



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 31 565 T2** 2004.09.16

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 750 222 B1**

(51) Int Cl.⁷: **G03C 1/09**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 31 565.3**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 420 197.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **05.06.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.12.1996**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.02.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.09.2004**

(30) Unionspriorität:

463	23.06.1995	US
601642	14.02.1996	US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, NL

(73) Patentinhaber:

Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US

(72) Erfinder:

**Budz, Jerzy Antoni, Rochester, New York
14650-2201, US; Mydlarz, Jerzy, Rochester, New
York 14650-2201, US; Chen, Benjamin Teh-Kung,
Rochester, New York 14650-2201, US; Edwards,
James Lawrence, Rochester, New York
14650-2201, US**

(74) Vertreter:

**WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und
Rechtsanwälte, 80538 München**

(54) Bezeichnung: **Digitale Bildaufzeichnung mit Iodidhaltigen Emulsionen mit Hohem Chloridgehalt**

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 ein fotografisches Element und Verfahren zum elektronischen Drucken, worin Informationen pixelweise in einer strahlungsempfindlichen Silberhalogenidschicht aufgezeichnet werden.

[0002] Diese Anmeldung bezieht sich auf folgende, zuvor eingereichte Parallelanmeldungen: IODOCHLORIDE EMULSIONS CONTAINING IODONIUM SALTS HAVING HIGH SENSITIVITY AND LOW FOG von Chen et al, eingereicht am 22. Dezember 1994, jetzt US-A-5,605,789; IODOCHLORIDE EMULSIONS CONTAINING QUINONES HAVING HIGH SENSITIVITY AND LOW FOG von Chen et al, eingereicht am 22. Dezember 1994, jetzt US-A-5,547,827; HIGH CHLORIDE EMULSION HAVING HIGH SENSITIVITY AND LOW FOG von Chen et al, eingereicht am 22. Dezember 1994 als EP-A-718680; PHOTOGRAPHIC PRINT ELEMENTS CONTAINING EMULSIONS OF ENHANCED SPEED AND CONTROLLED MINIMUM DENSITIES von Edwards et al, eingereicht am 22. Dezember 1994 als EP-A-718676; HIGH CHLORIDE EMULSIONS HAVING HIGH SENSITIVITY AND LOW FOG AND IMPROVED PHOTOGRAPHIC RESPONSES OF HIRF, HIGHER GAMMA, AND SHOULDER DENSITY von Chen et al, eingereicht am 22. Dezember 1994, jetzt US-A-5,550,013 und CUBICAL SILVER IODOCHLORIDE EMULSIONS PROCESSES FOR THEIR PREPARATION AND PHOTOGRAPHIC PRINT ELEMENTS von Chen et al, eingereicht am 22. Dezember 1994 als EP-A-718679.

[0003] Viele bekannte Bebilderungssysteme bedürfen der Herstellung einer Vorlage oder Hardcopy eines digitalen Bildes.

[0004] Ein typisches Beispiel eines derartigen Systems betrifft das elektronische Drucken fotografischer Bilder, das die Steuerung der Belichtung einzelner Pixel beinhaltet. Ein derartiges System erlaubt eine größere Flexibilität sowie die Möglichkeit, eine höhere Druckqualität im Vergleich mit optischen, fotografischen Druckverfahren zu erzielen. In einem typischen elektronischen Druckverfahren wird eine Bildvorlage zunächst gescannt, um eine digitale Darstellung der Originalszene zu erhalten. Die so erhaltenen Daten werden normalerweise elektronisch verbessert, um die gewünschten Effekte zu erzielen, wie höhere Bildschärfe, geringere Körnigkeit und Farbkorrektur. Die Belichtungsdaten werden dann an einen elektronischen Drucker oder Printer übergeben, der die Daten zu einem fotografischen Druck oder Print mittels kleiner einzelner Elemente (Pixel) rekonstruiert, die zusammen das Bild ausmachen. In einem konventionellen elektronischen Druckverfahren wird das Aufzeichnungselement von einem oder mehreren energiestarken Strahlen abgetastet, um eine kurze Belichtung im pixelweisen Betrieb bei Verwendung einer geeigneten Quelle zu ermöglichen, beispielsweise einer Kathodenstrahlröhre (CRT), einer Leuchtdiode (LED) oder einem Laser. Derartige Verfahren werden in der Patentliteratur beschrieben, einschließlich beispielsweise in US-A-5,126,235, in der europäischen Patentanmeldung 479 167 A1 und in der europäischen Patentanmeldung 502 508 A1. Zahlreiche Grundprinzipien des elektronischen Druckens sind zudem in Hunt, The Reproduction of Colour, 4. Auflage, Seite 306–307 (1987), beschrieben.

[0005] Silberhalogenidemulsionen mit hohem Chloridgehalt, d. h. von mehr als 50 Mol% Chlorid, bezogen auf Silber, werden in Bebilderungssystemen bevorzugt aufgrund der hohen Löslichkeit des Silberchlorids eingesetzt, das kurze Verarbeitungszeiten ermöglicht und weniger umwelttechnisch bedenkliche Eluate erzeugt. Es ist leider sehr schwierig, eine Silberhalogenidemulsion zu erzeugen, die die in vielen Bebilderungsprozessen erwünschte hohe Empfindlichkeit aufweist. Zudem weisen herkömmliche Emulsionen mit hohem Chloridgehalt erhebliche Empfindlichkeitsverluste auf, wenn diese kurzen, energiestarken Belichtungen ausgesetzt werden, wie sie in elektronischen Druckverfahren der zuvor beschriebenen Art typisch sind. Derartige Empfindlichkeitsverluste werden üblicherweise als Reziprozitätsfehler bezeichnet.

[0006] Bestimmte Silberhalogenidemulsionen mit tafelförmigen Körnern bieten bekanntermaßen eine Reihe möglicher fotografischer Vorteile. Beispielsweise kam es in den 80er Jahren zu einer umwälzenden Veränderung des Marktes für die Silberhalogenidfotografie als man entdeckte, dass durch Verwendung von Emulsionen mit tafelförmigen Körnern viele fotografische Vorteile erzielbar waren, wie verbessertes Verhältnis von Empfindlichkeit zu Körnigkeit, verbesserte Deckkraft, sowohl absolut als auch als Funktion der Bindemittelhärtung, kürzere Entwicklungszeiten, höhere Wärmebeständigkeit, höhere Trennung der nativen von der Spektralempfindlichkeit, die höhere Bebilderungsempfindlichkeiten und höherer Bildschärfe sowohl in ein- als auch in mehrschichtigen Emulsionen ermöglichten. Während Emulsionen mit tafelförmigen Körnern vorteilhaft in einer großen Vielzahl fotografischer und radiografischer Anwendungen zum Einsatz kommen, ist die Bildung paralleler Zwillingsebenen und {111} Kristallflächen Beschränkungen in der Emulsionsherstellung und -verwendung unterworfen. Diese Nachteile sind am deutlichsten bei tafelförmigen Körnern mit erheblichen Chloridkonzentrationen. Es ist allgemein bekannt, dass Silberchloridkörner vorzugsweise regelmäßige kubische Körner bilden, also Körner, die von sechs identischen {100} Kristallflächen begrenzt sind. Tafelförmige Körner, die von {111} Kristallflächen begrenzt sind, nehmen in Silberchloridemulsionen oft wieder eine nicht tafelförmige Form an, wenn sie morphologisch nicht stabilisiert werden.

[0007] Maskasky beschreibt in US-A-5,264,337 die Herstellung {100} tafelförmiger Silberchloridkörner, die im Inneren am Ort der Kornkeimung frei von Iodid sind. {100} tafelförmige Körner mit einem mittleren Seitenver-

hältnis von bis zu 7,5 machen mehr als 50% der projizierten Fläche der Kornpopulation aus. Maskasky beschreibt in US-A-5,275,930 die chemische Sensibilisierung derartiger Körner mittels Bromideckenepitaxie, während US-A-5,264,337 die Herstellung tafelförmiger Körner auf Seitenverhältnisse von größer als 7,5 ausdehnt.

[0008] Obwohl {100} tafelförmige Silberchloridkörner inhärent stabile <100> Flächen aufweisen, erfordert die Herstellung derartiger Körner die Verwendung organischer Zusätze während des Ausfällens. Ein erheblicher technischer Fortschritt in der Technik zur Herstellung {100} tafelförmiger Silberchloridkörner wird von House et al in US-A-5,320,938 beschrieben. Eine während der Keimung verwendete kleine Iodmenge löst das Wachstum {100} tafelförmiger Körner aus, ohne dass organische Wachstumsmodifikatoren erforderlich wären. Die Emulsionen von House et al mit {100} tafelförmigen Körnern stellen insofern einen technischen Fortschritt dar, als dass (1) diese wegen ihrer ausgeprägteren Tafelförmigkeit die bekannten Vorteile von Emulsionen mit tafelförmigen Körnern gegenüber Emulsionen mit nicht tafelförmigen Körnern erzielen, (2) diese aufgrund ihres hohen Chloridgehalts die bekannten Vorteile von Emulsionen mit hohem Chloridgehalt gegenüber anderen Halogenidzusammensetzungen erzielen (z. B. native Blauempfindlichkeit, kurze Entwicklungszeit und bessere Umweltverträglichkeit, d. h. schnelle Verarbeitung mit stärker verdünnten Entwicklerlösungen und schnelle Fixierung mit ökologisch bevorzugten Sulfitionenfixierungsmitteln) und (3) die tafelförmigen Körner aufgrund ihrer {100} Kristallflächen eine höhere Stabilität der Kornform aufweisen, was die Verwendung von den Kornflächen absorbierter morphologischer Stabilisatoren ermöglicht, die während der Emulsionsherstellung vollständig eliminiert werden. Ein weiterer und überraschender, von House et al in US-A-5,320,938 beschriebener Vorteil besteht darin, dass die Emulsionen mit {100} tafelförmigen Körnern und hohem Chloridgehalt Empfindlichkeitswerte erzielen, die höher sind, als bislang für Emulsionen mit hohem Chloridgehalt denkbar waren.

