oben erwähnten Farbentwickler-Verbindungen können die ersten zwei vorzugsweise verwendet werden. Es können einige Fälle vorliegen, in denen die im vorstehenden erwähnten Entwicklerverbindungen in Kombination miteinander verwendet werden, derart, dass sie die Zwecke der Erfindung treffen.

[0129] Die Farbentwickler-Verbindung wird im allgemeinen in Konzentrationen von 0,0002 bis 0,2 Molen pro Liter Entwicklerlösung verwendet und weiter bevorzugt in einer Konzentration von etwa 0,001 bis 0,05 Molen pro Liter Entwicklerlösung.

[0130] Die Entwicklerlösung sollte ferner Chloridionen in einer Menge von 0,006 bis 0,33 Molen pro Liter enthalten, vorzugsweise in einer Menge von 0,02 bis 0,16 Molen pro Liter sowie Bromidionen in einer Menge von 0 bis 0,001 Molen pro Liter, vorzugsweise 2×10^{-5} bis 5×10^{-4} Molen pro Liter. Die Chloridionen und Bromidionen können dem Entwickler direkt zugegeben werden oder sie können durch Herauslösen aus dem photographischen Material in den Entwickler gelangen und sie können aus der Emulsion stammen oder einem anderen Lieferanten als der Emulsion.

[0131] Wird Chlorid direkt in den Farbentwickler gegeben, so kann das Chloridionen liefernde Salz bestehend aus (obgleich nicht hierauf beschränkt) Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid, Lithiumchlorid, Magnesiumchlorid, Manganchlorid und Kalziumchlorid, wobei Natriumchlorid und Kaliumchlorid bevorzugt verwendet werden.

[0132] Wird Bromid direkt in den Farbentwickler gegeben, so kann das Bromidionen liefernde Salz bestehen aus (obgleich keine Beschränkung hierauf erfolgt) Natriumbromid, Kaliumbromid, Ammoniumbromid, Lithiumbromid, Kalziumbromid und Manganbromid, wobei Natriumbromid und Kaliumbromid bevorzugt verwendet werden.

[0133] Die Chloridionen und Bromidionen können in Form eines Gegenions für andere Komponenten des Entwicklers zugeführt werden, beispielsweise das Gegenion eines Farbschleier vermindernden Mittels.

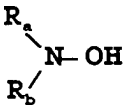
[0134] Der pH-Wert des Farbentwicklers liegt im Bereich von 9 bis 12, vorzugsweise 9,6 bis 11,0 und der Entwickler kann andere bekannte Komponenten einer üblichen Entwicklerlösung enthalten.

[0135] Um den vorerwähnten pH-Wert aufrecht zu erhalten, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, verschiedene Puffermittel zu verwenden. Zu Beispielen von Puffermitteln, die verwendet werden können, gehören Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumbicarbonat, Trinatriumphosphat, Trikaliumphosphat, Dinatriumphosphat, Dikaliumphosphat, Natriumborat, Kaliumborat, Natriumtetraborat (Borax), Kaliumtetraborat, Natrium-o-hydroxybenzoat (Natriumsalicylat), Kalium-ohydroxybenzoat, Natrium-5-sulfo-2-hydroxybenzoat (Natrium-5-sulfosalicylat) und Kalium-5-sulfo-2-hydroxybenzoat (Kalium-5-sulfosalicylat). Vorzugsweise liegt die Menge an Puffermittel, das zugesetzt wird, bei 0,1 Molen pro Liter bis 0,4 Molen pro Liter.

[0136] Zu zusätzlichen Komponenten des Entwicklers gehören Schutzmittel zum Schutz der Farbentwickler-Verbindung vor einem Abbau. Das "Schutzmittel" ist gekennzeichnet als eine Verbindung, die ganz allgemein den Grad des Zerfalles der Farbentwickler-Verbindung vermindert. Wird es der Entwicklungslösung für das farbphotographische Material zugesetzt, so verhindert es die Oxidation der Farbentwickler-Verbindung, die durch den Sauerstoff in der Luft hervorgerufen wird. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn der Entwickler, der in Verbindung mit der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ein organisches Schutzmittel enthält. Zu speziellen Beispielen gehören Hydroxylaminderivate (jedoch ausschließlich Hydroxylamin, wie später beschrieben wird), Hydrazine, Hydrazide, Hydroxaminsäuren, Phenole, Aminoketone, Sacharide, Monoamine, Diamine, Polyamine, quaternäre Ammoniumsalze, Nitroxyradikale, Alkohole, Oxime, Diamidverbindungen und Amine vom kondensierten Ringtyp.

[0137] Im Falle der bevorzugten organischen Schutzmittel, wie oben erwähnt, werden typische Verbindungen unten angegeben. Als wünschenswert hat es sich erwiesen, wenn die Mengen der Verbindungen, die unten angegeben werden der Entwicklerlösung zugesetzt werden bei einer Konzentration von 0,005 bis 0,5 Molen pro Liter liegt und vorzugsweise bei 0,025 bis 0,1 Molen pro Liter.

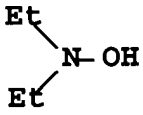
[0138] Als Hydroxylaminderivate werden die folgenden bevorzugt verwendet:



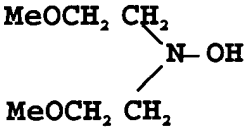
Formel (I)

worin R_a und R_b jeweils für ein Wasserstoffatom stehen, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte heteroaromatische Gruppe, wobei sie nicht gleichzeitig für ein Wasserstoffatom stehen und wobei sie miteinander verbunden sein können unter Erzeugung eines heterozyklischen Ringes mit dem Stickstoffatom. Die Ringstruktur des heterozyklischen Ringes ist ein 5-6-gliedriger Ring, wobei dieser aufgebaut sein kann aus Kohlenstoffatomen, Sauerstoffatomen, Stickstoffatomen, Schwefelatomen usw. und wobei der Ring gesättigt oder ungesättigt sein kann. Vorzugsweise stehen R_a und R_b jeweils für eine Alkylgruppe oder eine Alkenylgruppe mit eins bis fünf Kohlenstoftatomen. Für einen Stickstoff enthaltenden heterozyklischen Ring, gebildet durch Verbindung von R_a und R_b, sind Beispiele eine Piperidylgruppe, eine Pyrolidylgruppe, eine N-Alkylpiperazylgruppe, eine Morpholylgruppe, eine Indolinylgruppe, sowie eine Benzotriazolgruppe.

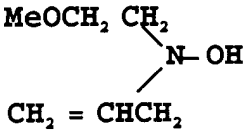
[0139] Bevorzugte Substituenten von R_a und R_b sind eine Hydroxylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Alkylsulfonylgruppe, eine Arylsulfonylgruppe, eine Amidogruppe, eine Carboxylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Nitrogruppe und eine Aminogruppe. Beispielhafte Verbindungen sind:



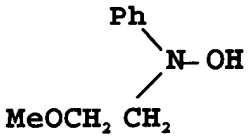
I-1



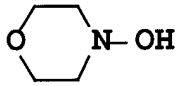
I-2



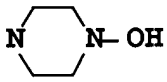
I-3



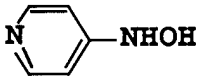
I-4



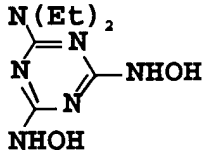
I-5



I-6

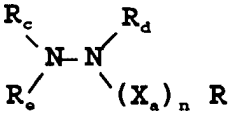


I-7



I-8

[0140] Zu den Hydrazinen und Hydraziden, die vorzugsweise verwendet werden, gehören jene, die durch die Formel II dargestellt werden:



Formel (II)

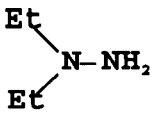
worin R_c, R_d und R_e, die gleich oder verschieden sein können, stehen für ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte heterozyklische Gruppe; R_f steht für eine Hydroxylgruppe, eine Hydroxylaminogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine

substituierte oder unsubstituierte Aminogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryloxygruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Carbamoylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte gesättigte oder ungesättigte 5- oder 6-gliedrige, heterozyklische Gruppe mit Kohlenstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelatomen usw.; worin X_a steht für eine divalente Gruppe, die ausgewählt ist aus -CO-, -SO_2und > C = NH und worin n steht für 0 oder 1; wobei gilt, dass, wenn n = 0 ist, R_f ausgewählt ist aus einer Alkylgruppe, einer Arylgruppe und einer heterozyklischen Gruppe; wobei R_d und R_e gemeinsam eine heterozyklische Gruppe bilden können.

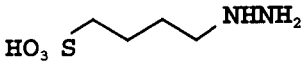
[0141] In der Formel (II) stehen R_c, R_d und R_f jeweils vorzugsweise für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Weiter bevorzugt stehen R_c und R_d jeweils für ein Wasserstoffatom.

[0142] R_f steht vorzugsweise für eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkoxylgruppe, eine Carbamoylgruppe oder eine Aminogruppe und weiter bevorzugt für eine Alkylgruppe oder eine substituierte Alkylgruppe. Zu bevorzugten Substituenten an der Alkylgruppe gehören eine Carboxylgruppe, eine Sulfogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Phosphonogruppe usw. X_a steht vorzugsweise für -COoder -SO_2- und weiterbevorzugt für -CO-.

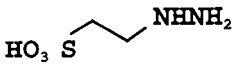
[0143] Im folgenden werden spezielle Beispiele für die Hydrazine und Hydrazide angegeben, die durch die Formel (II) dargestellt werden.



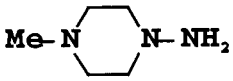
II-1



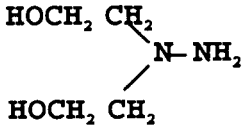
II-2



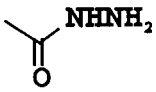
II-3



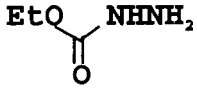
II-4



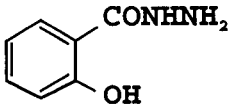
II-5



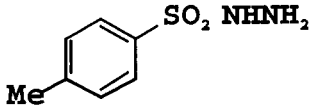
II-6



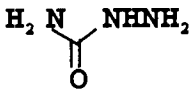
II-7



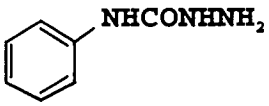
II-8



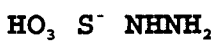
II-9



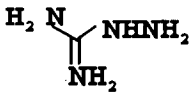
II-10



II-11



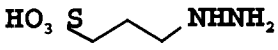
II-12



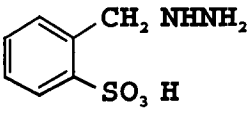
II-13



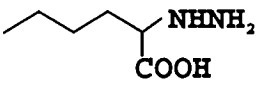
II-14



II-15



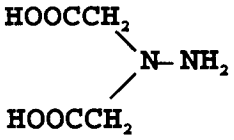
II-16



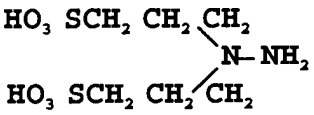
II-17



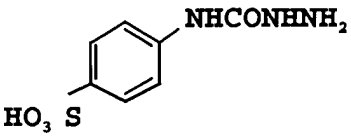
II-18



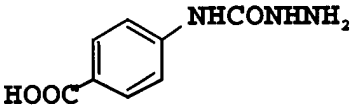
II-19



II-20



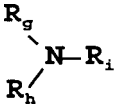
II-21



II-22

[0144] Andere organische Schutzmittel von potentiellem Interesse werden erwähnt von Yoshida u. A. in der US-A-5 077 180, in der Beispiele für jede der Klassen der folgenden organischen Schutzmittelklassen aufgelistet werden: Hydroxaminsäuren, Phenole, Aminoketone, Sacharide, Monoamine, Diamine, Polyamine, quaternäre Ammoniumsalze, Nitroxyradikale, Alkohole, Oxime, Diamidverbindungen und Amine vom kondensierten Ringtyp. Zusätzlich kann eine Sulfinsäure oder ein Salz hiervon verwendet werden, um die Stabilität der Farbentwickler-Verbindung in konzentrierten Lösungen zu verbessern, wobei Beispiele hierfür beschrieben werden von Nakamura u. A. in der US-A-S 204 229.