[0009] Budz et al beschreibt in EP-A-617318, DIGITAL IMAGING WITH TABULAR GRAIN EMULSIONS, eingereicht am 22. März 1993, ungewöhnlich kleine Reziprozitätsfehler von Silberchloridemulsionen mit {100} tafelförmigen Körnern, die mit stark goldhaltigen, chemischen Sensibilisierungsprozeduren chemisch sensibilisierbar sind. Diese Emulsionen wurden in digitalen pixelweisen Druckverfahren verwendet.

[0010] Um die Ausgabe digitaler Druckvorrichtungen, wie CRT-, LED- oder lasergestützter Drucker, zu erhöhen, ist es überaus wünschenswert, die Empfindlichkeit von Silberchloridemulsionen mit hohem Chloridgehalt bei sehr kurzen Belichtungszeiten noch weiter zu erhöhen. In der Technik der silberchloridgestützten Farbpapierherstellung hat die Farbaufzeichnung von blau den höchsten Empfindlichkeitsbedarf. Historisch gesehen wurden für fotografische Anwendungen, die hohe fotografische Empfindlichkeiten voraussetzten, fotografische Elemente eingesetzt, die Silberiodbromidemulsionen enthielten, da diese Emulsionen das günstigste Verhältnis von Empfindlichkeit zu Körnigkeit aufweisen können. Auf der Suche nach der Verbesserung des Verhältnisses von Empfindlichkeit zu Körnigkeit von Emulsionen mit {100} tafelförmigen Körnern wurde von Brust und Mis in US-A-5,314,798 ein Fortschritt gegenüber dem Stand der Technik erzielt, indem diese Emulsionen mit {100} tafelförmigen Körnern und hohem Chloridgehalt bereitstellten, die in die Silberchlorid-Wirtskörner eingebrachte Iodbänder aufwiesen. Nach einem Aspekt betrifft diese Erfindung eine strahlungsempfindliche Emulsion mit einer Silberhalogenid-Kornpopulation, die, bezogen auf Silber, mindestens 50 Mol% Chlorid umfasst, worin mindestens 50% der projizierten Fläche der Kornpopulation von tafelförmigen Körnern gebildet werden, die (1) durch {100} Hauptflächen begrenzt sind, die ein Verhältnis an benachbarten Kanten von kleiner als 10 aufweisen, und (2) jede ein Seitenverhältnis von mindestens 2 aufweist, worin (3) jedes der tafelförmigen Körner einen Kern und ein Umgebungsband einschließt, das einen höheren Iodionengehalt aufweist. Sämtliche Emulsionen gemäß der genannten Erfindung wurden optimal durch die gängigen empirischen Techniken sensibilisiert, wobei der Gehalt an Sensibilisierungsfarbstoff Schwefel- und Goldsensibilisierern und die Haltezeit bei erhöhten Temperaturen (auch als Aufschlusszeit bezeichnet) variiert wurden. Empfindlichkeitsvorteile durch Verwendung von Iodidbändern wurden bei einer Belichtungszeit von 0,02 s deutlich.

[0011] Um die beste Wirksamkeit von Emulsionen mit hohem Chloridgehalt bei sehr kurzen Belichtungszeiten zu erzielen, wie diese von digitalen Druckvorrichtungen benötigt werden, wurden die chemischen Sensibilisierungsverfahren, wie in EP-A-617318 beschrieben, mit {100} tafelförmigen Körnern kombiniert, die Iodidbänder aufwiesen, wie in US-A-5,314,798, ohne dass weitere Empfindlichkeitsvorteile erzielbar waren.

[0012] Emulsionen mit tafelförmigen Körnern und hohem Chloridanteil sind zwar in vielen Aspekten gegenüber herkömmlichen Emulsionen mit kubischen Körnern überlegen, aber aufgrund der komplexen Ausfällungsbedingungen viel schwieriger herzustellen. Ein weiterer Weg zur Maximierung der Empfindlichkeit von Emulsionen mit hohem Chloridgehalt besteht darin, die Kristallgröße herkömmlicher Emulsionen mit kubischen Körnern zu vergrößern. Mit der Vergrößerung der Körner ist jedoch eine Verschlechterung des Reziprozitätsfehlers bei starker Energieeinwirkung zu beobachten, was diese Option erheblich einschränkt.

[0013] Kuno beschreibt in US-A-5,227,286 Chlorbromidemulsionen für Kurzzeitbelichtungen. Es wird eine vierfache Interaktion von Gelauftrag und Silberauftrag und starker Dotierung mit Chlorid und Iridium zur Verbesserung der Wirksamkeit dieses Systems unter Verwendung einer Xenonlampen-Blitzbelichtung bei einer kurzen Belichtungszeit (10^{-5} s) geltend gemacht. Für den chemischen Aufschluss der Emulsionen wurde eine chemische Sensibilisierung mit Schwefel plus Gold verwendet. Die in dem Patent beschriebenen Emulsionen

- enthalten ca. 0,05 Mol% Iodid (zum Ende der Ausfällung eingebracht), aber das Iodid ist in der beanspruchten Kombination kein Faktor.
- [0014] US-A-4,983,509 ist ein Beispiel von Kern-Mantel-Silberbromiodidkörnern, die für Kurzzeitbelichtungen verwendbar sind. Während gemischte Bromiodidemulsionen in Bezug auf Reziprozität und Wirkungsgrad vorteilhaft sind, weisen sie den Nachteil auf, dass sie für ökologisch gewünschte Rapid-Access-Prozesse ungeeignet sind.
- [0015] Angesichts der vorausgehenden Erörterung wird deutlich, dass Bedarf nach einem elektronischen Druckverfahren besteht, bei dem ein Aufzeichnungselement, das eine Silberhalogenidemulsion mit hohem Chloridgehalt umfasst, die pixelweise einer kurzzeitigen Belichtung mit hoher Energie ausgesetzt wird, nicht den zuvor besprochenen Nachteilen unterliegt, wie beispielsweise dem Reziprozitätsfehler.
- [0016] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein fotografisches Silberhalogenidelement bereitzustellen, das für Kurzzeitbelichtungen mit hoher Energie geeignet ist.
- [0017] Weiterhin liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, Emulsionen bereitzustellen, die zur Verwendung in fotografischen Elementen geeignet sind, die für digitale Kurzzeitbelichtungen vorgesehen sind.
- [0018] Diese und andere Aufgaben der Erfindung werden im Allgemeinen gelöst, indem ein fotografisches Element für die digitale Belichtung bereitgestellt wird, das mindestens eine Schicht umfasst, die eine Emulsion aus kubischen Silberiodchloridkörnern beinhaltet, wobei diese Körner mit einer Goldverbindung und mit weniger als 1 μ Mol Schwefel je Silbermol sensibilisiert sind.
- [0019] In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel umfasst die Goldverbindung 0,10 bis 100 mg Goldsulfid je Silbermol.
- [0020] Die Erfindung erzeugt ein kostengünstiges fotografisches Element, das durch eine Kurzzeitbelichtung mit hoher Energie belichtbar ist. Das Element ist zudem im Allgemeinen mithilfe von Entwicklungsverfahren verarbeitbar, die für kommerzielle Silberchloridpapiere verwendet werden.
- [0021] Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, dass das durch die erfindungsgemäße Technik hergestellte fotografische Papier für die digitale Belichtung im Allgemeinen nicht viel teurer als herkömmliche Silberchloridfarbpapiere für den Endverbraucher ist. Diese und weitere Aufgaben und Vorteile der Erfindung werden im Zuge der nachfolgenden Beschreibung deutlich.
- [0022] Das fotografisch nutzbare, gegenüber energiestarker Kurzzeitstrahlung empfindliche, erfindungsgemäße Element, besteht aus mindestens einer strahlungsempfindlichen Emulsion mit hohem Chloridgehalt, worin jedes Korn der Emulsion ein Band mit einem höheren Iodidgehalt einschließt.
- [0023] Ein Merkmal, das die erfindungsgemäßen Emulsionen mit hohem Chloridgehalt von konventionellen Emulsionen nach dem Stand der Technik mit hohem Chloridgehalt unterscheidet, ist das Vorhandensein eines Bandes mit höherem Gehalt an Iodidionen. Der Begriff "Band mit höherem Iodidgehalt" bezeichnet hier eine Situation, in der das Iodid absichtlich während der Kornbildung zugesetzt wird. Das Band mit höherem Iodidgehalt wird während der Ausfällung und nach der Keimbildung in die Körner eingebracht, und vorzugsweise während der Wachstumsphase der Ausfällung. Dadurch umgibt das Band mit höherem Iodidgehalt einen während der früheren Stufen der Ausfällung erzeugten Kernbereich des Korns.
- [0024] Die Einbringung des Iodidbands in die Kristalle wird vorzugsweise bis zur Bildung eines Kornkern verzögert, der mindestens 50% des gesamten, die Körner bildenden Silbers ausmacht. Vorzugsweise macht der Kern mindestens 85% des gesamten Silbers aus.
- [0025] Konkret ist vorgesehen, die Bildung des Bandes mit höherem Iodidgehalt bis zum Ende des Ausfällungsvorgangs zu verzögern, so dass das Band den Außenteil der Körner bildet oder zu diesem benachbart angeordnet ist. Wenn das Band mit höherem Iodidgehalt vor Abschluss der Ausfällung gebildet wird, liegt das Band notwendigerweise innerhalb der Kornstruktur; das Band ist dann selbst von einem Mantel umgeben. Obwohl die Beschreibung im Allgemeinen auf die Kornstruktur beschränkt ist, die ein Band mit hohem Iodidgehalt umfasst, sei es mit oder ohne umgebenden Mantel, sei darauf hingewiesen, dass grundsätzlich nichts dagegen spricht, Körner mit mehreren Bändern zu erzeugen, die durch Zwischenmäntel voneinander getrennt sind.
- [0026] Wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt, liegt der Vorteil des Bandes mit höherem Iodidgehalt nicht nur in einer Erhöhung des Iodidgehalts, sondern auch in der Ungleichmäßigkeit der Iodidverteilung innerhalb der Kornstruktur. Die Ungleichmäßigkeit der Iodidverteilung ist durch die Menge an Iodid steuerbar, die bei der Erzeugung des Bandes eingebracht wird, und ist durch den Anteil der gesamten, durch das Band gebildeten Kornstruktur begrenzt.
- [0027] In der bevorzugten Form der Erfindung macht das Iodidband bis zu 5% des die Körner mit hohem Chloridgehalt bildenden Silbers aus. Optimal ist ein Anteil des Iodidbandes von 2% der gesamten Silbermenge, die das Korn bildet. Das Iodidband kann allerdings einen höheren Anteil (z. B. bis zu 30%) des Silbers ausmachen, das das Korn mit hohem Chloridgehalt bildet. Für Rapid-Access-Prozesse, wie sie in der Technik für Emulsionen mit hohem Chloridgehalt zum Einsatz kommen, enthält das Iodidband vorzugsweise weniger als 1% des das Korn bildenden Silbers und vorzugsweise 0,5% oder weniger des das Korn bildenden Silbers.
- [0028] Zwar wird in den folgenden Beispielen gezeigt, dass die Bänder mit höherem Iodidgehalt zu einer drastischen Verbesserung des Reziprozitätsfehlers der erfindungsgemäßen Emulsionen bei hoher Energie im Ver-