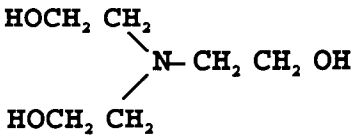
[0145] Ein weiterer Bestandteil, der gegebenenfalls in die Farbentwicklerzusammensetzung eingeführt werden kann, um die Stabilität des Farbentwicklers zu verbessern und um eine stabile kontinuierliche Entwicklung zu gewährleisten, wird durch die Formel (III) dargestellt:



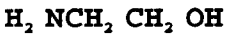
Formel (III)

worin R_g, R_h und R_i jeweils stehen für ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterozyklische Gruppe; oder R_g und R_h, R_g und R_i oder R_h und R_i können gemeinsam einen Stickstoff enthaltenden heterozyklischen Ring bilden. Wie von Case u. A. in der US-A-4 170 478 beschrieben, sind bevorzugte Beispiele der Formel (III) Alkanolamine, in denen R_g eine Hydroxyalkylgruppe ist und jeder der Reste R_h, und R_i für ein Wasserstoffatom steht, eine Alkylgruppe, eine Hydroxyalkylgruppe, eine Arylgruppe oder eine Gruppe der Formel $-C_nH_{2n}N(Y)Z$, worin n steht für eine Zahl von 1 bis 6 und jeder der Reste Y und Z steht für ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine Hydroxyalkylgruppe.

[0146] Spezielle Beispiele der Amin- und Hydroxylaminverbindungen, die durch die Formel (III) wiedergegeben werden, werden im folgenden dargestellt.



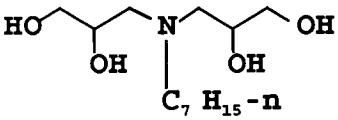
III-1



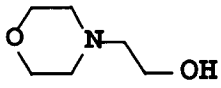
III-2



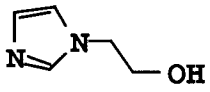
III-3



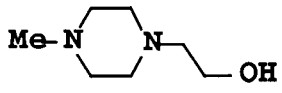
III-4



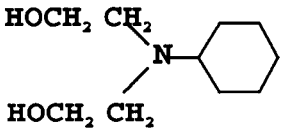
III-5



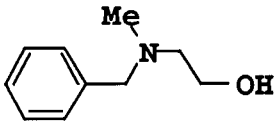
III-6



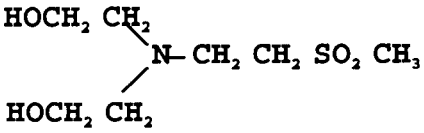
III-7



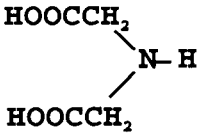
III-8



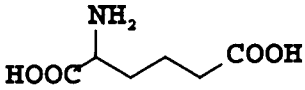
III-9



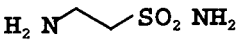
III-10



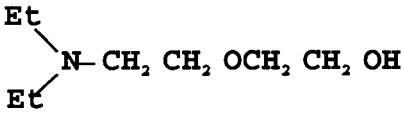
III-11



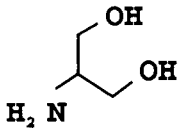
III-12



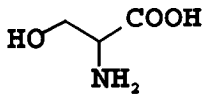
III-13



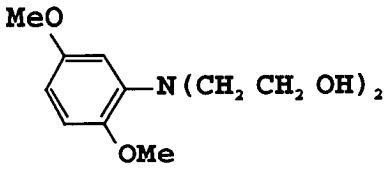
III-14



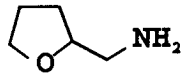
III-15



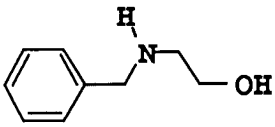
III-16



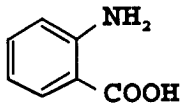
III-17



III-18



III-19

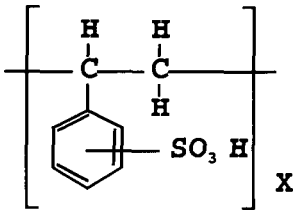


III-20

[0147] In die Entwicklerzusammensetzungen kann gegebenenfalls eine geringe Menge Sulfit eingeführt werden, um einen zusätzlichen Schutz vor einer Oxidation zu liefern. Im Hinblick auf die Tatsache, dass Sulfit in dem Entwickler im Wettbewerb steht mit Kuppler bezüglich einer Reaktion mit oxidierter Entwicklerverbindung und im Hinblick darauf, dass es einen Effekt haben kann dahingehend, dass es die erwünschte Bildfarbstoffformation vermindert, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Menge an Sulfit sehr gering zu halten, beispielsweise im Bereich von 0 bis 0,04 Molen pro Liter. Die Verwendung einer geringen Menge an Sulfit ist besonders wünschenswert dann, wenn die Farbentwicklerzusammensetzung in konzentrierter Form abgepackt wird, um die konzentrierte Lösung vor einer Oxidation zu schützen.

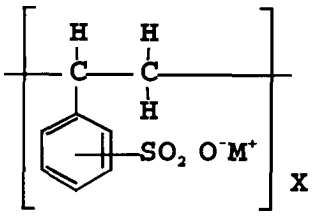
[0148] Vorzugsweise ist der Entwickler praktisch frei von Hydroxylamin, das oftmals als Entwickler-Schutzmittel verwendet wird. Dies ist deshalb der Fall, weil Hydroxylamin einen unerwünschten Effekt auf die Silberentwicklung ausübt und zu niedrigen Ausbeuten an der Bildfarbstoffformation führt. Das Merkmal "praktisch frei von Hydroxylamin" bedeutet, dass der Entwickler lediglich 0,005 Mole pro Liter oder weniger Hydroxylamin pro Liter Entwicklerlösung enthält.

[0149] Um die Klarheit der Arbeits-Entwicklerlösung zu verbessern und um die Tendenz zu einer Teerbildung zu reduzieren, hat es sich als vorteilhaft erwiesen ein wasserlösliches sulfoniertes Polystyrol einzuführen. Das sulfonierte Polystyrol kann in freier Säureform oder in Salzform verwendet werden. Die freie Säureform des sulfonierten Polystyrols besteht aus Einheiten mit der Formel:



worin X eine ganze Zahl darstellt, die die Anzahl von wiederkehrenden Einheiten in der Polymerkette darstellt, wobei X in typischerweise im Bereich von etwa 10 bis etwa 3000 liegt und weiter bevorzugt im Bereich von etwa 100 bis 1000.

[0150] Die Salzform des sulfonierten Polystyrols besteht aus Einheiten mit der Formel:



worin X die oben angegebene Definition hat und M für ein monovalentes Kation steht, wie zum Beispiel ein Alkalimetallion.

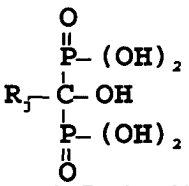
[0151] Die sulfonierten Polystyrole, die in den Entwicklerzusammensetzungen verwendet werden, können substituiert sein durch Substituenten, wie Halogenatome, Hydroxygruppen und substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen. Beispielsweise können sie bestehen aus sulfonierten Derivaten von Chlorostyrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol und dergleichen. Weder das Molekulargewicht noch der Grad der Sulfonierung sind kritisch, mit der Ausnahme, dass das Molekulargeweicht nicht so hoch sein sollte oder der Grad der Sulfonierung so niedrig sein sollte, dass das sulfonierte Polystyrol in wässrigen, alkalische, photographischen Farbentwicklerlösungen unlöslich wird. In typischer Weise liegt der mittlere Grad der Sulfonierung, d. h. die Anzahl an Sulfonsäuregruppen pro wiederkehrender Styroleinheit im Bereich von etwa 0,5 bis 4 und weiter bevorzugt von etwa 1 bis 2,5. Eine Vielzahl von Salzen des sulfonierten Polystyrols kann verwendet werden, wozu gehören zusätzlich zu Alkalimetallsalzen die Aminsalze, wie Salze von Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Pyridin, Picolin, Chinolin und dergleichen.

[0152] Das sulfonierte Polystyrol kann in der Entwicklerarbeitslösung in jeder wirksamen Menge verwendet werden. In typischer Weise wird es in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 30 g/l Entwicklerlösung verwendet, mehr üblich in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 15 g/l und vorzugsweise in Mengen von 0,2 bis etwa 5 g/l.

[0153] Zusätzlich können verschiedene Chelatbildner dem Entwickler zugesetzt werden, um Kalzium oder Magnesium daran zu hindern, auszufällen oder um die Stabilität des Farbentwicklers zu verbessern. Spezielle Beispiele werden im folgenden aufgeführt, doch ist die vorliegende Erfindung nicht auf die Verwendung dieser Beispiele beschränkt:

Nitrilotriessigsäure,
Diethylentriaminpentaessigsäure,
Ethylendiamintetraessigsäure,
Triethylentetraaminhexaessigsäure,
N,N,N-Trimethylenphosphonsäure,
Ethylendiamin-N,N,N',N'-tetramethylenphosphonsäure,
1,3-Diamino-2-propanoltetraessigsäure,
trans-Cyclohexandiamintetraessigsäure,
Nitrilotripropionsäure,
1,2-Diaminopropantetraessigsäure,
Hydroxyethyliminodiessigsäure,
Glykoletherdiamintetraessigsäure,
Hydroxyethylendiamintriessigsäure,
Ethylendiamin-o-hydroxyphenylessigsäure,
2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsäure,
1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure,
N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)ethylendiamin-N,N'-diacetat,
N,N'-Bis(2-hydroxybenzyl)ethylendiamin-N,N'-diessigsäure,
Brenzkatechin-3,4,6-trisulfonsäure,
Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure,
5-Sulfosalycylsäure,
4-Sulfosalicylsäure,
beta-Alanindiessigsäure,
und Glycindipropionsäure.

[0154] Ein besonders geeigneter Chelatbildner für farbphotographische Entwicklerzusammensetzungen ist die Hydroxyalkylidendiphosphonsäure der Formel:



Formel (IV)

worin R_j eine Alkyl- oder substituierte Alkylgruppe ist. Steht R_j für eine Ethylgruppe, so ist ein Beispiel für einen

bevorzugten Chelatbildner die 1-Hydroxyethyliden-1,1-diphosphonsäure. Die Hydroxyalkylidendiphosphonsäure-Chelatbildner können sowohl als Chelatbildner dienen, die Kalzium sequestrieren als auch als Chelatbildner, die Eisen sequestrieren, da sie die Eigenschaft haben, sowohl Eisen wie auch Kalzium wirksam zu sequestrieren. Wie von Brown in der US-A-3 839 045 beschrieben, können sie vorzugsweise in Kombination mit kleinen Mengen an Lithiumsalzen verwendet werden, wie Lithiumsulfat oder Lithiumchlorid.

[0155] Die Chelatbildner können in Form einer freien Säure oder in Form eines wasserlöslichen Salzes verwendet werden. Falls erwünscht, können die oben erwähnten Chelatbildner in Form einer Kombination von zwei oder drei Chelatbildnern verwendet werden. Eine bevorzugte Kombination wird beschrieben von Buongiorne u. A. in der US-A-4 975 357 in Form einer Kombination der Klasse der Polyhydroxyverbindungen, wie Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure und der Klasse einer Aminocarboxylsäure, wie Ethylentriaminpentaessigsäure.

[0156] Vorzugsweise ist der Farbentwickler praktisch frei von Benzylalkohol. Das Merkmal "praktisch frei von Benzylalkohol" bedeutet hier, dass die Menge an Benzylalkohol nicht größer ist als 2 ml/l, wobei weiter bevorzugt überhaupt kein Benzylalkohol vorliegt.

[0157] Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn der Farbentwickler ein Verfärbungen reduzierendes Mittel vom Triazinylstilbentyp enthält, das oftmals als ein fluoreszierendes Weißmachmittel bezeichnet wird. Es gibt eine große Vielzahl von wirksamen Farbschleier reduzierenden Mitteln, wobei zu bevorzugten Beispielen gehören Blankophor REU und Tinopal SFP. Der Triazinylstilbentyp, der Farbschleier reduzierenden Mittel kann, in einer Menge innerhalb des Bereiches von vorzugsweise 0,2 g bis 10 g/l Entwicklerlösung und weiter bevorzugt in einer Menge von 0,4 bis 5 g/l verwendet werden.

[0158] Zusätzlich können der Farbentwicklerlösung Verbindungen zugesetzt werden, um die Löslichkeit der Entwicklerverbindung zu erhöhen. Zu Beispielen von Materialien, die falls erforderlich, verwendet werden, gehören Methylcellosolve, Methanol, Aceton, Dimethylformamid, Cyclodextrin, Dimethylformamid, Diethylenglykol und Ethylenglykol.