gleich zu Emulsionen mit hohem Chloridgehalt und gleichmäßigerer Iodidverteilung führen, aber der Mechanismus, durch den diese Verbesserung der Reziprozität erzielt wird, ist nicht mit Bestimmtheit bekannt. Es ist höchstwahrscheinlich, dass das Iodid in das durch das Silberchlorid gebildete kubische Kristallgitter eingebracht wird. Das Silberchloridgitter ist durch die Anwesenheit von Iodidionen zumindest belastet, da die Iodidionen viel größer als die von ihnen ersetzten Chloridionen sind. Es besteht daher die unbestätigte Möglichkeit, dass sich die Kristallgitterdefekte bis zur Kornoberfläche fortsetzen und somit unterschiedliche Trägermaterialien für nachfolgende chemische Sensibilisierungsreaktionen bereitstellen. Als Folge komplexer Reaktionen, die auf der Kristalloberfläche stattfinden, erzeugen bestimmte chemische Sensibilisierer (z. B. Goldsulfid) ggf. zufällig optimale Oberflächen mit verbesserten Gesamteigenschaften (z. B. kleinerem Reziprozitätsfehler).

[0029] Obwohl die Struktur oder Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Emulsion nicht durch eine bestimmte Theorie erklärt werden soll, führen diese Überlegungen zu bestimmten Annahmen. Während der Bandbildung werden die Iodidionen vorzugsweise in einer Weise in die Körner eingebracht, die die Möglichkeit von Kristallgitterfehlern oder -belastungen erhöht. Das während der Bandbildung eingebrachte Iodid wird daher vorzugsweise abrupt und mit der maximal erzielbaren Einbringrate eingebracht. Dies wird üblicherweise als Iodidausschüttung bezeichnet. Das Iodid wird vorzugsweise als ein lösliches Salz eingebracht (z. B. Alkali, Erdalkali oder Ammoniumiodid), und zwar mit oder ohne gleichzeitige Einbringung von Silberionensalzen. Die Einbringung einer Lippmanschen Emulsion mit hohem Iodidanteil während der Bandbildung ist eine anerkannte alternative Technik zur Doppelstrahleinbringung von Silber- und Halogenidionen; dieser Ansatz ist zwar vorgesehen, wird aber nicht bevorzugt.

[0030] Die Erfindung ist mit jeder bekannten Technik zur Emulsionsherstellung praktikierbar. Derartige Techniken schließen die normalerweise benutzten Techniken ein, wie beispielsweise die Einstrahl- oder Doppelstrahlausfällung, oder sie können die Erzeugung einer Silberhalogenidemulsion durch Keimbildung von Silberhalogenidkörnern in einem separaten Mischer oder ersten Behälter und späterem Wachstum in einem zweiten Behälter umfassen. Diese Techniken werden in den Patenten beschrieben, die in der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Dezember 1989, 308119, Abschnitt I-IV, Seite 993-1000, besprochen werden. Insbesondere Emulsionen aus tafelförmigen Körnern mit hohem Chloridgehalt und {100} Kristallflächen können ausgefällt werden, wie in 5,320,983 beschrieben.

[0031] Das in dem Reaktionsgefäß vor dem Keimungsschritt enthaltene Dispergiermittel setzt sich aus Wasser, den gelösten Chloridionen und einem Peptisiermittel zusammen. Das Dispergiermittel kann einen pH-Wert aufweisen, der in einen geeigneten, konventionellen Bereich für die Silberhalogenidausfällung fällt, und beträgt üblicherweise zwischen 2 und 8. Der pH-Wert des Dispergiermittels liegt vorzugsweise, aber nicht notwendigerweise, auf der sauren Seite der Neutralität (d. h. $< 7,0$). Um Schleierbildung zu minimieren, liegt ein bevorzugter pH-Bereich für die Ausfällung zwischen 2,0 und 5,0. Mineralsäuren, wie Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, sowie Laugen, wie Alkalihydroxide, sind zur Einstellung des pH-Werts des Dispergiermittels verwendbar. pH-Puffer sind ebenfalls verwendbar.

[0032] Das Peptisiermittel kann jedes geeignete, konventionelle Mittel sein, dass in der Ausfällung fotografischer Silberhalogenidemulsionen geeignet ist. Eine Übersicht geeigneter Peptisiermittel findet sich in der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Band 308, Dezember 1989, Artikel 308119, Abschnitt IX. Research Disclosure ist eine Publikation von Kenneth Mason Publications, Ltd., Dudley House, 12 North Street, Emsworth, Hampshire PO10 7DD, England. Zwar sind auch synthetische, polymere Peptisiermittel der von Maskasky in US-A-4,400,463 beschriebenen Art verwendbar, aber bevorzugt werden Gelatine-Peptisiermittel (z. B. Gelatine und Gelatinederivate). Die in der Fotografie hergestellten und verwendeten Gelatine-Peptisiermittel enthalten üblicherweise ausreichende Konzentrationen von Calciumionen, obwohl die Verwendung deionisierter Gelatine-Peptisiermittel in der Technik bekannt ist. Im letztgenannten Fall wird die Entnahme von Calciumionen vorzugsweise durch Zugabe zwei- oder dreiwertiger Metallionen kompensiert, wie Erdalkali- oder Erdmetallionen, vorzugsweise Magnesium, Calcium, Barium oder Aluminiumionen. Besonders bevorzugte Peptisiermittel sind Gelatine-Peptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt (z. B. mit weniger als 30 μMol Methionin je Gramm Peptisiermittel), am besten weniger als 12 μMol Methionin je Gramm Peptisiermittel. Diese Peptisiermittel und deren Zubereitung werden von Maskasky in US-A-4,713,323 und von King et al in US-A-4,942,120 beschrieben. Es ist in der Technik üblich, Gelatine, Gelatinederivate und andere Bindemittel und Bindemittelfüllstoffe zu verwenden, um Emulsionen herzustellen, die nach der Ausfällung zur Beschichtung vorgesehen sind. Beliebige, natürlich vorkommende Mengen von Methionin können in Gelatine und Gelatinederivaten vorhanden sein, die nach Abschluss der Ausfällung zugegeben werden; allerdings werden geringe Mengen von Methionin (wie in oxidierten Gelatinen) bevorzugt.

[0033] Die Keimbildung kann bei jeder geeigneten, herkömmlichen Temperatur für die Ausfällung von Silberhalogenidemulsionen erfolgen. Temperaturen in Nähe der Raumtemperatur, z. B. 30°C, bis ca. 90°C sind vorgesehen, wobei Temperaturen für die Keimbildung im Bereich von 35 bis 70°C bevorzugt werden.

[0034] Fotografische Emulsionen werden vorzugsweise mit einer geometrisch möglichst gleichmäßigen Kornpopulation hergestellt, da dies die optimale Sensibilisierung eines höheren Prozentsatzes der Kornpopulation ermöglicht sowie deren optimale Zubereitung für die fotografische Verwendung. Zudem ist es normaler-

weise einfacher, relativ monodisperse Emulsionen zu mischen, um sensitometrische Sollprofile zu erhalten, als eine einzelne, polydisperse Emulsion auszufällen, die einem Sollprofil entspricht.