[0159] Es ist ferner zu erwähnen, dass die Farbentwicklerlösung eine Hilfs-Entwicklerverbindung gemeinsam mit der Farbentwickler-Verbindung enthalten kann. Zu Beispielen von bekannten Hilfs-Entwicklerverbindungen gehören beispielsweise N-Methyl-paminophenolsulfat, Phenidon, N,N-Diethyl-p-aminophenolhydrochlorid und ein N,N,N'N'-Tetramethyl-p-phenylendiaminhydrochlorid. Die Hilfs-Entwicklerverbindung kann in einer Menge innerhalb eines typischen Bereiches von 0,01 bis 1,0 g/l Farbentwicklerlösung verwendet werden.

[0160] Es kann vorteilhaft sein, falls erforderlich, um die Effekte des Farbentwicklers zu steigern, ein anionische, kationisches, amphotäres oder nicht-ionogenes Oberflächenaktives Mittel zuzusetzen. Falls erforderlich, können verschiedene andere Komponenten zu der Farbentwicklerlösung zugesetzt werden, wozu gehören Farbstoffe erzeugende Kuppler, Wettbewerbskuppler und Schleiermittel, wie Natriumborohydrid.

[0161] Falls erwünscht, kann die Farbentwicklerlösung einen geeigneten Entwicklungsbeschleuniger enthalten. Zu Beispielen von Entwicklungsbeschleunigern gehören Thioetherverbindungen, wie sie beschrieben werden in der US-A-3 813 247; quaternäre Ammoniumsalze; Diaminverbindungen, die beschrieben werden in den US-A-2 494 903, 3 128 182, 3 253 919 und 4 230 796 sowie die Polyalkylenoxide, wie sie beschrieben werden in der US-A-3 532 501.

[0162] Falls erforderlich, kann ein Antischleiermittel zugesetzt werden. Zu Antischleiermitteln, die zugesetzt werden können, gehören Alkalimetallhalogenide, wie Natriumoder Kaliumchlorid, Natrium- oder Kaliumbromid, Natrium- oder Kaliumiodid und organische Antischleiermittel. Zu repräsentativen Beispielen für organische Antischleiermittel gehören Stickstoff enthaltende, heterozyklische Verbindungen, wie Benzotriazol, 6-Nitrobenzimidazol, 5-Nitrobenzotriazol, 5-Chloro-benzotriazol, 2-Thiazolylbenzimidazol, 2-Thiazolyl-methylbenzimidazol, Indazole, Hydroxyazindolizin sowie Adenin.

[0163] Die oben erwähnten Farbentwicklerlösungen werden bei einer Entwicklungstemperatur von 25°C bis 45°C, vorzugsweise von 35°C bis 45°C verwendet. Ferner kann die Farbentwicklerlösung bei einer Entwicklungszeit in der Entwicklungsstufe des Prozesses von 3 Sekunden bis 110 Sekunden verwendet werden, weiter bevorzugt in einer Zeit von kürzer als 5 Sekunden und nicht länger als 45 Sekunden.

[0164] Wie im vorstehenden beschrieben wurde, wird ein Farbentwickler-Entwicklungstank in einen kontinuierlich arbeitenden Prozessor mit einer Auffrischerlösung aufgefrischt, um die korrekte Konzentration an Farbentwicklerlösungskomponenten aufrecht zu erhalten. Die Farbentwickler-Auffrischerlösung kann zur Auffrischung in einer Menge zugesetzt werden, die normalerweise nicht größer ist als 500 ml/m^2 eines lichtempfindlichen Materials. Da die Auffrischung zu einer Menge an Abfalllösung führt, wird der Grad der Auffrischung vorzugsweise auf ein Minimum reduziert, so dass das Abfallvolumen und die Kosten minimiert werden können. Ein bevorzugter Auffrischgrad liegt innerhalb eines Bereiches von 10 bis 215 ml/m^2 und weiter bevorzugt bei 25 bis 160 ml/m^2.

[0165] Zusätzlich können das Entwickler-Abfallvolumen und die Materialkosten reduziert werden durch Wiedergewinnung des Überlaufs aus dem Entwicklertank, wenn der Entwickler aufgefrischt wird, und durch Behandlung der Überlauflösung in einer Weise derart, dass die Überlauflösung von Neuem als Auffrischerlösung verwendet werden kann. Im Falle einer Verfahrensweise werden Chemikalien der Überlauflösung zugesetzt,

um den Verlust an Chemikalien aus der Tanklösung auszugleichen, der sich ergibt aus dem Verbrauch an Chemikalien, der während der Entwicklungsreaktionen erfolgt. Die Chemikalien können als feste Komponenten oder in Form von wässrigen Lösungen der Chemikalien-Komponenten zugesetzt werden. Der Zusatz von Wasser und von wässrigen Lösungen der Auffrisch-Chemikalien hat ebenfalls den Effekt, die Konzentration der Materialien zu reduzieren, die aus dem lichtempfindlichen Material ausgewaschen werden und in dem Entwickler-Überlauf vorliegen. Die Verdünnung an Materialien, die aus dem lichtempfindlichen Material ausgewaschen werden, verhindert, dass die Konzentration dieser Materialien auf Konzentrationen erhöht wird, die zu unerwünschten photographischen Effekten führen, zu einer verminderten Lösungsstabilität und zu Ausfällungen. Das Verfahren zur Regeneration eines Entwicklers wird beschrieben in der Kodak-Publikation Nr. Z-130 „Using EKTACOLOR RA Chemicals". Wird gefunden, dass die Materialien, die aus dem lichtempfindlichen Material ausgewaschen werden, sich zu einer zu beanstandenden Konzentration anhäufen, so kann die Überlauflösung behandelt werden, um das zu beanstandende Material zu entfernen. Kationische, anionische und amphotäre Ionenaustauscherharze sind speziell dazu geeignet, um spezielle Komponenten zu entfernen, die zu beanstanden sind. Die Wiedergewinnung des Entwickler-Lösungsüberlaufs kann charakterisiert werden als der Prozentsatz der ursprünglichen Auffrischerlösung, die wiedergewonnen wird und wiederverwendet wird, weshalb ein 55% "Wiederverwendungsverhältnis" anzeigt, dass von dem originalen Auffrischervolumen, das verwendet wurde, 55% des Originalvolumens wiedergewonnen und wiederverwendet wurden. Eine abgepackte Chemikalienmischung von konzentrierten chemischen Lösungskonzentraten kann dazu bestimmt sein, um mit einer bestimmten Menge an Überlauf verwendet zu werden, um eine Auffrischerlösung für die Verwendung in einem kontinuierlich arbeitenden Prozessor zu erzeugen, um dazu verwendet zu werden, das lichtempfindliche Material zu entwickeln. Obgleich es zweckmäßig sein kann, jede beliebige Menge an Entwickler-Überlauflösung wiederzugewinnen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn mindestens 50% (d. h. ein 50%-iges Wiederverwendungsverhältnis) des Entwickler-Überlaufs wiedergewonnen werden. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn das Wiedergewinnungsverhältnis bei 50% bis 75% liegt, und weiter bevorzugt liegt das Wiedergewinnungsverhältnis bei 50% bis 95%.

[0166] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein farbphotographisches lichtempfindliches Material zu erzeugen, bei dem praktisch sämtliches Silber, das ursprünglich zur Herstellung der photographischen Bilder verwendet wurde, aus dem lichtempfindlichen Material während der Entwicklungsstufe entfernt wird. In einem bevorzugten Beispiel wird sowohl das entwickelte wie auch das unentwickelte Silber in einer einzelnen Entwicklungsstufe unter Verwendung einer Bleich-Fixierlösung entfernt.

[0167] Die Komponenten einer Bleich-Fixierlösung bestehen aus Silberhalogenid-Lösungsmitteln, Schutzmitteln, Bleichmitteln, Chelatbildner, Säuren und Basen. Jede der Komponenten kann als einzelne Komponente oder in Form von Mischungen von zwei oder mehr Komponenten verwendet werden.

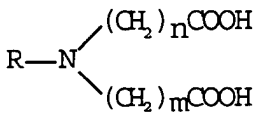
[0168] Als Silberlösungsmittel können Thiosulfate, Thiocyanate, Thioetherverbindungen, Thioharnstoffe und Thioglykolsäure verwendet werden. Eine bevorzugte Komponente ist Thiosulfat und Ammoniumthiosulfat wird besonders häufig verwendet, aufgrund seiner hohen Löslichkeit. Falls erwünscht, können andere Gegenionen anstelle des Ammoniumions verwendet werden. Alternative Gegenionen, wie Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium wie auch Mischungen von zwei oder mehr Kationen werden erwähnt und können Vorteile aufweisen, um Ammoniak aus dem Abfallvolumen zu eliminieren. Die Konzentration dieser Silberhalogenid-Lösungsmittel liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 3,0 Molen/l und weiter bevorzugt zwischen 0,2 und 1,5 Molen/l.

[0169] Als Schutzmittel werden in typischer Weise Sulfite, Bisulfite, Metabisulfite, Ascorbinsäure, Carbonylbisulfit-Addukte oder Sulfinsäure-Verbindungen verwendet. Die Verwendung von Sulfiten, Bisulfiten und Metabisulfiten ist besonders wünschenswert. Die Konzentration an Schutzmitteln liegt vorzugsweise bei 0 bis 0,5 Molen/l und weiter bevorzugt zwischen 0,02 und 0,4 Molen/l.

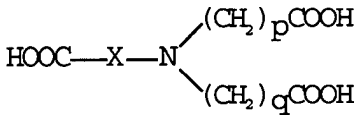
[0170] Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, ein Ferrikomplexsalz einer organischen Säure als Bleichmittel zu verwenden und die Verwendung von Ferrikomplexsalzen von Aminopolycarboxylsäuren ist besonders wünschenswert. Beispiele dieser Aminopolycarboxylsäuren werden unten angegeben, doch besteht keine Beschränkung auf die aufgelisteten Verbindungen.

Ethylendiamintetraessigsäure	V-1
Diethylentriaminpentaessigsäure	V-2
Cyclohexandiamintetraessigsäure	V-3
1,2-Propylendiamintetraessigsäure	V-4
Ethylendiamin-N-(beta-oxyethylen)-N,N',N'-triessigsäure	V-5
1,3-Diaminopropantetraessigsäure	V-6
1,4-Diaminobutantetraessigsäure	V-7
Glykvoletherdiamintetraessigsäure	V-8
Iminodiessigsäure	V-9
N-Methyliminodiessigsäure	V-10
Ethylendiamintetrapropionsäure	V-11
(2-Acetamindo)iminodiessigsäure	V-12
Dihydroxyethylglycin	V-13
Ethylendiamindi-o-hydroxyphenylessigsäure	V-14
Nitrilodiacetomonopropionsäure	V-15
Glycindipropionsäure	V-16
Ethylendiamindisuccinsäure	V-17
N,N-Dicarboxyanthranilsäure	V-18
Nitrilotriessigsäure	V-19
b-Alanindiessigsäure	V-20

[0171] Die Verbindungen V-1, V-2, V-3 und V-6 werden von den aufgelisteten Verbindungen bevorzugt verwendet. Falls erwünscht, kann eine Kombination von zwei oder mehr der Aminopolycarboxylsäuren verwendet werden. Vorzugsweise wird das Ferrikomplexsalz in einer Konzentration zwischen 0,01 bis 1,0 M und weiter bevorzugt zwischen 0,05 und 0,5 M verwendet. Ebenfalls geeignet sind ternäre Ferrikomplexsalze, erzeugt aus einem Tetradentat-Liganden und einem Tridentat-Liganden. Im Falle einer bevorzugten Ausführungsform wird der Tridentat-Ligand durch die Formel VI wiedergegeben und der Tetradentat-Ligand wird durch die Formel VII wiedergegeben:



VI



VII

worin R für H steht oder eine Alkylgruppe; worin m, n, p und q für 1, 2 oder 3 stehen; und worin X eine verbindende Gruppe ist. Diese Verbindungen werden ferner beschrieben in der EP 0 645 674.

[0172] Falls erwünscht, können zusätzliche Chelatbildner in der Bleich-Fixierlösung vorliegen, um die Löslichkeit des Ferrikomplexsalzes aufrechtzuerhalten. Aminopolycarboxylsäuren werden im allgemeinen als Chelatbildner verwendet. Der Chelatbildner kann der gleiche sein wie die organische Säure, die mit dem Ferrikomplexsalz verwendet wird, oder der Chelatbildner kann aus einer verschiedenen organischen Säure bestehen. Beispiele für die Komplexbildner sind die Verbindungen V-1 bis V-20, wie oben dargestellt, jedoch soll keine Beschränkung auf die aufgelisteten Verbindungen erfolgen. Von diesen werden V-1, V-2, V-3 und V-6 bevorzugt verwendet. Diese können in der freien Form oder in Form von Alkalimetallsalzen oder Ammoniumsalzen verwendet werden. Die Menge, die zur Bleich-Fixierlösung zugegeben wird, liegt vorzugsweise bei 0,01 bis 0,1 M und weiter bevorzugt zwischen 0,005 und 0,05 M.

[0173] Der pH-Wert der Bleich-Fixierlösung liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 3,0 bis 8,0 und weiter bevorzugt im Bereich von etwa 4,0 bis 6,5. Um den pH-Wert in dem oben erwähnten Bereich einzustellen und um eine gute pH-Wert-Kontrolle aufrechtzuerhalten, kann eine schwache organische Säure mit einem pKa-Wert zwischen 4 und 6, wie Essigsäure, Glykolsäure oder Malonsäure, zugesetzt werden in Verbindung mit einem alkalischen Mittel, wie wässrigen Ammoniak. Die Puffersäure hilft eine konsistente Leistung der Bleichreaktion aufrechtzuerhalten.

[0174] Zusätzlich können normalerweise Mineralsäuren, wie Chlorwasserstoftsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure als Säure-Komponente verwendet werden und diese Säuren können in Form einer Mischung mit einem oder mehreren Salzen der schwachen Säuren verwendet werden, die zuvor oben erwähnt wurden, um einen Puffereffekt zu erzielen.

[0175] Weiterhin können Halogenide (Halogenierungsmittel) zur Bleich-Fixierlösung zugesetzt werden, falls dies erwünscht ist, wobei zu den Halogeniden gehören Bromide, wie Kaliumbromid, Natriumbromid oder Ammoniumbromid; oder Chloride, wie Kaliumchlorid, Natriumchlorid oder Ammoniumchlorid.

[0176] Bleichbeschleuniger, optische Aufheller, Entschäumungsmittel, Oberflächen-aktive Mittel, Fungizide, Antikorrosionsmittel und organische Lösungsmittel, wie Polyvinylpyrrolidon oder Methanol können beispielsweise zugesetzt werden, falls dies erwünscht ist.

[0177] Die Bleich-Fixier-Auffrischerlösung kann direkt in die Bleich-Fixierlösung eingeführt werden, um chemische Konzentrationen und pH-Wert-Bedingungen aufrechtzuerhalten, die adäquat sind, um das Silber vollständig aus dem photographischen, lichtempfindlichen Material zu entfernen. Das Volumen der Auffrischerlösung, die pro m^2 des photographischen, lichtempfindlichen Materials zugegeben wird, kann betrachtet werden als Funktion der Menge an Silber, das in dem photographischen, lichtempfindlichen Material vorliegt. Vorzugsweise werden niedrige Volumina an Auffrischer-Lösung verwendet, weshalb vorzugsweise Materialien mit niedrigem Silbergehalt verwendet werden. Auch kann der Bleich-Fixier-Überlauf ergänzt werden, wie es beschrieben wird in der US-A-5 063 142 sowie in der europäischen Patentanmeldung Nr. 410 354 oder in der US-A-S 055 382 von Long u. A.

[0178] Die Bleich-Fixierdauer kann bei etwa 10 bis 240 Sekunden liegen, wobei 40 bis 60 Sekunden ein bevorzugter Bereich ist und wobei 25 bis 45 Sekunden am meisten bevorzugt angewandt werden. Die Temperatur der Bleich-Fixierlösung kann in dem Bereich von 20 bis 50°C liegen, wobei ein bevorzugter Bereich zwischen 25 und 40°C liegt und wobei ein am meisten bevorzugter Bereich zwischen 35 und 40°C liegt.

[0179] Um das Volumen der Bleich-Fixierlösung, die zur Entwicklung des lichtempfindlichen, photographischen Materials benötigt wird, auf ein Minimum zu reduzieren, kann die Bleich-Fixierlösung wiedergewonnen und behandelt werden, um das Silber aus der Lösung zu entfernen, was geschehen kann mittels Elektrolyse durch Fällung und Filtration, durch metallischen Ersatz mit einem anderen Metall oder durch Ionenaustauscher-Behandlung mit einem Material, das das Silber entfernt. Die entsilberte Lösung kann dann rekonstituiert werden, um die chemischen Konzentrationen wieder auf die Auffrischer-Konzentrationen zu bringen, um die Chemikalien zu ersetzen, die während der Bleich-Fixierung des lichtempfindlichen, photographischen Materials verbraucht wurden oder während des Silber-Wiedergewinnungs-Behandlungsprozesses oder um die Verdünnung der Bestandteile auszugleichen, die durch den Übertrag der Lösung aus der vorangehenden Entwicklungsstufe in dem Prozess verursacht wurde. Der Grad der Wiedergewinnung der Bleich-Fixierlösung kann gemessen werden durch Vergleich des Volumens der Lösung, die wiedergewonnen werden kann und wiederverwendet werden kann, als Prozentsatz des ursprünglichen Volumens, das in dem Prozess verwendet wurde. Somit liegt ein 90%-iges Wiederverwendungs-Wiedergewinnungs-Verhältnis vor, wenn von einem ursprünglichen 100 l Auffrischer-Volumen 90 l behandelt und wiedergewonnen werden unter Erzeugung von 100 l regenerierten Fixier-Auffrischer. Das Wiedergewinnungs-Wiederverwendungs-Verhältnis von größer als 50% ist vorteilhaft, ein Verhältnis von größer als 75% ist weiter vorteilhaft und ein Verhältnis von größer als 90% wird am meisten bevorzugt.

[0180] Ist eine alternative Verfahrens-Sequenz erwünscht, können separate Lösungen für die Bleich- und Fixierstufen angewandt werden. Im Falle der Bleichstufe kann ein Ferrikomplexsalz von Cyanid, Halogeniden oder einer organischen Säure als Bleichmittel verwendet werden. Die Verwendung von Ferrikomplexsalzen von Aminopolycarboxylsäuren hat sich als besonders wünschenswert erwiesen. Beispiele dieser Komplexbildner sind die Verbindungen V-1 bis V-20, wie oben angegeben, doch besteht keine Beschränkung auf die aufgelisteten Verbindungen. Von diesen werden die Nummern V-1, V-2, V-3 und V-6 bevorzugt verwendet. Falls erwünscht, kann eine Kombination von zwei oder mehr der Aminopolycarboxylsäuren verwendet werden. Vorzugsweise wird das Ferrikomplexsalz in einer Konzentration zwischen 0,01 bis 1,0 M und weiter bevorzugt zwischen 0,05 und 0,5 M verwendet.

[0181] Falls erwünscht, können zusätzliche Chelatbildner in der Bleichlösung vorliegen, um die Löslichkeit des Ferrikomplexsalzes aufrechtzuerhalten. Im allgemeinen werden Aminopolycarboxylsäuren als Chelatbildner verwendet. Der Chelatbildner kann der gleiche sein wie die organische Säure, die im Falle des Ferrikomplexsalzes verwendet wird oder der Chelatbildner kann aus einer verschiedenen organischen Säure bestehen. Beispiele für diese Komplexbildner sind die Verbindungen V-1 bis V-20; jedoch besteht keinerlei Beschränkung bezüglich der Verwendung dieser Verbindungen mit den vorliegenden photographischen Elementen der Erfindung. Von diesen werden die Verbindungen V-1, V-2, V-3 und V-6 bevorzugt verwendet. Diese Verbindungen können in Form der freien Säure oder in Form von Alkalimetallsalzen verwendet werden, wie den Natrium-, Kalium- oder Ammonium- oder Tetraalkylammoniumsalzen. Es kann vorteilhaft sein, Alkalimetallkationen zu verwenden, um die wässrige Toxizität zu vermeiden, die mit der Verwendung von Ammoniumionen verbunden ist. Die Menge an dem Ferrikomplexsalz, das der Bleichlösung zugesetzt wird, liegt vorzugsweise bei 0,01 bis 0,1 M und weiter bevorzugt zwischen 0,005 und 0,05 M.

[0182] Weiterhin werden Halogenide (Halogenierungsmittel) zur Bleichlösung zugesetzt, so dass sich während der Bleichreaktionen Silberhalogenidsalze bilden können. Zu Halogeniden gehören Bromide, wie Kaliumbromid, Natriumbromid oder Ammoniumbromid; oder Chloride, wie Kaliumchlorid, Natriumchlorid oder Ammoniumchlorid.

[0183] Der pH-Wert der Bleichlösung liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 3,0 bis 8,0 und in am meisten bevorzugter Weise in Bereich von etwa 4,0 bis 6,5. Um den pH-Wert auf den oben erwähnten Bereich einzu-

stellen und um eine gute Kontrolle des pH-Wertes aufrechtzuerhalten, kann eine schwache organische Säure mit einem pKa-Wert zwischen 1,5 und 7, vorzugsweise zwischen 3 und 6, wie Essigsäure, Glykolsäure oder Malonsäure zugesetzt werden in Verbindung mit einem alkalischen Mittel, wie wässrigem Ammoniak. Die Puffersäure hilft, eine beständige Bleichreaktion aufrechtzuerhalten.

[0184] Zusätzlich können normalerweise Mineralsäuren, wie Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, als Säurekomponente verwendet werden und diese Säuren können in Form einer Mischung eingesetzt werden mit einem oder mehreren Salzen der schwachen Säuren, die oben erwähnt wurden, um einen Puffereffekt zu erzielen.

[0185] Falls erwünscht, können Bleichbeschleuniger, optische Aufheller, Entschäumungsmittel, Oberflächen-aktive Verbindungen, Fungizide, Antikorrosionsmittel und organische Lösungsmittel, wie Polyvinylpyrrolidon oder Methanol als Beispiele zugesetzt werden.

[0186] Die Bleich-Auffrischerlösung kann direkt in die Bleichlösung eingeführt werden, um chemische Konzentrationen aufrechtzuerhalten und pH-Bedingungen, die adäquat sind, um das metallische Silber in dem ionischen Zustand als Silberhalogenidsalz zu überführen. Das Volumen der Auffrischer-Lösung, die pro m^2 des photographischen, lichtempfindlichen Materials zugesetzt wird, kann als eine Funktion der Menge an Silber betrachtet werden, die in dem photographischen, lichtempfindlichen Material vorliegt. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, geringe Volumina an Auffrischer-Lösung zu verwenden, weshalb Materialien mit geringem Silbergehalt bevorzugt verwendet werden. Als vorteilhaft hat es sich ferner erwiesen, Ferrikomplexsalze von organischen Säuren mit Chelatbildnern aus organischen Säuren zu verwenden, die biologisch abbaubar sind, um jegliche unerwünschte Umweltbelastung zu reduzieren.

[0187] Zu anderen Bleichmitteln, die mit diesen photographischen Elementen verwendet werden können, gehören Verbindungen von polyvalenten Metallen, wie Kobalt (III), Chrom (VI) und Kupfer (II), Persäuren, Chinone und Nitroverbindungen. Typische Persäure-Bleichen enthalten die Wasserstoff-, Alkali- und Erdalkalisalze von Persulfat, Peroxid, Perborat, Perphosphat sowie Percarbonat, Sauerstoff und die damit in Beziehung stehenden Perhalogen-Bleichen, wie Wasserstoff-, Alkali- und Erdalkalisalze von Chlorat, Bromat, Iodat, Perchlorat, Perbromat und Metaperiodat. Beispiele dieser Formulierungen, die diese Mittel verwenden, werden beschrieben in Research Disclosure, September 1994, Nr. 36544, auf deren Offenbarung hier Bezug genommen wird. Geeignete Persulfat-Bleichmittel werden besonders beschrieben in der Literaturstelle Research Disclosure, Mai 1977, Nr. 15704; in der Literaturstelle Research Disclosure vom August 1981, Nr. 20831; in der DE 3 919 551 und in der US-Patentanmeldung mit der Serial-Nr. 07/990 500, angemeldet am 14. Dezember 1992. Zusätzliche Wasserstoffperoxidformulierungen werden beschrieben in den US-A-4 277 556; 4 328 306; 4 454 224; 4 717 649; 4 294 914; 4 737 450; und in der EP 90 121624; in der WO 92/01972 und WO 92/07300.

[0188] Besonders bevorzugte Persäure-Bleichmittel sind Persulfat-Bleichmittel. Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpersulfat werden besonders bevorzugt verwendet. Aus Gründen der Ökonomie und Stabilität wird in üblichster Weise Natriumpersulfat verwendet.