[0035] Falls gewünscht, lässt sich die Reifung durch Anwesenheit eines Reifungsmittels in der Emulsion während der Ausfällung veranlassen. Ein konventioneller, einfacher Ansatz zur Beschleunigung der Reifung besteht in der Erhöhung der Halogenidionenkonzentration in dem Dispergiermittel. Dies erzeugt Silberionenkomplexe mit einer Vielzahl von Halogenid-ionen, die die Reifung beschleunigen. Bei Verwendung dieses Ansatzes wird vorzugsweise die Chloridionenkonzentration in dem Dispergiermittel erhöht. Vorzugsweise wird der pCl-Wert des Dispergiermittels auf einen Bereich abgesenkt, in dem eine erhöhte Silberchloridlöslichkeit zu beobachten ist. Alternativ hierzu lässt sich die Reifung durch Verwendung konventioneller Reifungsmittel bewirken. Bevorzugte Reifungsmittel sind schwefelhaltige Reifungsmittel, wie Thioether und Thiocyanate. Typische Thiocyanatreifungsmittel werden von Nietz et al in US-A-2,222,264, von Lowe et al in US-A-2,448,534 und von Illingsworth in US-A-3,320,069 beschrieben. Typische Thioetherreifungsmittel werden von McBride in US-A-3,271,157, von Jones in US-A-3,574,628 und von Rosencrantz et al in US-A-3,737,313 beschrieben. In jüngster Zeit wurden Kronenthioether zur Verwendung als Reifungsmittel empfohlen. Reifungsmittel, die einen primären oder sekundären Aminrest enthalten, wie Imidazol, Glycin oder ein substituiertes Derivat, sind ebenfalls geeignet.

[0036] Während des Wachstumsschritts werden vorzugsweise sowohl Silber- als auch Halogenidsalze in das Dispergiermittel eingebracht. Mit anderen Worten ist eine Doppelstrahlausfällung vorgesehen, wobei Iodidsalz, wenn überhaupt, mit dem übrigen Halogenidsalz oder durch eine unabhängige Düse eingebracht wird. Die Rate, mit der Silber- und Halogenidsalze eingebracht werden, wird derart gesteuert, dass eine erneute Keimbildung vermieden wird, d. h. die Bildung einer neuen Kornpopulation. Eine zusätzliche Steuerung der Zugaberate zur Vermeidung einer erneuten Keimbildung ist in der Technik allgemein bekannt, wie von Wilgus in der deutschen OLS Nr. 2,107,118, von Irie in US-A-3,650,757, von Kurz in US-A-3,672,900, von Saito in US-A-4,242,445, von Teitschied et al in der europäischen Patentanmeldung 80102242 und von Wey in "Growth Mechanism of AgBr Crystals in Gelatin Solution" (Wachstumsmechanismen von AgBr-Kristallen in Gelatinelösung), Photographic Science and Engineering, Band 21, Nr. 1, Jan./Feb. 1977, Seite 14 und folgende beschrieben.

[0037] In der einfachsten Form der Kornherstellung erfolgen die Keimbildungs- und Wachstumsschritte der Kornausfällung in demselben Reaktionsgefäß. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Kornausfällung auch unterbrochen werden kann, insbesondere nach Abschluss der Keimbildung. Das hier beschriebene einzelne Reaktionsgefäß kann durch zwei getrennte Reaktionsgefäße ersetzt werden. Die Keimbildungsphase der Kornherstellung lässt sich in einem vorgelagerten Reaktionsgefäß (das hier als Keimbildungsreaktionsgefäß bezeichnet wird) durchführen, und die dispergierten Kornkeime können an ein nachgelagertes Reaktionsgefäß übergeben werden, in dem die Wachstumsphase der Kornausfällung erfolgt (das hier als Wachstumsreaktionsgefäß bezeichnet wird). In einer Anordnung dieser Art ist ein Keimungsgefäß verwendbar, um Reaktionsteilnehmer aufzunehmen und dem Wachstumsreaktionsgefäß vorgelagert zu mischen, wie von Posse et al in US-A-3,790,386, von Forster et al in US-A-3,897,935, von Finnicum et al in US-A-4,147,551 und von Verhille et al in US-A-4,171,224 beschrieben. In diesen Anordnungen werden die Inhalte des Wachstumsreaktionsgefäßes zum Keimungsreaktionsgefäß zurückgeführt.

[0038] Es ist vorgesehen, die verschiedenen, für die Steuerung der Kornbildung und des Kornwachstums wichtigen Parameter, wie pH, pAg, Reifung, Temperatur und Verweilzeit, in den getrennten Keimungs- und Wachstumsreaktionsgefäßen unabhängig steuern zu können. Um eine Kornkeimung völlig unabhängig von dem Kornwachstum in dem Wachstumsreaktionsgefäß zu ermöglichen, das dem Keimungsreaktionsgefäß nachgelagert ist, darf kein Teil der Inhalte aus dem Wachstumsreaktionsgefäß in das Keimungsreaktionsgefäß zurückgeführt werden. Bevorzugte Anordnungen, die die Kornkeimung von den Inhalten des Wachstumsreaktionsgefäßes trennen, werden von Mignot in US-A-4,334,012 beschrieben (das auch das Merkmal der Ultrafiltration während des Kornwachstums beschreibt), von Urabe in US-A-4,879,208 sowie in den europäischen Patentanmeldungen 326,852, 326,853, 355,535 und 370,116, von Ichizo in der europäischen Patentanmeldung 0 368 275, von Urabe et al in der europäischen Patentanmeldung 0 374 954 und von Onishi et al in der japanischen Patentanmeldung (Kokai) 172,817-A (1990).

[0039] Die in den Aufzeichnungselementen verwendeten Emulsionen sind Silberiodchloridemulsionen. In den Körnern können Konzentrationen von bis zu 10^{-2} Mol je Silbermol und typischerweise weniger als 10^{-4} Mol je Silbermol vorhanden sein. Metallverbindungen, wie Kupfer, Thallium, Blei, Quecksilber, Bismuth, Zink, Cadmium, Rhenium und Metalle der Gruppe VIII (z. B. Eisen, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin) können während der Kornausfällung vorhanden sein, vorzugsweise während der Wachstumsphase der Ausfällung. Die Modifikationen der fotografischen Eigenschaften betreffen den Gehalt und die Lage der Dotierung innerhalb der Körner. Wenn die Metalle Teil eines Koordinationskomplexes bilden, wie einen Hexakoordinationskomplex oder einen Tetrakoordinationskomplex, können die Liganden auch in den Körnern beinhaltet sein, und die Liganden können die fotografischen Eigenschaften weiter beeinflussen. Koordinationsliganden, wie Halo-, Aquo-, Cyanocyanat, Thiocyanat, Nitrosyl, Thionitrosyl, Oxo und Carbonylliganden, sind vorgese-

hen und können zur Modifikation der fotografischen Eigenschaften herangezogen werden.

[0040] Die erfindungsgemäßen Emulsionen mit hohem Chloridgehalt werden mit Schwefel und Gold bei pAg-Werten von 5 bis 10 sensibilisiert, bei pH-Werten von 5 bis 8 und bei Temperaturen von 30 bis 80°C, wie in der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Band 120, April 1974, Artikel 12008, beschrieben, in der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Band 134, Juni 1975, Artikel 13452, von Sheppard et al in US-A-1,623,499, von Matthies et al in US-A-1,673,522, von Waller et al in US-A-2,399,083, von Damschroder et al in US-A-2,642,361, von McVeigh in US-A-3,297,447, von Dunn in US-A-3,297,446, von McBride in U.K. Patent 1,315,755, von Berry et al in US-A-3,772,031, von Gilman et al in US-A-3,761,267, von Ohi et al in US-A-3,857,711, von Klinger et al in US-A-3,565,633, von Oftedahl in US-A-3,901,714 und in 3,904,415 sowie von Simons in U.K. Patent 1,396,696 und von Deaton in US-A-5,049,485; die Menge des Schwefelsensibilisierers lässt sich einwandfrei nach derartigen Bedingungen, wie Korngröße, chemischer Sensibilisierungstemperatur, pAg- und pH-Wert wählen; die chemische Sensibilisierung ist wahlweise in Anwesenheit von Thiocyanatderivaten durchführbar, wie von Damschroder in US-A-2,642,361 beschrieben, in Anwesenheit von Thioetherverbindungen, wie von Lowe et al in US-A-2,521,926, von Williams et al in US-A-3,021,215 und von Bigelow in US-A- 4,054,457 beschrieben sowie in Anwesenheit von Azaindenen, Azapyridazinen und Azapyrimidinen, wie von Dostes in US-A-3,411,914, von Kuwabara et al in US-A-3,554,757, von Oguchi et al in US-A-3,565,631 und von Oftedahl in US-A-3,901,714 beschrieben. Schwefel- plus Goldsensibilisierung einer Emulsion mit hohem Chloridgehalt ist zudem Gegenstand von Mucke et al in US-A-4,906,558. Für die erfindungsgemäße Emulsion werden Finisher mit hohem Goldgehalt verwenden, insbesondere wenn die Quelle des Goldsensibilisierers eine kolloidale Dispersion von Goldsulfid ist. Andere Quellen für Gold können beliebige geeignete Quelle sein, wie in der Technik bekannt und beispielsweise von Deaton in US-A-5,049,485 beschrieben. Unter der bevorzugten Goldsensibilisierung ist zu verstehen, dass die Menge des Schwefelsensibilisierers kleiner als 1 µMol je Silbermol sein sollte und vorzugsweise kleiner als 0,5 µMol je Silbermol der sensibilisierten Emulsion, während die Goldverbindung 0,10 bis 100 mg Goldsulfid je Silbermol beinhaltet. Die optimale Menge an Schwefel liegt zwischen 0,5 und 0,05 µMol je Silbermol der sensibilisierten Emulsion.