[0189] Die Bleichdauer kann etwa 10 bis 240 Sekunden betragen, wobei 40 bis 90 Sekunden ein bevorzugter Bereich ist und 25 bis 45 Sekunden der am meisten bevorzugte Bereich ist. Die Temperatur der Bleichlösung kann in dem Bereich von 20 bis 50°C liegen, wobei ein bevorzugter Bereich zwischen 25 und 40°C liegt und ein am meisten bevorzugter Bereich zwischen 35 und 40°C.

[0190] Um das Volumen der Bleichlösung auf ein Minimum zu reduzieren, die zur Entwicklung des lichtempfindlichen, photographischen Materials benötigt wird, kann die Bleichlösung wiedergewonnen und behandelt werden, um die chemischen Konzentrationen auf die Auffrischer-Konzentrationen zurückzuführen, um jegliche Chemikalien aufzufüllen, die während des Bleichprozesses des lichtempfindlichen, photographischen Materials verbraucht wurden oder um die Verdünnung der Bleichbestandteile zu kompensieren, die beim Übertrag der Lösung von der vorangegangenen Entwicklungsstufe in dem Prozess stattgefunden hat. Die Behandlung, um die chemischen Konzentrationen auf die Auffrischer-Konzentration zurückzuführen, kann erfolgen durch Zugabe von Chemikalien in Form fester Materialien oder als konzentrierte Lösungen der Chemikalien. Der Grad der Wiedergewinnung der Bleichlösung kann ermittelt werden durch Vergleich des Volumens der Lösung, die wiedergewonnen wurde und wiederverwendet wird als Prozentsatz des ursprünglichen Volumens, das in dem Prozess eingesetzt wurde. Somit erfolgt ein 90%-iges Wiederverwendungs-Wiedergewinnungs-Verhältnis, wenn von einem ursprünglichen 100 l Auffrischer-Volumen 90 l behandelt und wiedergewonnen wurden, um 100 l regenerierten Bleich-Auffrischer zu erzeugen. Das Wiedergewinnungs-Wiederverwendungs-Verhältnis von größer als 50% ist ein bevorzugtes Verhältnis, ein Verhältnis von größer als 75% ist ein weiter bevorzugtes Verhältnis und ein Verhältnis von größer als 90% ist das am meisten bevorzugte Verhältnis.

[0191] Vorzugsweise wird ein Unterbrecherbad oder ein Unterbrecher-Beschleunigerbad mit einem pH-Wert von weniger als oder gleich 7,0 der Bleichstufe vorangestellt und ein Waschbad kann der Bleichstufe folgen, um den Übertrag an Bleichlösung in die folgende Fixierlösung zu vermindern.

[0192] Werden ein separates Bleichbad und Fixierbad verwendet, so enthält das Fixierbad Silberlösungsmittel und Thiosulfate, Thiocyanate, Thioetherverbindungen, Thioharnstoffe und Thioglykolsäure können verwendet werden. Eine bevorzugte Komponente ist Thiosulfat und Ammoniumthiosulfat insbesondere wird am häu-

figsten verwendet aufgrund seiner hohen Löslichkeit. Falls erwünscht können andere Gegenionen anstelle des Ammoniumions verwendet werden. Alternative Gegenionen, wie Kalium, Natrium Lithium und Cäsium wie auch Mischungen von zwei oder mehr Kationen sind zu erwähnen und können Vorteile haben, da sie Ammoniak im Abwasservolumen eliminieren können.

[0193] Die Konzentration dieser Silberhalogenid-Lösungsmittel liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 3,0 M und weiter bevorzugt zwischen 0,2 und 1,5 M.

[0194] Als Schutzmittel werden in typischer Weise Sulfite, Bisulfite, Metabisulfite, Ascorbinsäure, Carbonyl-Bisulfit-Addukte oder Sulfinsäure-Verbindungen verwendet. Die Verwendung von Sulfiten, Bisulfiten und Metabisulfiten ist besonders wünschenswert. Die Konzentration an Schutzmitteln liegt vorzugsweise bei 0 bis 0,5 M und weiter bevorzugt zwischen 0,02 und 0,4 M.

[0195] Die Fixierdauer kann bei etwa 10 bis 240 Sekunden liegen, wobei 40 bis 90 Sekunden ein bevorzugter Bereich ist und wobei 25 bis 45 Sekunden der am meisten bevorzugte Bereich ist. Die Temperatur der Fixierlösung kann in dem Bereich von 20 bis 50°C liegen, wobei ein bevorzugter Bereich zwischen 25 und 40°C liegt und ein am meisten bevorzugter Bereich zwischen 35 und 40°C.

[0196] Um das Volumen der Fixierlösung, die zur Entwicklung des lichtempfindlichen, photographischen Materials benötigt wird, auf ein Minimum zu reduzieren, kann die Fixierlösung wiedergewonnen und behandelt werden, um das Silber aus der Lösung zu entfernen, was geschehen kann mittels Elektrolyse, Fällung und Filtration, metallischen Ersatz durch anderes Metall oder durch eine Ionenaustauscher-Behandlung mit einem Material, das das Silber entfernt. Die entsilberte Lösung kann dann wieder rekonstituiert werden, um die chemischen Konzentrationen auf die Auffrischer-Konzentrationen zurückzuführen, um die Chemikalien aufzufüllen, die während des Fixierprozesses des lichtempfindlichen, photographischen Materials oder während des Silber-Rückgewinnung-Behandlungsprozesses verbraucht wurden oder um die Verdünnung der Bestandteile zu kompensieren, die durch den Übertrag von Lösung aus der vorangehenden Entwicklungsstufe in dem Prozess stattgefunden hat. Die Behandlung zur Zurückführung der chemischen Konzentrationen auf die Auffrischer-Konzentration kann erfolgen durch Zugabe von Chemikalien in Form von festen Materialien oder in Form von konzentrierten Lösungen der Chemikalien. Der Grad der Wiedergewinnung der Fixierlösung kann ermittelt werden durch Vergleich des Volumens der Lösung, die wiedergewonnen und wiederverwendet wird, als Prozentsatz des ursprünglichen Volumens, das in dem Verfahren verwendet wurde. Somit ergibt sich ein 90%-iges Wiederverwendungs-Wiedergewinnungs-Verhältnis, wenn von einem ursprünglichen 100 l Auffrischer-Volumen 90 l behandelt und wiedergewonnen wurden unter Erzeugung von 100 l von regeneriertem Fixier-Auffrischer. Das Wiedergewinnungs-Wiederverwendungs-Verhältnis von größer als 50% ist ein bevorzugtes Verhältnis, ein Verhältnis von größer als 75% ist ein weiter bevorzugtes Verhältnis und ein Verhältnis von größer als 90% ist das am meisten bevorzugte Verhältnis.

[0197] Vorzugsweise folgt dem Fixierbad ein Waschbad, um Chemikalien aus der Entwicklungslösung zu entfernen, bevor sie getrocknet wird. Vorzugsweise wird die Waschstufe durchgeführt mit mehreren Stufen, um die Wirksamkeit der Waschaktion zu verbessern. Die Auffrischer-Geschwindigkeit des Waschwassers liegt zwischen 20 und 10000 ml/m^2, vorzugsweise zwischen 150 und 2000 ml/m^2. Die Lösung kann mittels einer Pumpe rezirkuliert werden und mit einem Filtermaterial gefiltert werden, um die Wirksamkeit des Waschprozesses zu verbessern und um jegliches teilchenförmiges Material zu entfernen, das in dem Waschtank anfällt. Die Temperatur des Waschwassers liegt bei 20 bis 50°C, vorzugsweise 30 bis 40°C. Um das Volumen des verwendeten Wassers auf ein Minimum zu reduzieren, kann das Waschwasser, das dazu verwendet wurde, um das lichtempfindliche, photographische Material zu entwickeln, wiederverwendet und behandelt werden, um chemische Bestandteile zu entfernen, die aus dem lichtempfindlichen, photographischen Material ausgewaschen wurden oder die aus einer vorangegangenen Lösung durch das lichtempfindliche Material übertragen wurden. Zu gemeinsamen Behandlungsverfahren gehören Ionenaustauscherharze, die Fällung und Filtration von Komponenten und die Destillation, um reineres Wasser für die Wiederverwendung in dem Prozess wiederzugewinnen.

[0198] Um die Menge an Wasser auf ein Minimum zu reduzieren, das dazu verwendet wird, um das lichtempfindliche Material zu waschen, kann eine Lösung verwendet werden, bei der eine niedrige Auffrischerrate innerhalb eines Bereiches von 20 bis 2000 ml/m^2, vorzugsweise zwischen 50 und 400 ml/m^2 und in weiter bevorzugter Weise zwischen 100 und 250 ml/m^2 angewandt wird. Wird die Auffrischerrate vermindert, können Probleme mit Ausfällung und einem biologischen Wachstum auftreten. Um diese Probleme auf ein Minimum zu reduzieren, können Mittel zugegeben werden, um das Wachstum von Bioorganismen zu steuern, z. B. 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on, 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Octyl-4-isothiazolin-3-on. Um eine Formation von Fällungen zu verhindern, können Polymere oder Copolymere verwendet werden, wozu solche gehören, mit einer Pyrrolidonkerneinheit mit Poly-N-vinyl-2-pyrrolidon als bevorzugtem Beispiel. Zu anderen Mitteln, die verwendet werden können, gehören Chelatbildner der Aminocarboxylatklasse wie jene, die bereits bei der Beschreibung der Entwicklerbestandteile aufgelistet wurden; ferner eine Hydroxyalkylidendiphosphonsäure, wobei 1-Hydroylethyliden-1,1-diphosphonsäure ein bevorzugtes Material ist; ein organisches, löslich machendes Mittel, wie Ethylenglykol; Verfärbungen reduzierende Mittel wie jene, die als Verfärbungen redu-

zierende Mittel für Entwicklerzusammensetzungen angegeben wurden; Säuren oder Basen, um den pH-Wert einzustellen und Puffer, um den pH-Wert aufrechtzuerhalten.

[0199] Die Stabilisatorlösung kann ferner Formaldehyd als Komponente enthalten, um die Stabilität der Farbstoffbilder zu verbessern. Vorzugsweise wird jedoch die Menge an Formaldehyd auf einem Minimum gehalten oder ganz eliminiert und zwar aus Sicherheitsgründen. Die Formaldehydkonzentration kann vermindert werden durch Verwendung von Materialien, die Vorläufer für Formaldehyd sind, wobei zu Beispielen gehören N-Methylolpyrazol, Hexamethylentetramin, Formaldehyd-Bisulfit-Addukte und Dimethylolharnstoff.

[0200] Um die Wirksamkeit des Waschprozesses zu verbessern, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, mehrere Waschstufen anzuwenden mit einer Gegenstrom-Auffrischung der Stabilisatorlösung. Die Waschdauer kann bei etwa 10 bis 240 Sekunden liegen, wobei ein bevorzugter Bereich ein Bereich von 40 bis 100 Sekunden ist und wobei ein Bereich zwischen 60 und 90 Sekunden der am meisten bevorzugte Bereich ist. Die Temperatur der Waschstufen-Bleich-Fixierlösung kann im Bereich von 20 bis 50 °C liegen, vorzugsweise in einem Bereich zwischen 25 und 40°C und in besonders vorteilhafter Weise in einem Bereich zwischen 35 und 40°C. Um das Volumen des verwendeten Wassers weiter auf ein Minimum zu reduzieren, kann die Stabilisatorlösung, die dazu verwendet wurde, um das lichtempfindliche, photographische Material zu entwickeln, wiedergewonnen und behandelt werden, um chemische Bestandteile zu entfernen, die aus dem lichtempfindlichen, photographischen Material ausgewaschen wurden oder die aus einer vorangegangenen Lösung durch das lichtempfindliche Material übertragen wurden. Zu üblichen Behandlungsverfahren gehören die Verwendung von Ionenaustauscherharzen, die Ausfällung und Abfiltration von Komponenten und die Destillation, um reineres Wasser für die Wiederverwendung in dem Prozess zu gewinnen.

[0201] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Praxis dieser Erfindung. Sie sollen nicht erschöpfend für sämtliche mögliche Variationen dieser Erfindung sein. Teile und Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

BEISPIELE Photographische Papiere

[0202] Die Beispiele veranschaulichen die Praxis der Erfindung bei zwei Bildauflösungen, 197 ppcm (500 ppi) und 98 ppcm (250 ppi). Ferner sollte darauf hingewiesen werden, dass die Erfindung auch für andere digitale optische Aufzeichnungsvorrichtungen geeignet ist, wie LEDs.

[0203] Die folgenden Vergleichs-Beispiele 1–5 verwenden im Handel erhältliche Farbpapiere der Firma Eastman Kodak Company und der Firma Fuji Film Company. Diese Papiere verwenden alle Emulsionen mit hohem Chloridgehalt und mit Rot- und Grün-empfindlichen Schichten mit negativ arbeitenden Emulsionen. Sie sind repräsentativ für die Farbpapiere, die auf dem Markt erhältlich sind und zeigen, dass das Leistungsvermögen der im Handel erhältlichen Papiere mit einem Laser-Aufzeichnungsgerät beträchtlich geringer ist als das Leistungsvermögen von Farbpapieren, die gemäß der Erfindung hergestellt wurden.

[0204] Vergleichs-Beispiel 1. Edge paper (Eastman Kodak Co.)

[0205] Vergleichs-Beispiel 2. Edge II paper (Eastman Kodak Co.)

[0206] Vergleichs-Beispiel 3. Portra II paper (Eastman Kodak Co.)

[0207] Vergleichs-Beispiel 4. Fuji-FA3 paper (Fuji Film Co.)

[0208] Vergleichs-Beispiel 5. Fuji Type P paper (Fuji Film Co.)

Erfindungsgemäßes Beispiel 1

[0209] Silberchlorid-Emulsionen (> 95% Cl) wurden chemisch und spektral, wie unten beschrieben, sensibilisiert.

[0210] Blau-empfindliche Emulsion (Blau EM-1): Eine Silberchlorid-Emulsion wurde ausgefällt durch Zugabe von ungefähr äquimolaren Silbernitrat- und Natriumchloridlösungen in einen Reaktor, der Gelatine-Peptisationsmittel und Thioether-Reifungsmittel enthielt, unter kräftigem Rühren. $Cs_2Os(NO)Cl_5$-Dotiermittel wurde während der Herstellung zugegeben. Die erhaltene Emulsion enthielt kubische Körner mit einer Kantelängengröße von 0,8 µm. Diese Emulsion wurde optisch sensibilisiert durch Zugabe einer kolloidalen Suspension von Aurosulfid und stufenweises Erhitzen bis zu 60°C, während welcher Zeit der Blau-sensibilisierenden Farbstoff BSD-2 und Lippmannbromid/1-(3-Acetamidophenyl)-5-mercaptotetrazol zugegeben wurden. Zusätzlich wurden während des Sensibilisierungsprozesses 1-(3-Acetamidophenyl)-5-mer-captotetrazol und Iridium-Dotiermittel zugegeben.

[0211] Grün-empfindliche Emulsion (Grün EM-1): Eine Silberhalogenid-Emulsion mit hohem Chloridgehalt wurde ausgefällt durch Zugabe von ungefähr äquimolaren Silbernitratund Natriumchloridlösungen in einen Reaktor, der ein oxidiertes Gelatine-Peptisationsmittel und Thioether-Reifungsmittel enthielt, unter kräftigem Rühren. $Cs_2Os(NO)Cl_5$-Dotiermittel und Iridium wurde während der Silberhalogenid-Korn-Formation zugegeben. Die erhaltene Emulsion enthielt kubische Körner einer Kantelängengröße von 0,55 µm. Diese Emulsion wurde optisch sensibilisiert durch Zugabe einer kolloidalen Suspension von Aurosulfid, durch Wärme-Digestion und

durch anschließende Zugabe des Grün-sensibilisierenden Farbstoffes GSD-1. 1-(3-Acetamidophenyl)-5-mercaptotetrazol sowie Kaliumbromid wurden nach dem Finish bei 40°C zugegeben.

[0212] Rot-empfindliche Emulsion (Rot EM-1): Eine Silberhalogenid-Emulsion mit hohem Chloridgehalt wurde ausgefällt durch Zugabe von ungefähr äquimolaren Silbernitratund Natriumchloridlösungen in einen Reaktor, der Gelatine-Peptisationsmittel und Thioether-Reifungsmittel enthielt, unter kräftigem Rühren. $Cs_2Os(NO)Cl_5$-Dotiermittel wurde während der Silberhalogenid-Korn-Formation zugegeben. Die erhaltene Emulsion enthielt kubische Körner einer Kantenlängengröße von 0,60 µm. Alternativ kann ein 0,4 µm Korn verwendet werden. Diese Emulsion wurde optisch sensibilisiert durch Zugabe einer kolloidalen Suspension von Aurosulfid mit anschließender stufenweiser Erhitzung und Zugabe von Lippmannbromid/1-(3-Acetamidophenyl)-5-mercaptotetrazol, zusätzlichem 1-(3-Acetamidophenyl)-5-mercaptotetrazol, Kaliumbromid, Rot-sensibilisierendem Farbstoff RSD-2, einer geringen Menge von RSD-1 und dem Supersensibilisierungsmittel SS-1 (oder alternativ mit SS-2 anstatt SS-1). Iridium-Dotiermittel wurde während des Sensibilisierungsprozesses zugegeben.

[0213] Ruthenium-Dotiermittel kann zugesetzt werden bei der Herstellung oder bei dem Finish und Aurosulfid kann durch Schwefel + Gold ersetzt werden.

[0214] Kuppler-Dispersionen wurden nach aus dem Stande der Technik allgemein bekannten Methoden emulgiert und die folgenden Schichten wurden auf einen mit Polyethylenharz beschichteten Papierträger aufgetragen, der klassiert wurde, wie in der US-A-4 994 147 beschrieben, und dessen pH-Wert eingestellt wurde, wie in der US-A-4 917 994 beschrieben. Die Polyethylenschicht, die auf der Emulsionsseite des Trägers aufgetragen wurde, enthielt eine Mischung von 0,1% 4,4'-Bis(5-methyl-2-benzoxazolyl)stilben und 4,4'-Bis(2-benzoxazolyl)stilben, 12,5% TiO_2 und 3% ZnO als weiße Pigmente. Die Schichten wurden gehärtet mit Bis(vinylsulfonylmethyl)ether in einer Konzentration von 2,4%, bezogen auf das Gelatine-Gesamtgewicht. Die AgX-Abscheidungen beziehen sich auf die Menge an Ag.

	mg/ft^2	g/m^2
Schicht 1: Blau-empfindliche Schicht		
Gelatine	140,0	1,54
Blau-empfindliches Silber (Blau EM-1)	25,0	0,275
Y-1	100,0	1,10
ST-6	24,0	0,264
Dibutylphthalat	33,0	0,363
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	28,0	0,308
2,5-Dihydroxy-5-methyl-3-(1-piperidinyl)-2-cyclopenten-1-on	0,2	0,002
ST-16	0,8	0,009
Schicht 2: Zwischenschicht		
Gelatine	70,0	0,770
Dioctylhydrochinon	6,1	0,067
Dibutylphthalat	17,5	0,193
Dinatrium-4,5-Dihydroxy-*m*-benzoldisulfonat	6,0	0,066
SF-1	0,2	0,002
Irganox 1076®	0,9	0,010
Schicht 3: Grün-empfindliche Schicht		
Gelatine	115,0	1,270
Grün-empfindliches Silber (Grün EM-1)	22,4	0,246
M-1	39,3	0,432
Tris(2-ethylhexyl)phosphat	38,0	0,418
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	6,4	0,070
ST-2	30,4	0,334
Dioctylhydrochinon	3,9	0,043
1-Phenyl-5-mercaptotetrazol	0,1	0,001
KCl	1,9	0,021

Schicht 4: UV-Zwischenschicht		
Gelatine	56,5	0,622
UV-1	3,4	0,037
UV-2	19,0	0,209
Dioctylhydrochinon	4,0	0,044
1,4-Cyclohexylendimethylen-bis(2-ethylhexanoat)	7,4	0,082
Schicht 5: Rot-empfindliche Schicht		
Gelatine	133,0	1,463
Rot-empfindliches Silber (Rot EM-1)	17,9	0,197
C-3	39,4	0,433
Dibutylphthalat	38,5	0,423
UV-2	25,3	0,278
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	3,2	0,035
Dioctylhydrochinon	0,48	0,005
Kalium-Tolylthiosulfonat	0,05	0,0006
Kalium-Tolylsulfinat	0,005	0,00006
Schicht 6: UV-Deckschicht		
Gelatine	56,5	0,621
UV-1	3,4	0,037
UV-2	19,0	0,209
Dioctylhydrochinon	4,0	0,044
1,4-Cyclohexylendimethylen-bis(2-ethylhexanoat)	7,4	0,082
Schicht 7: SOC		
Gelatine	125,0	1,375
Dioctylhydrochinon	1,5	0,017
Dibutylphthalat	4,5	0,050
SF-1	0,8	0,009
SF-2	0,4	0,004
FARBSTOFF-1	0,5	0,006
FARBSTOFF-2	1,9	0,021
FARBSTOFF-2	0,6	0,007

[0215] Die Blau-Schicht des mehrschichtigen Materials kann in folgender Weise modifiziert werden. Die Emulsion EM-2 ist eine <100> Tafelkornemulsion mit hohem Chloridgehalt, die hergestellt wird, wie es in den

US-A-S 314 798, 5 320 938 und 5 356 764 beschrieben ist. Der gelbe Kuppler Y-1 kann alternativ durch Y-5 ersetzt werden.

Alternative Blau-Schicht I

Schicht 1: Blau-empfindliche Schicht

Gelatine	140,0	1,54
Blau-empfindliches Silber (Blau EM-2)	25,0	0,275
Y-1	100,0	1,10
ST-6	24,0	0,264
Dibutylphthalat	33,0	0,363
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	28,0	0,308
2,5-Dihydroxy-5-methyl-3-(1-piperidinyl)-2-cyclopenten-1-on	0,2	0,002
ST-16	0,8	0,009

[0216] Die Grün-Schicht des mehrschichtigen Materials kann in folgender Weise modifiziert werden.

Alternative Grün-Schicht I

Schicht 3: Grün-empfindliche Schicht

Gelatine	114,0	1,230
Grün-empfindliches Silber	12,0	0,129
M-7	27,0	0,291
Dibutylphthalat	27,0	0,291
ST-7	10,5	0,131
ST-19	10,5	0,131
ST-22	18,1	0,195
1-(3-Benzamidophenyl)-5-mercaptotetrazol	0,09	0,001
FARBSTOFF-2	0,94	0,010

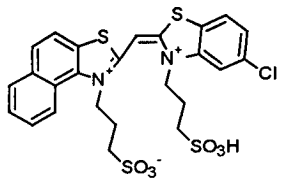
[0217] Die Rot-Schicht des mehrschichtigen Materials kann in folgender Weise modifiziert werden.

Alternative Rot-Schicht I

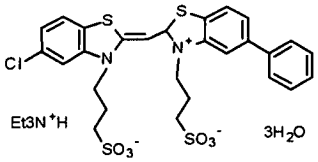
Schicht 5: Rot-empfindliche Schicht

Gelatine	129,0	1,389
Rot-empfindliches Silber	17,4	0,187
C-3	39,3	0,423
Dibutylphthalat	38,6	0,415
UV-2	25,3	0,272
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	3,25	0,035
Dioctylhydrochinon	0,46	0,005
Kalium-Tolylthiosulfonat	0,28	0,003
Kalium-Tolylsulfinat	0,028	0,0003
Silber-Phenylmercaptotetrazol	0,084	0,0009
FARBSTOFF-3	2,14	0,023