[0041] Die chemische Sensibilisierung kann in Anwesenheit von Spektralsensibilisierungsfarbstoffen stattfinden, wie von Philippaerts et al in US-A-3,628,960, von Kofron et al in US-A-4,439,520, von Dickerson in US-A-4,520,098, von Maskasky in US-A-4,435,501, von Ihama et al in US-A-4,693,965 und von Ogawa in US-A-4,791,053 beschrieben. Die chemische Sensibilisierung lässt sich auf bestimmte Stellen oder kristallografische Flächen des Silberhalogenidkorns richten, wie von Haugh et al in der britischen Patentanmeldung 2,038,792A und von Mifune et al in der europäischen Patentanmeldung EP 302,528 beschrieben. Die Sensibilitätsmittelpunkte, die aus der chemischen Sensibilisierung resultieren, können teilweise oder vollständig durch die Ausfällung zusätzlicher Schichten von Silberhalogenid eingeschlossen werden, und zwar durch Einbringung über Zwillingsdüsen oder pAg-Zyklisierung mit wechselweiser Zugabe von Silber- und Halogenidsalzen, wie von Morgan in US-A-3,917,485, von Becker in US-A-3,966,476 und in der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Band 181, Mai 1979, Artikel 18155, beschrieben. Wie von Morgan in US-A-3,917,485 beschrieben, können die chemischen Sensibilisierer vor oder während der zusätzlichen Silberhalogenidbildung zugegeben werden. Die chemische Sensibilisierung kann während oder nach der Halogenidumwandlung erfolgen, wie von Hasebe et al in der europäischen Patentanmeldung EP 273,404 beschrieben. In vielen Fällen kann die Epitaxialablagerung an ausgewählten Stellen tafelförmiger Körner (z. B. Ecken oder Kanten) entweder verwendet werden, um die chemische Sensibilisierung zu lenken, oder um die Funktionen selbst durchzuführen, die normalerweise von der chemischen Sensibilisierung durchgeführt werden.

[0042] Die in der Erfindung verwendeten Emulsionen sind mit Farbstoffen aus verschiedenen Klassen spektral sensibilisierbar, einschließlich der Polymethinfarbstoffklasse, die Cyanine, Merocyanine, komplexe Cyanine und Merocyanine umfasst (nämlich Tri-, Tetra- und Polynuklearcyanine und Merocyanine), Styryle, Merostyryle, Streptocyanine, Hemicyanine, Arylidene, allopolare Cyanine und Enamincyanine.

[0043] Die spektral sensibilisierenden Cyaninfarbstoffe umfassen, verbunden durch eine Methinverbindung, zwei basische heterozyklische Kerne, wie diejenigen, die aus Chinolin, Pyridin, Isochinolin, 3H-Indolin, Benzindolium, Oxazolium, Thiazolin, Selenazolin, Imidazolin, Benzoxazolin, Benzothiazolin, Benzoselenazolin, Benzotellurazolin, Benzimidazolin, Naphthoxazolin, Naphthothiazolin, Naphthoselenazolin, Naphtotellurazolin, Thiazolin, Dihydronaphthothiazolin, Pyrylium und Imidazopyrazin-Quartärsalzen abgeleitet sind.

[0044] Die spektral sensibilisierenden Merocyaninfarbstoffe umfassen, verbunden über eine Methinverbindung, einen basischen, heterozyklischen Kern des Cyaninfarbstoffs und einen sauren Kern, so wie dieser abgeleitet werden kann von Barbitursäure, 2-Thiobarbitursäure, Rhodanin, Hydantoin, 2-Thiohydantoin, 4-Thiohydantoin, 2-Pyrazolin-5-on, 2-Isoxazolin-5-on, Indan-1,3-dion, CycloHexan-1,3-dion, 1,3-Dioxan-4,6-dion, Pyrazolin-3,5-dion, Pentan-2,4-dion, Alkylsulfonylacetonitril, Benzoylacetonitril, Malononitril, Malonamid, Isoquinolin-4-on, Chroman-2,4-dion, 5H-Furan-2-on, 5H-3-Pyrrolin-2-on, 1,1,3-Tricyanopropen und Telluracyclohexanedion.

[0045] Es ist ein spektral sensibilisierender Farbstoff oder es sind mehrere spektral sensibilisierende Farbstoffe verwendbar. In der Technik sind Farbstoffe mit Sensibilisierungsmaxima bei Wellenlängen im sichtbaren

und infraroten Spektrum und mit einer großen Vielfalt an spektralen Sensibilisierungskurvenformen bekannt. Die Wahl und die relativen Anteile der Farbstoffe hängen von dem Bereich des Spektrums ab, für das eine Sensibilisierung erwünscht ist, sowie von der Form der erwünschten spektralen Sensibilisierungskurve. Ein Beispiel eines Materials, das im Infrarotbereich empfindlich ist, wird von Simpson et al in US-A-4,619,892 genannt, worin ein Material beschrieben wird, das blaugrüne, purpurrote und gelbe Farbstoffe als eine Funktion der Belichtung in drei Bereichen des Infrarotspektrums erzeugt (bisweilen auch als "Falschsensibilisierung" bezeichnet). Farbstoffe mit sich überlagernden Spektralempfindlichkeitskurven erzeugen oft in Kombination eine Kurve, in der die Empfindlichkeit bei jeder Wellenlänge in dem Überlagerungsbereich ungefähr gleich der Summe der Empfindlichkeiten der einzelnen Farbstoffe ist. Es ist somit möglich, Kombinationen von Farbstoffen mit verschiedenen Maxima zu verwenden, um eine spektrale Empfindlichkeitskurve mit einem Maximalwert zu erzielen, der zwischen den Sensibilisierungsmaxima der einzelnen Farbstoffe liegt.

[0046] Es sind Kombinationen von spektral sensibilisierenden Farbstoffen verwendbar, die zu einer Supersensibilisierung führen, d. h. die spektrale Sensibilisierung ist in einem spektralen Bereich größer als die aus einer beliebigen Konzentration eines der Farbstoffe alleine oder die, die sich aus dem additiven Effekt der Farbstoffe ergeben würde. Die Supersensibilisierung lässt sich mit ausgewählten Kombinationen von spektral sensibilisierenden Farbstoffen und anderen Zusätzen erreichen, wie Stabilisatoren und Antischleiermitteln, Entwicklungsbeschleunigern oder Inhibitoren, Beschichtungshilfen, Aufhellern und Antistatikmitteln. Die für Supersensibilisierung verantwortlichen Mechanismen und Verbindungen werden von Gilman in *Photographic Science and Engineering*, Band 18, 1974, Seite 418–430, besprochen.

[0047] Die Spektralsensibilisierungsfarbstoffe können die Emulsionen auch auf andere Weise beeinflussen. Beispielsweise können Spektralsensibilisierungsfarbstoffe die fotografische Empfindlichkeit innerhalb des Spektralbereichs der inhärenten Sensibilisierung erhöhen. Spektralsensibilisierungsfarbstoffe können zudem als Antischleiermittel oder Stabilisatoren, als Entwicklungsbeschleuniger oder als Inhibitoren, als Reduktions- oder Keimungsmittel und als Halogenakzeptoren oder Elektronenakzeptoren dienen, wie von Brooker et al in US-A-2,131,038, von Illingsworth et al in US-A-3,501,310, von Webster et al in US-A-3,630,749, von Spence et al in US-A-3,718,470 und von Shiba et al in US-A-3,930,860 beschrieben.

[0048] Zu den für die Sensibilisierung der hierin beschriebenen Emulsionen geeigneten Spektralsensibilisierungsfarbstoffen zählen die in der britischen Patentanmeldung 742,112, von Brooker in US-A-1,846,300, '301, '302, '303, '304, 2,078,233 und 2,089,729, von Brooker et al in US-A-2,165,338, 2,213,238, 2,493,747, '748, 2,526,632, 2,739,964 (Abänderungspatent 24,292), 2,778,823, 2,917,516, 3,352,857, 3,411,916 und 3,431,111, von Sprague in US-A-2,503,776, von Nys et al in US-A-3,282,933, von Riester in US-A-3,660,102, von Kampfner et al in US-A-3,660,103, von Taber et al in US-A-3,335,010, 3,352,680 und 3,384,486, von Lincoln et al in US-A-3,397,981, von Fumia et al in US-A-3,482,978 und 3,623,881, von Spence et al in US-A-3,718,470 und von Mee in US-A-4,025,349 beschrieben. Von besonderer Bedeutung sind amid-, pyrrol- und furansubstituierte Sensibilisierungsfarbstoffe, die eine reduzierte Farbstoffverfärbung und kurze Blausensibilisierungsfarbstoffe für Farbpapieranwendungen zulassen, wie in der Forschungsveröffentlichung *Research Disclosure*, Band 362, 1994, Artikel 36216, Seite 291, beschrieben. Beispiele für geeignete, supersensibilisierende Farbstoffkombinationen, für nicht lichtabsorbierende Zusätze, die als Supersensibilisierer dienen, oder für geeignete Farbstoffkombinationen werden von McFall et al in US-A-2,933,390, von Jones et al in US-A-2,937,089, von Motter in US-A-3,506,443 und von Schwan et al in US-A-3,672,898 beschrieben.