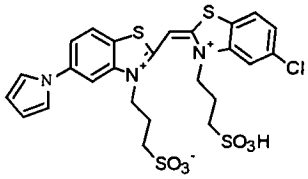
Strukturen für die Beispiele



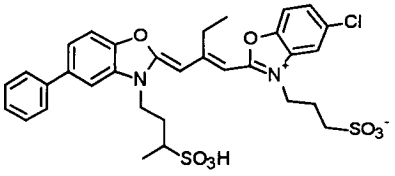
BSD-1



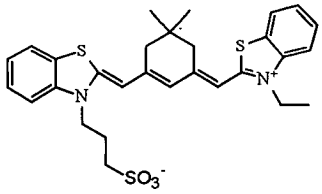
BSD-2



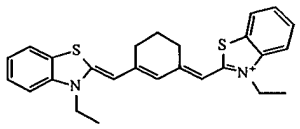
BSD-4



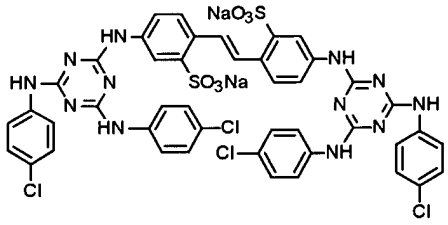
GSD-1



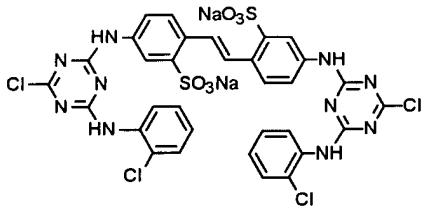
RSD-1



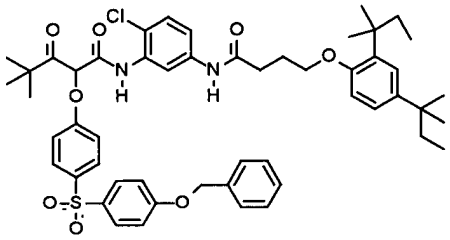
RSD-2



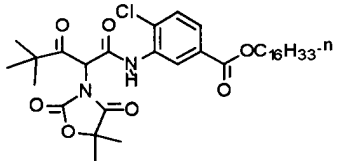
SS-1



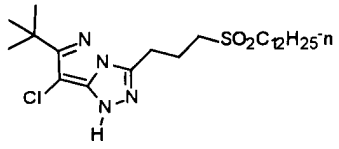
SS-2



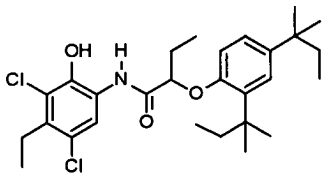
Y-1



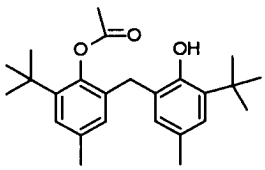
Y-5



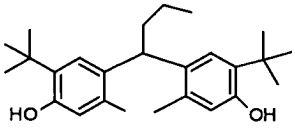
M-7



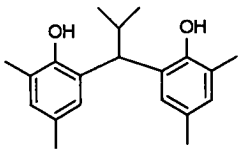
C-3



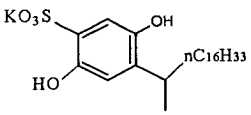
ST-6



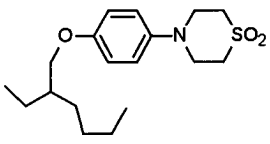
ST-7



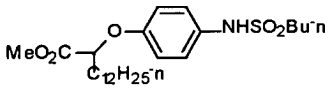
ST-8



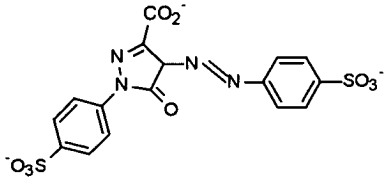
ST-16



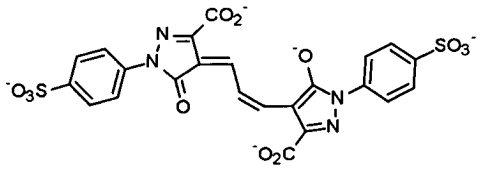
ST-21



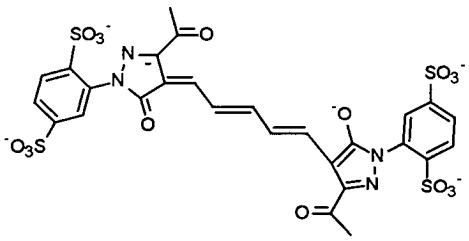
ST-22



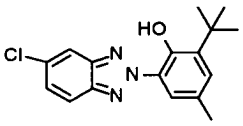
FARBSTOFF-1



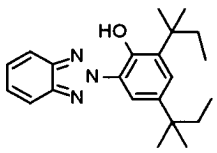
FARBSTOFF-2



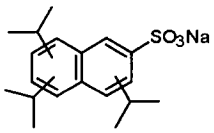
FARBSTOFF-3



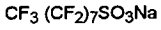
UV-1



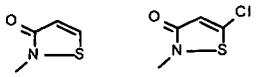
UV-2



SF-1



SF-2



BIO-1

Beispiel 2 der Erfindung

[0218] Die Herstellung war identisch mit dem Herstellungsverfahren des erfindungsgemäßen Beispiels 1 mit der Ausnahme, dass die Silber-Abscheidungen um 15% erhöht wurden.

Beispiel 3 der Erfindung

[0219] Die Herstellung war identisch mit der Herstellung des erfindungsgemäßen Beispiels 1 mit der Ausnahme, dass die Silber-Abscheidungen um 30% erhöht wurden.

[0220] Die photographischen Eigenschaften der oben beschriebenen Vergleichsbeispiele und Beispiele nach der Erfindung nach der digitalen Exponierung nach den Druck-Verfahren 1 und 2 und einer Schnellentwicklung sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Tabelle 4

	Beschichtung	Farb-aufzeichnung	98ppcm (250ppi) Hinterfüll Dmax (Status A)	Hinterfüll-Bereich (Log E)	Spitzen-Gamma
Vergl.-Beispiel 1		r	D_c 1,34	0,9	2,1
		g	D_m 1,29	0,9	1,7
		b	D_y 0,96	0,8	1,3
Vergl.-Beispiel 2	Edge II	r	D_c 1,12	0,8	2,3
		g	D_m 1,23	0,9	1,9
		b	D_y 1,03	0,9	1,4
Vergl.-Beispiel 3	Portra II	r	D_c 1,32	1,10	1,3
		g	D_m 0,91	1,0	1,3
		b	D_y 1,15	1,2	1,2
Vergl.-Beispiel 4	Fuji-FA3	r	D_c 1,56	0,8	3,0
		g	D_m 1,30	0,8	2,5
		b	D_y 1,18	0,7	2,3
Vergl.-Beispiel 5	Fuji-P	r	D_c 1,45	1,1	2,6
		g	D_m 1,05	0,9	2,1
		b	D_y 1,15	1,0	2,0
Beispiel 1 Erfindung		r	D_c 1,88	0,8	3,8
		g	D_m 1,42	0,7	2,7
		b	D_y 1,91	0,6	4,7
Beispiel 2 Erfindung		r	D_c 2,10	0,8	5,1
		g	D_m 1,52	0,7	3,7
		b	D_y 2,00	0,6	5,1
Beispiel 3 Erfindung		r	D_c 1,94	0,7	5,1
		g	D_m 1,65	0,7	3,3
		b	D_y 2,06	0,6	5,4

Tabelle 5

	Beschichtung	Farb-aufzeichnung	197ppcm (500ppi)		
			Hinterfüll Dmax (Status A)	Hinterfüll-Bereich (Log E)	Spitzen-Gamma
Vergl,-Beispiel 1	Edge	r	$D_{c'}$ 1,57	1,10	2,5
		g	$D_{m'}$ 1,59	1,1	2,2
		b	$D_{y'}$ 1,24	1,0	1,5
Vergl,-Beispiel 2	Edge II	r	$D_{c'}$ 1,70	1,3	2,5
		g	$D_{m'}$ 1,57	1,1	2,1
		b	$D_{y'}$ 1,20	0,9	1,6
Vergl,-Beispiel 3	Portra II	r	$D_{c'}$ 1,74	1,4	1,7
		g	$D_{m'}$ 1,12	1,1	1,6
		b	$D_{y'}$ 1,06	1,1	1,3
Vergl,-Beispiel 4	Fuji-FA3	r	$D_{c'}$ 1,77	1,2	3,0
		g	$D_{m'}$ 1,50	1,1	2,5
		b	$D_{y'}$ 1,46	0,9	2,4
Vergl,-Beispiel 5	Fuji-P	r	$D_{c'}$ 2,10	1,2	2,8
		g	$D_{m'}$ 1,35	1,1	2,0
		b	$D_{y'}$ 1,35	1,0	2,2
Beispiel 1 Erfindung		r	$D_{c'}$ 2,06	0,8	4,1
		g	$D_{m'}$ 1,86	0,8	3,4
		b	$D_{y'}$ 2,03	0,7	5,1
Beispiel 2 Erfindung		r	$D_{c'}$ 2,25	1,0	4,5
		g	$D_{m'}$ 1,96	0,8	3,6
		b	$D_{y'}$ 2,06	0,7	5,4
Beispiel 3 Erfindung		r	$D_{c'}$ 2,44	1,0	5,0
		g	$D_{m'}$ 2,16	0,8	4,1
		b	$D_{y'}$ 2,09	0,6	5,8

[0221] Die Beispiele 1, 2 und 3 der Erfindung erzeugen scharfe Drucke eines kontinuierlichen Tons mit hoher Dichte mit minimalem digitalen Ausfransen.

Patentansprüche

1. Mehrschichtiges, farbphotographisches Reflexionselement mit einem Träger, auf dem sich eine Schicht

mit einem einen blaugrünen Farbstoff erzeugenden Kuppler, eine Schicht mit einem einen purpurroten Farbstoff erzeugenden Kuppler und eine Schicht mit einem einen gelben Farbstoff erzeugenden Kuppler befinden, in dem die Schichten ferner Silberhalogenid-Emulsionen enthalten, die mehr als 95 % Chlorid aufweisen, wobei das Element, wenn es bei weniger als 50 Mikrosekunden pro Pixel exponiert wird, in jeder Farbaufzeichnung und bei einer Auflösung von 79 und 197 Pixeln pro Zentimeter (200 und 500 Pixeln pro Inch) nach einer einen schnellen Zugriff ermöglichenden (RA4) Entwicklung einen maximalen Gamma-Wert von 3,4 bis 6,0 in mindestens einer Farbaufzeichnungsschicht innerhalb eines log. Exponierungsbereiches, der 1,1 nicht übersteigt, liefert, wobei das Element, wenn es der Kopiermethode 2 unterworfen wird, bei der das Element einer abtastenden Laserexponierung bei einer Auflösung von 98 Pixeln pro Zentimeter (250 Pixel pro Inch) mit folgender, einen schnellen Zugriff ermöglichenden Entwicklung unterworfen wird, nach der Entwicklung die folgenden Charakteristika aufweist:
einen Hinterfüll-D_{max}-Wert in der Blaugrün-Schicht, bezeichnet mit D_c', der beträgt ≥ 1,7,
einen Hinterfüll-D_{max}-Wert in der Purpurrot-Schicht, bezeichnet mit D_m', der beträgt ≥ 1,4,
einen Hinterfüll-D_{max} Wert in der Gelb-Schicht, bezeichnet mit D_y', der beträgt ≥ 1,3,
und einen Hinterfüll-Exponierungsbereich in jeder Farbaufzeichnung, der beträgt ≤ 1,1 log E.

2. Element nach Anspruch 1, in dem die Rot-Schicht einen maximalen Gamma-Wert von 3,8 bis 5,5 hat.

3. Element nach einem der vorstehenden Ansprüche, in dem die Grün-Schicht einen maximalen Gamma-Wert von 3,8 bis 4,5 hat.

4. Element nach einem der vorstehenden Ansprüche, in dem die Blau-Schicht einen maximalen Gamma-Wert zwischen 3,8 bis 4,5 hat.

5. Element nach einem der vorstehenden Ansprüche, in dem mindestens eine der Schichten eine Emulsion aufweist, die mit einem Metall der Gruppe VIII dotiert ist.

6. Element nach einem der vorstehenden Ansprüche, in dem sämtliche Kuppler enthaltenden Schichten Emulsionen aufweisen, die gegenüber dem sichtbaren Bereich sensibilisiert sind.

7. Element nach Anspruch 5, in dem das Metall der Gruppe VIII mindestens eines aus der Gruppe Osmium, Iridium oder Ruthenium ist.

8. Element nach Anspruch 1, das, wird es der Kopiermethode 1 unterworfen, bei der das Element einer abtastenden Laserexponierung bei einer Auflösung von 197 Pixeln pro Zentimeter (500 Pixeln pro Inch) mit einer folgenden, einen schnellen Zugriff ermöglichenden Entwicklung unterworfen wird, nach der Entwicklung die folgenden Charakteristika aufweist:
einen Hinterfüll-D_{max}-Wert in der Blaugrün-Schicht, bezeichnet mit $D_{c'}$, der beträgt ≥ 2,0, einen Hinterfüll-D_{max}-Wert in der Purpurrot-Schicht, bezeichnet mit $D_{m'}$, der beträgt ≥ 1,8, einen Hinterfüll-D_{max}-Wert in der Gelb-Schicht, bezeichnet mit $D_{y'}$, der beträgt ≥ 1,6, und einen Hinterfüll-Exponierungsbereich in jeder Farbaufzeichnung, der beträgt ≤ 1,1 log E.

9. Element nach einem der vorstehenden Ansprüche, in dem sämtliche drei Farbaufzeichnungsschichten einen maximalen Gamma-Wert nach der Entwicklung zwischen 3,4 und 6,0 innerhalb eines log. Exponierungsbereiches aufweisen, der 1,1 nicht übersteigt.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

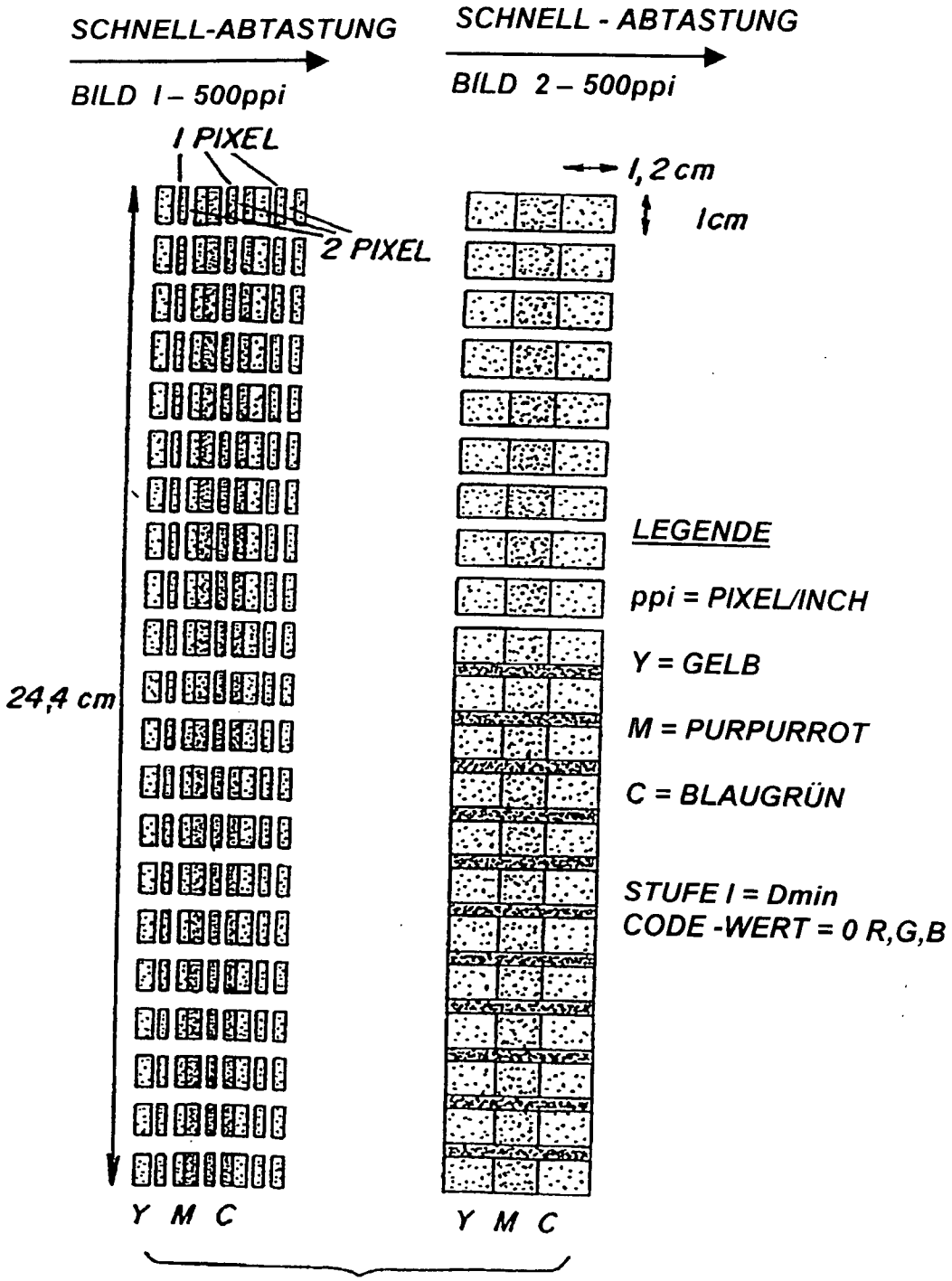


Fig. 1

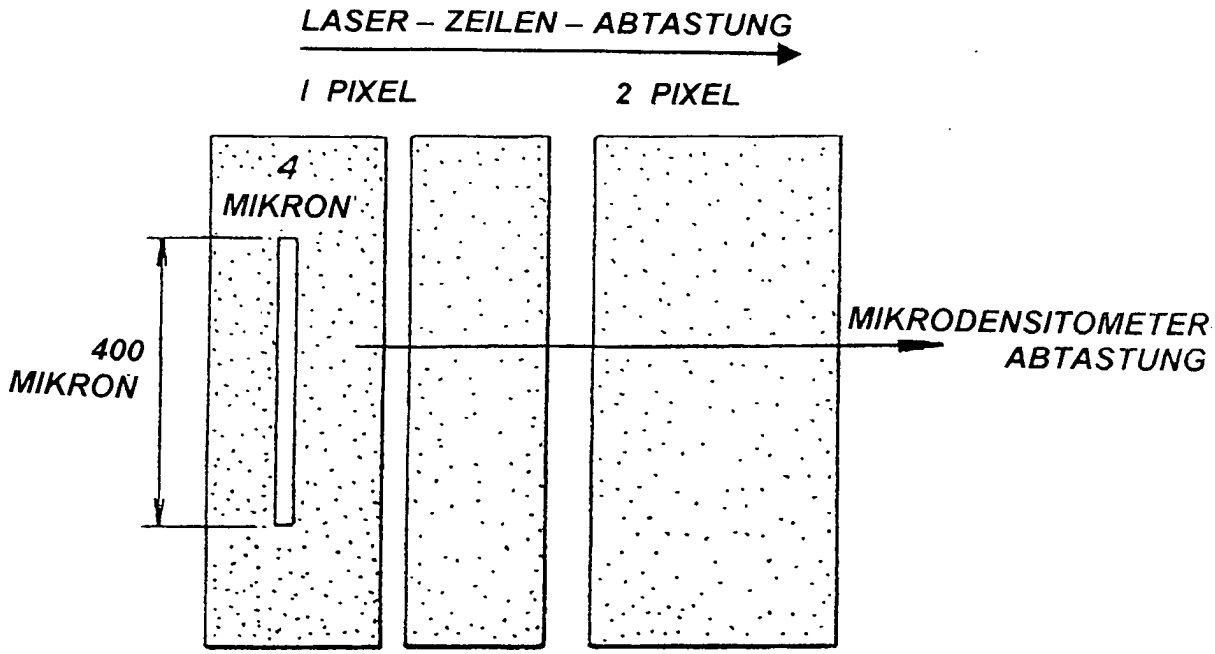

LASER – ZEILEN – ABTASTUNG
1 PIXEL
2 PIXEL
4
MIKRON
400
MIKRON
MIKRODENSITOMETER
ABTASTUNG

Fig. 2

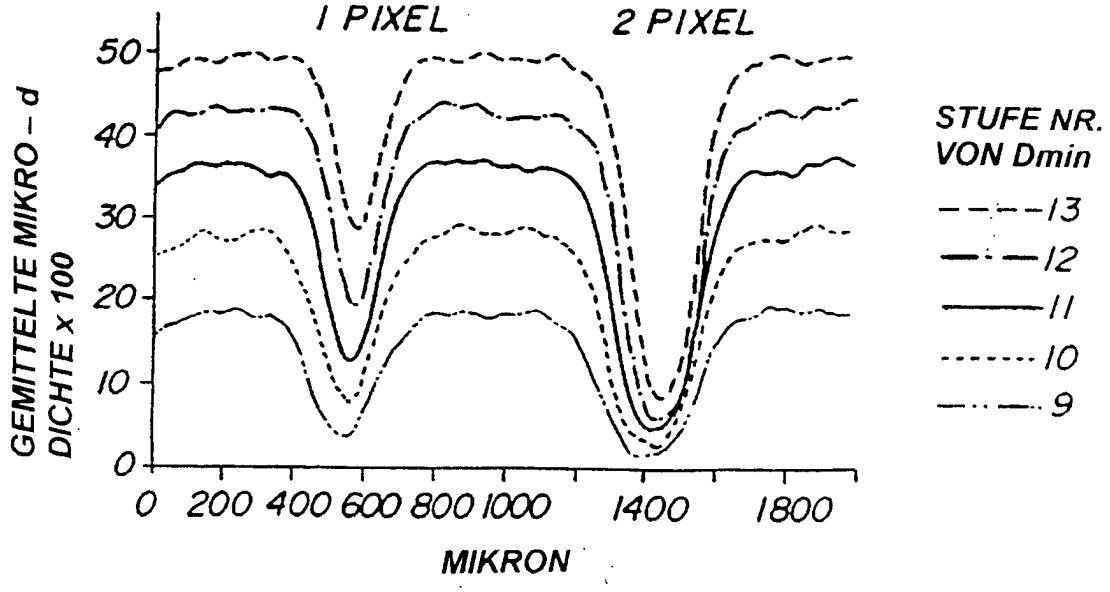

1 PIXEL
2 PIXEL
GEMITTELTE MIKRO – d
DICHTE x 100
50
40
30
20
10
0
0 200 400 600 800 1000 1400 1800
MIKRON
STUFE NR.
VON Dmin
13
12
11
10
9

Fig. 3

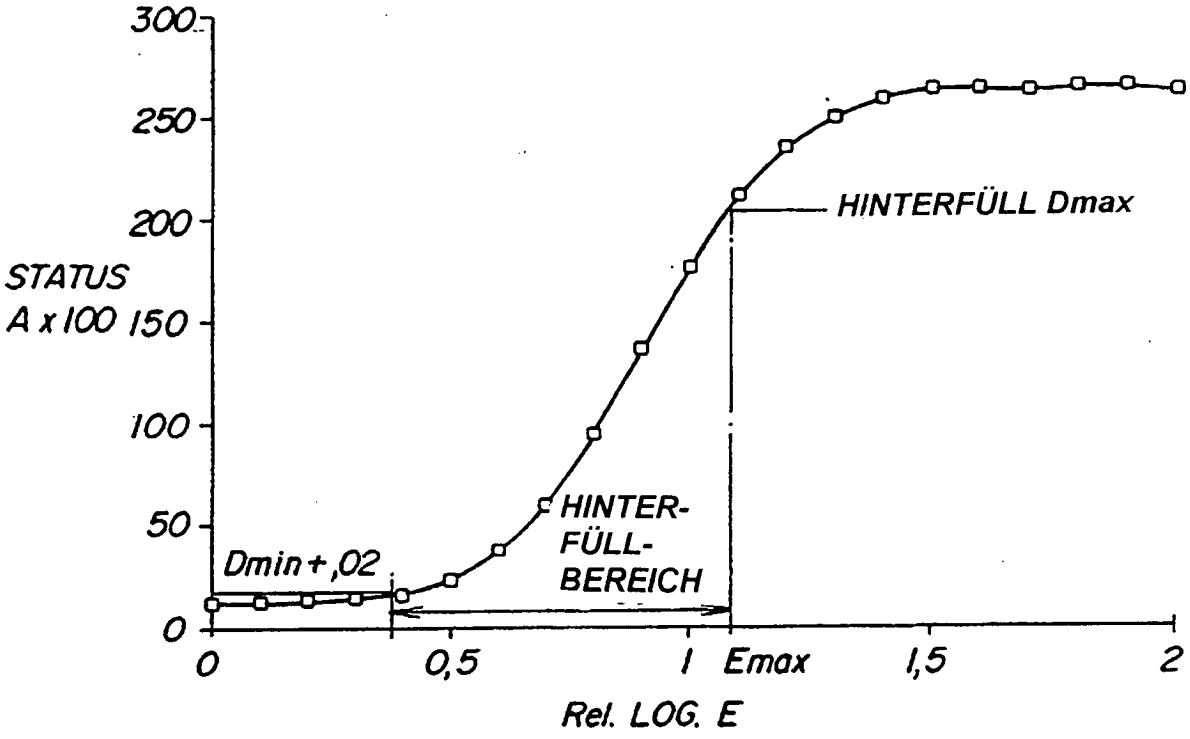

300
250
200
STATUS
A x 100
150
100
50
0
Dmin + ,02
HINTER-
FÜLL-
BEREICH
HINTERFÜLL Dmax
0
0,5
1
Emax
1,5
2
Rel. LOG. E

Fig. 4