[0049] Gewisse Mengen der Spektralsensibilisierungsfarbstoffe verbleiben nach der Verarbeitung möglicherweise in den Emulsionsschichten und bewirken die so genannte Farbstoffverfärbung oder -verunreinigung. Farbstoffe mit geringer Verunreinigung werden beschrieben in der Forschungsveröffentlichung *Research Disclosure*, Band 362, 1994, Artikel 36216, Seite 291.

[0050] Spektralsensibilisierungsfarbstoffe können in jeder Phase der Emulsionszubereitung zugesetzt werden. Sie können zu Beginn oder während der Ausfällung zugesetzt werden, wie von Wall in *Photographic Emulsions*, American Photographic Publishing Co., Boston, 1929, Seite 65, von Hill in US-A-2,735,766, von Philippaerts et al in US-A-3,628,960, von Locker in US-A-4,183,756, von Locker et al in US-A-4,225,666 und in der Forschungsveröffentlichung *Research Disclosure*, Band 181, Mai 1979, Artikel 18155 sowie von Tani et al in der europäischen Patentanmeldung EP 301,508 beschrieben. Sie können vor oder während der chemischen Sensibilisierung zugesetzt werden, wie von Kofron et al in US-A-4,439,520, von Dickerson in US-A-4,520,098, von Maskasky in US-A-4,435,501 und von Philippaerts et al in US-A-3,628,960 beschrieben. Sie können vor oder während der Emulsionswässerung zugesetzt werden, wie von Asami et al in der europäischen Patentanmeldung EP 287,100 und von Metoki in der europäischen Patentanmeldung EP 291,399 beschrieben. Die Farbstoffe können direkt vor dem Beschichten eingemischt werden, wie von Collins et al in US-A-2,912,343 beschrieben. Um die Zusammenballung und Absorption der Spektralsensibilisierungsfarbstoffe zu fördern, können kleine Iodidmengen von den Emulsionskörnern absorbiert werden, wie von Dickerson in US-A-4,520,098 beschrieben. Die Nachverarbeitung von Farbstoffverfärbungen lässt sich durch Auftragen feiner Körner mit hohem Iodidgehalt auf die farbstoffhaltige Emulsionsschicht reduzieren, wie von Dickerson in US-A-4,520,098 beschrieben.

[0051] Je nach ihrer Löslichkeit können die Spektralsensibilisierungsfarbstoffe der Emulsion als Lösung in Wasser oder in Lösungsmitteln, wie Methanol, Ethanol, Aceton oder Pyridin, gelöst in Surfactantlösungen, wie von Sakai et al in US-A-3,822,135 beschrieben, oder als Dispersionen zugesetzt werden, wie von Owens et al in US-A-3,469,987 und der japanischen Patentanmeldung (Kokai) 24185/71 beschrieben. Die Farbstoffe können wahlweise an bestimmten kristallografischen Flächen des Emulsionskorns absorbiert werden, um die chemischen Sensibilisierungszentren auf andere Flächen zu beschränken, wie von Mifune et al in der europäischen Patentanmeldung 302,528 beschrieben. Die Spektralsensibilisierungsfarbstoffe sind in Verbindung mit gering absorbierten Lumineszenzfarbstoffen verwendbar, wie von Miyasaka et al in den europäischen Patentanmeldungen 270,079, 270,082 und 278,510 beschrieben.

[0052] Nach der Sensibilisierung können die Emulsionen mit einem geeigneten Kuppler (zwei- oder vieräquivalent) und/oder Kupplerdispergiermitteln kombiniert werden, um das gewünschte fotografische Farbfilm- oder Printmaterial herzustellen, oder sie sind in fotografischen Schwarzweißfilmen und Printmaterialien verwendbar. Erfindungsgemäß verwendbare Kuppler werden in der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Band 176, 1978, Abschnitt 17643, VIII, Research Disclosure 308119 Abschnitt VII und insbesondere in Research Disclosure, Band 370, 1995, Artikel 37038 beschrieben.

[0053] Ein Schutz gegen Instabilität, die die Minimaldichte in negativen Emulsionsbeschichtungen (d. h. durch Schleierbildung) erhöht, kann durch Einbringen von Stabilisatoren, Antischleiermitteln, Knickschutzmitteln, Latentbildstabilisatoren und ähnlichen Zusätzen in der Emulsion und in den angrenzenden Schichten vor dem Beschichtungsvorgang erfolgen. Die meisten in der vorliegenden Erfindung und in den Emulsionen wirksamen Antischleiermittel sind auch in Entwicklern verwendbar und können unter einigen allgemeinen Stichwörtern klassifiziert werden, wie von C. E. K. Mees in The Theory of the Photographic Process, 2. Auflage, Macmillan, 1954, Seite 677–680, beschrieben.

[0054] Um eine Instabilität in den Emulsionsbeschichtungen zu vermeiden, sind Stabilisatoren und Antischleiermittel verwendbar, wie Halogenidionen (z. B. Bromidsalze), Chlorpalladate und Chlorpalladite, wie von Trivelli et al in US-A-2,566,263 beschrieben, wasserlösliche anorganische Salze von Magnesium, Calcium, Cadmium, Kobalt, Mangan und Zink, wie von Jones in US-A-2,839,405 und von Sidebotham in US-A-3,488,709 beschrieben, Quecksilbersalze, wie von Allen et al in US-A-2,728,663 beschrieben, Selenole und Diselenide, wie von Brown et al im britischen Patent 1,336,570 und von Pollet et al im britischen Patent 1,282,303 beschrieben, quaternäre Ammoniumsalze der von Allen et al in US-A-2,694,716, von Brooker et al in US-A-2,131,038, von Graham US-A-3,342,596 und von Arai et al in US-A-3,954,478 beschriebenen Art, Azomethin-Desensibilisierungsfarbstoffe, wie von Thiers et al in US-A-3,630,744 beschrieben, Isothioharnstoffderivate, wie von Herz et al in US-A-3,220,839 und von Knott et al in US-A-2,514,650 beschrieben, Thiazolidine, wie von Scavron in US-A-3,565,625 beschrieben, Peptidderivate, wie von Maffet in US-A-3,274,002 beschrieben, Pyrimidine und 3-Pyrazolidone, wie von Welsh in US-A-3,161,515 und von Hood et al in US-A-2,751,297 beschrieben, Azotriazole und Azotetrazole, wie von Baldassarri et al in US-A-3,925,086 beschrieben, Azaindene, insbesondere Tetraazaindene, wie von Heimbach in US-A-2,444,605, von Knott in US-A-2,933,388, von Williams in US-A-3,202,512, in der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Band 134, Juni 1975, Artikel 13452, und in Band 148, August 1976, Artikel 14851 und von Nepker et al im britischen Patent 1,338,567 beschrieben, Mercaptotetrazole, -triazole und -diazole, wie von Kendall et al in US-A-2,403,927, von Kennard et al in US-A-3,266,897, in der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Band 116, Dezember 1973, Artikel 11684, von Luckey et al in US-A-3,397,987 und von Salesin in US-A-3,708,303 beschrieben, Azoles, wie von Peterson et al in US-A-2,271,229 und in der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Artikel 11684 beschrieben, Purine, wie von Sheppard et al in US-A-2,319,090, von Birr et al in US-A-2,152,460, in der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Artikel 13452, und von Dostes et al im französischen Patent 2,296,204 beschrieben, Polymere von 1,3-Dihydroxy(und/oder 1,3-Carbamoxy)-2-Methylenepropan, wie von Saleck et al in US-A-3,926,635 und Tellurazole, Tellurazoline, Tellurazoliniumsalze und Tellurazoliumsalze, wie von Gunther et al in US-A-4,661,438 beschrieben, aromatische Oxatelluraziniumsalze, wie von Gunther in US-A-4,581,330 und von Przyklek-Elling et al in US-A-4,661,438 und 4,677,202 beschrieben. Emulsionen mit hohem Chloridgehalt können, insbesondere während der chemischen Sensibilisierung, durch die Anwesenheit von elementarem Schwefel stabilisiert werden, wie von Miyoshi et al in der europäischen Patentanmeldung EP 294,149 und von Tanaka et al in der europäischen Patentanmeldung EP 297,804 beschrieben, sowie von Thiosulfonaten, wie von Nishikawa et al in der europäischen Patentanmeldung EP 293,917 beschrieben. Darüber hinaus erhöht eine pH-Einstellung der Emulsion vor dem Beschichten deren Stabilität. Der übliche nutzbare pH-Bereich liegt zwischen 4 und 7, wie in der Technik bekannt ist.

[0055] In ihrer einfachsten Form verwenden die erfindungsgemäßen fotografischen Elemente eine einzelne Silberhalogenidschicht, die Emulsionen mit hohem Chloridgehalt und Iodidbändern auf einem Träger enthalten. Es sei darauf hingewiesen, dass mehr als eine Silberhalogenid-Emulsionsschicht verwendbar ist. Wenn mehr als eine Emulsionsschicht verwendet wird, z. B. zwei Emulsionsschichten, können alle diese Schichten Emulsionen mit hohem Chloridgehalt und Iodidbändern sein. Insbesondere ist die Verwendung einer oder mehrerer konventioneller Silberhalogenid-Emulsionsschichten, einschließlich Schichten aus Emulsionen mit

tafelförmigen Körnern, in Kombination mit einer oder mehreren Emulsionen mit hohem Chloridgehalt und Iodidbändern vorgesehen. Es ist zudem insbesondere vorgesehen, die erfindungsgemäßen Emulsionen mit hohem Chloridgehalt und Iodidbändern miteinander oder mit anderen konventionellen Emulsionen zu mischen, um bestimmte Anforderungen an die Emulsionsschicht zu erfüllen. Anstatt Emulsionen zu mischen, lässt sich dieselbe Wirkung normalerweise erzielen, indem man die zu mischenden Emulsionen in getrennten Schichten in einer Emulsionseinheit aufträgt. Das Auftragen separater Emulsionsschichten zur Erzielung eines bestimmten Belichtungsspielraums ist beispielsweise in der Technik bekannt. Weiterhin ist in der Technik bekannt, dass sich eine höhere fotografische Empfindlichkeit erzielen lässt, wenn empfindlichere und weniger empfindliche Halogenidemulsionen in separaten Schichten aufgetragen werden. Typischerweise wird die empfindlichere Emulsionsschicht in einer Emulsionseinheit so aufgetragen, dass sie der Belichtungsquelle näher als die weniger empfindliche Emulsionsschicht liegt. Durch Auftragen der empfindlicheren und weniger empfindlichen Emulsionen in umgekehrter Reihenfolge lässt sich der Kontrast ändern. Dieser Ansatz lässt sich auf drei oder mehr übereinander liegende Emulsionsschichten in einer Emulsionseinheit anwenden. Derartige Schichtenanordnungen sind insbesondere in der praktischen Verwertung der vorliegenden Erfindung vorgesehen.

[0056] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Aufzeichnungselemente können Aufheller enthalten (Abschnitt V), Antischleiermittel und Stabilisatoren (Abschnitt VI), Antioxidationsmittel und Bildfarbstoffstabilisatoren (Abschnitt VII I und J), Lichtabsorptions- und Lichtstrematerialien (Abschnitt VIII), Härter (Abschnitt X), Beschichtungshilfen (Abschnitt XI), Weichmacher und Schmiermittel (Abschnitt XII), Antistatikmittel (Abschnitt XIII), Mattiermittel (Abschnitt XVI) sowie Entwicklungsmodifikatoren (Abschnitt XXI), wie in der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Dezember 1989, Artikel 308119, beschrieben.

[0057] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Aufzeichnungselemente können auf verschiedenen Trägern aufgetragen werden, wie in Abschnitt XVII der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Dezember 1989, Artikel 308119, beschrieben.

[0058] Die in der Erfindung verwendeten Aufzeichnungselemente können pixelweise mit einer aktinischen Strahlung belichtet werden, wie nachfolgend detaillierter beschrieben wird, um ein Latentbild zu erzeugen, worauf diese zur Erzeugung eines sichtbaren Bildes verarbeitet werden, wie in Kapitel XVIII und XIX der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Dezember 1989, Artikel 308119, beschrieben. Die Verarbeitung zum Erzeugen eines sichtbaren Farbstoffbildes umfasst typischerweise das Inkontaktbringen des Aufzeichnungselements mit einem Farbentwicklungsmittel zur Reduzierung entwickelbaren Silberhalogenids und zum Oxidieren des Farbentwicklungsmittels. Oxidiertes Farbentwicklungsmittel reagiert wiederum mit dem Kuppler zur Erzeugung eines Farbstoffs. Bevorzugte Farbentwicklungsmittel sind p-Phenylendiamine. Besonders bevorzugt sind 4-Amin-3-Methyl-N,N-Diethylanilinhydrochlorid, 4-Amin-3-Methyl-N-Ethyl-N-(Methansulfonamid)ethylanilinsulfathydrat, 4-Amin-3-Methyl-N-Ethyl-N-Hydroxyethylanilinsulfat, 4-Amin-3-(Methansulfonamid)ethyl-N,N-Diethylanilinhydrochlorid und 4-Amin-N-Ethyl-N-(2-Methoxyethyl)-m-Toluidin-Di-p-Toluolsulfonsäure.

[0059] Mit negativ arbeitendem Silberhalogenid erzeugt der zuvor genannte Verarbeitungsschritt ein negatives Bild. Die beschriebenen Elemente können in dem Farbentwicklungsprozess Kodak Ektacolor RA-4 oder Kodak Flexicolor Farbprozess verarbeitet werden, wie beispielsweise beschrieben im British Journal of Photography Annual von 1988, Seite 196–198. Um ein Positivbild (oder ein Umkehrbild) zu erzeugen, kann dem Farbentwicklungsschritt die Entwicklung mit einem nicht chromogenen Entwicklungsmittel zur Entwicklung des belichteten Halogenids, jedoch nicht zur Ausbildung des Farbstoffes, vorausgehen, gefolgt von der gleichmäßigen Schleierbildung des Elements zum Erzeugen unbelichteten, entwickelbaren Silberhalogenids. Der Kodak E-6 Prozess ist ein typischer Umkehrprozess. Der Entwicklung folgen die konventionellen Schritte des Bleichens, Fixierens oder Bleich-Fixierens zur Entfernung von Silber oder Silberhalogenid und das Wässern und Trocknen.

[0060] Die beschriebenen Elemente können auch in Bebilderungssystemen mit Ionentrennung verarbeitet werden, bei denen die Sulfonamidnaphthol-Diffusionstransfertechnik zum Einsatz kommt. Ein derartiges fotografisches Produkt umfasst mindestens ein bildfarbstoff erzeugendes Element, das mindestens eine Schicht einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsion umfasst, der eine nicht diffundierbare, farbstoff erzeugende Substanz zugeordnet ist. Nach bildweiser Belichtung wird eine Beschichtung mit einer alkalischen Verarbeitungszusammensetzung in Anwesenheit eines Silberhalogenidentwicklungsmittels derart behandelt, dass für jedes farbstoff erzeugende Element ein Silberbild entwickelt wird. Eine bildweise Verteilung des oxidierten Entwicklers führt zur Oxidierung der Moleküle der bildfarbstoff erzeugenden Verbindung. In einem alkalischen Medium erfolgt dadurch eine Abspaltung, um einen diffundierbaren Bildfarbstoff freizusetzen. Ein bevorzugtes System dieser Art wird von Fleckenstein in US-Veröffentlichung B351,637 vom 28 Januar 1975 beschrieben. Weitere Patente sind: US-A-4,450,224 und 4,463,080 sowie die britischen Patente 2,026,710 und 2,038,041.

[0061] In einer ähnlichen Technologie wird ein fotografischer Silberhalogenidprozess mit LED-Belichtung und thermischer Entwicklung/Übertragung kombiniert, wodurch ein Hardcopysystem mit hoher Bildqualität entsteht, das mit digitaler Belichtungstechnik arbeitet. Einige der vielen Patente sind u. a.: US-A-4,904,573; 4,952,969; 4,732,846; 4,775,613; 4,439,513; 4,473,631; 4,603,103; 4,500,626 und 4,713,319 (Fujix Pictogra-

phy).

[0062] Die Aufzeichnungselemente, die die erfindungsgemäßen, strahlungsempfindlicher Schichten aus einer Emulsion mit hohem Chloridgehalt und Iodidbändern umfassen, können Pixel für Pixel mithilfe geeigneter energiestarker Strahlungsquellen bildweise belichtet werden, wie dies in elektronischen Druckverfahren üblich ist. Geeignete aktinische Formen der Energie umfassen die ultravioletten, sichtbaren und infraroten Bereiche des elektromagnetischen Spektrums sowie Elektronenstrahlung und werden mit einer oder mehreren LEDs oder Lasern erzeugt, beispielsweise Gas- oder Festkörperlaser. Die Belichtungen können monochromatisch, orthochromatisch oder panchromatisch sein. Wenn das Aufzeichnungselement beispielsweise ein mehrschichtiges, mehrfarbiges Element ist, kann die Belichtung über einen Laser oder von LEDs mit geeigneter Spektralstrahlung stammen, beispielsweise mit Rot-, Grün- oder Blauwellen, gegenüber denen dieses Element empfindlich ist. Es sind mehrfarbige Elemente verwendbar, die blaugrüne, purpurrote und gelbe Farbstoffe als Funktion der Belichtung in getrennten Teilen des elektromagnetischen Spektrums erzeugen, einschließlich mindestens von zwei Teilen aus dem Infrarotbereich, wie in dem zuvor erwähnten Patent US-A-4,619,892 beschrieben. Geeignete Belichtungen umfassen solche bis zu 2000 nm, vorzugsweise bis zu 1500 nm. Die Belichtungsquelle darf selbstverständlich Strahlung nur in einem Spektralbereich erzeugen, wenn das Aufzeichnungselement ein monochromes Element ist, das nur gegenüber diesem Bereich (der Farbe) des elektromagnetischen Spektrums empfindlich ist. Geeignete LEDs und kommerziell verfügbare Laserquellen werden in den Beispielen beschrieben. Die bildweise Belichtung bei Umgebungstemperaturen sowie höheren oder niedrigeren Temperaturen und/oder Drücken ist innerhalb des nutzbaren Ansprechbereichs des Aufzeichnungselements verwendbar, wie anhand konventioneller sensitometrischer Techniken ermittelt, wie von T. H. James, *The Theory of the Photographic Process*, 4. Auflage, Macmillan, 1977, Kapitel 4, 6, 17, 18 und 23, beschrieben.

[0063] Die Menge oder das Maß der energiestarken aktinischen Strahlung auf das Aufzeichnungsmedium durch die Belichtungsquelle beträgt im Allgemeinen mindestens 10^{-11} J/cm² (10^{-4} Erg/cm²) und liegt üblicherweise im Bereich von ca. 10^{-11} J/cm² bis 10^{-10} J/cm² (10^{-4} Erg/cm² bis 10^{-3} Erg/cm²) und häufig zwischen 10^{-10} J/cm² bis 10^{-9} J/cm² (10^{-3} Erg/cm² bis 10^2 Erg/cm²). Die pixelweise Belichtung des Aufzeichnungselements, wie in der Technik bekannt, hat nur für sehr kurze Zeit Beständigkeit. Die typischen maximalen Belichtungszeiten betragen bis zu 100 µs, häufig bis zu 10 µs und oft bis zu nur 0,5 µs. Wie in den folgenden Beispielen gezeigt, lassen sich sehr gute Ergebnisse mit einem Laserstrahl bei einer Belichtungszeit von nur 0,05 µs erzielen, wobei noch kürzere Belichtungszeiten von bis zu 0,01 µs vorgesehen sind. Die Pixeldichte ist einer breiten Schwankung unterworfen, wie einschlägigen Fachleuten bekannt ist. Je höher die Pixeldichte ist, um so schärfer können die Bilder sein, allerdings auf Kosten der Komplexität der Geräteausrüstung. Im Allgemeinen sind die in konventionellen elektronischen Druckverfahren der hier beschriebenen Art verwendeten Pixeldichten nicht höher als 10^7 Pixel/cm² und liegen üblicherweise im Bereich von ca. 10^4 bis 10^6 Pixel/cm². Eine Bewertung der Technologie des hochwertigen, elektronischen, farbigen Halbtondrucks mit fotografischem Silberhalogenidpapier, in der zudem die verschiedenen Merkmale und Komponenten des Systems besprochen werden, einschließlich der Belichtungsquelle, der Belichtungszeit, der Belichtungsstärke und der Pixeldichte sowie anderer Eigenschaften des Aufzeichnungselements, wird von Firth et al in *A Continuous-Tone Laser Color Printer*, *Journal of Imaging Technology*, Band 14, Nr. 3, Juni 1988, vorgenommen. Wie zuvor erwähnt, beschreibt Hioki in US-A-5,126,235, in der europäischen Patentanmeldung 479 167 A1 und in 502 508 A1 einige Details herkömmlicher elektronischer Druckverfahren, die das Abtasten eines Aufzeichnungselements mit energiestarken Strahlen einschließen, wie LEDs oder Laserstrahlen.

[0064] Ein geeignetes, mehrfarbiges, mehrschichtiges Format für ein Aufzeichnungselement, das in dem elektronischen Druckverfahren dieser Erfindung verwendet wird, ist in Struktur I dargestellt.

Struktur I

Blausensibilisiert
gelbfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
Zwischenschicht
Grünsensibilisiert
purpurrotfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
Zwischenschicht
Rotsensibilisiert
blaugrünfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
//// Träger ////

worin die rotsensibilisierte, blaugrünfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit dem Träger am nächsten liegt; danach folgt die grünsensibilisierte, purpurrotfarbstoffbilderzeugende Einheit, gefolgt von der zuoberst angeordneten, blausensibilisierten, gelbfarbstoffbilderzeugenden Einheit. Die Bilderzeugungseinheiten sind üblicherweise voneinander durch Zwischenschichten getrennt, wie in der Darstellung gezeigt.

[0065] In der praktischen Verwertung der Erfindung kann eine silberchloridhaltige Emulsion mit Iodidbändern, die in Reaktionsbeziehung mit einer farbstoffbilderzeugenden Verbindung steht, ausschließlich in der blausensibilisierten Silberhalogenideinheit enthalten sein, oder sie kann in jeder der Silberhalogenideinheiten enthalten sein.

[0066] Ein weiteres verwertbares, mehrfarbiges, mehrschichtiges Format für ein erfindungsgemäßes Element ist die so genannte invertierte Schichtenreihenfolge gemäß Struktur II.

Struktur II

Grünsensibilisiert
purpurrotfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
Zwischenschicht
Rotsensibilisiert
blaugrünfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
Zwischenschicht
Blausensibilisiert
gelbfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
//// Träger ////

worin die blausensibilisierte, gelbfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit dem Träger am nächsten liegt; danach folgt die rotsensibilisierte, blaugrünfarbstoffbilderzeugende Einheit, gefolgt von der zuoberst angeordneten, grünsensibilisierten, purpurrotfarbstoffbilderzeugenden Einheit. Wie gezeigt, sind die einzelnen Einheiten üblicherweise voneinander durch Zwischenschichten getrennt.

[0067] Wie zuvor für Struktur I beschrieben, kann eine silberchloridhaltige Emulsion mit Iodidbändern in der blausensibilisierten Silberhalogenid-Emulsionseinheit oder in jeder der Einheiten angeordnet sein.

[0068] Ein weiteres geeignetes, mehrfarbiges, mehrschichtiges Format für ein erfindungsgemäßes Element wird in Struktur III gezeigt.

Struktur III

Rotsensibilisiert
blaugrünfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
Zwischenschicht
Grünsensibilisiert
purpurrotfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
Zwischenschicht
Blausensibilisiert
gelbfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
//// Träger ////

worin die blausensibilisierte, gelbfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit dem Träger am nächsten liegt; danach folgt die grünsensibilisierte, purpurrotfarbstoffbilderzeugende Einheit, gefolgt von der zuoberst angeordneten, rotsensibilisierten, blaugrünfarbstoffbilderzeugenden Einheit. Wie gezeigt, sind die einzelnen Einheiten üblicherweise voneinander durch Zwischenschichten getrennt.

[0069] Wie zuvor für Strukturen I und II beschrieben, kann eine silberchloridhaltige Emulsion mit Iodidbändern in der blausensibilisierten Silberhalogenid-Emulsionseinheit oder in jeder der Einheiten angeordnet sein.

[0070] Die Strukturen IV, V und VI zeigen drei weitere, geeignete, mehrfarbige, mehrschichtige Formate.

Struktur IV

IR ¹ - sensibilisiert
gelbfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
Zwischenschicht
IR ² - sensibilisiert
purpurrotfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
Zwischenschicht
IR ³ - sensibilisiert
blaugrünfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
//// Träger ////

Struktur V

IR ¹ - sensibilisiert
purpurrotfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
Zwischenschicht
IR ² - sensibilisiert
blaugrünfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
Zwischenschicht
IR ³ - sensibilisiert
gelbfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
//// Träger ////
Struktur VI

IR ¹ - sensibilisiert
blaugrünfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
Zwischenschicht
IR ² - sensibilisiert
purpurrotfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
Zwischenschicht
IR ³ - sensibilisiert
gelbfarbstoffbilderzeugende Silberhalogenid-Emulsionseinheit
//// Träger ////

[0071] Die Strukturen IV, V und VI sind analog zu den oben beschriebenen Strukturen I, II bzw. III, mit dem Unterschied, dass die drei Emulsionseinheiten auf unterschiedliche Bereiche des Infrarot-Spektrums (IR) sensibilisiert sind. Alternativ hierzu können eine oder zwei Emulsionseinheiten in den Strukturen IV, V und VI IR-sensibilisiert sein, während die verbleibenden Einheiten im sichtbaren Spektrum sensibilisiert sind. Wie die Strukturen I, II und III können die Strukturen IV, V und VI eine Silberchloridemulsion mit Iodidbändern in der obersten Silberhalogenid-Emulsionseinheit oder in der untersten oder in jeder der Silberhalogenid-Emulsionseinheiten enthalten. Wie bereits zuvor besprochen, können die Emulsionseinheiten der Strukturen I–VI jeweils eine Vielzahl von Silberhalogenid-Emulsionsschichten unterschiedlicher Sensibilisierung und Kornmorphologie einschließen.

Beispiele

[0072] Die Erfindung lässt sich besser unter Bezug auf die folgenden Ausführungsbeispiele verstehen. Die Beispielmulsionen A bis AD zeigen die Zubereitung der strahlungsempfindlichen Emulsionen mit hohem Chloridgehalt, und zwar sowohl die Vergleichs- als auch die erfindungsgemäßen Emulsionen. Der Begriff "Gelatine mit niedrigem Methioningehalt" bezeichnet, soweit nicht anders angegeben, Gelatine, die mit einem Oxidationsmittel behandelt wurde, um deren Methioningehalt auf weniger als 30 µMol je Gramm zu reduzieren. Beispiele 1 bis 7 zeigen, dass die Aufzeichnungselemente, die diese Emulsionsschichten enthalten, Eigenschaften aufweisen, die diese besonders für elektronische Druckverfahren der hier beschriebenen Art geeignet machen.

Ausfällung der Emulsionen

Emulsion A

[0073] Diese Emulsion ist eine Emulsion mit {100} tafelförmigen Körnern und hohem Chloridgehalt, bei der Iodid nur während der Keimbildung zugesetzt wurde. Die fertige Halogenidzusammensetzung bestand aus 99,94 Mol% Chlorid und 0,06 Mol% Iodid, bezogen auf Silber.

[0074] 4500 ml einer Lösung aus 3,5 Gew.-% Gelatine mit geringem Methioningehalt, 0,0056 Mol/l Natriumchlorid und $3,4 \times 10^{-4}$ Mol/l Kaliumiodid wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben und gerührt. Die Inhalte des Reaktionsgefäßes wurden auf 40°C erwärmt, der pCl auf 2,25 eingestellt.

[0075] Unter starkem Rühren wurden dieser Lösung gleichzeitig 90 ml 2,0 Mol Silbernitratlösung und 90 ml 1,99 Mol Natriumchlorid mit je einer Rate von 180 ml/min zugegeben.

[0076] Die Mischung ruhte für 3 Minuten, die Temperatur verblieb bei 40°C. Nach der Ruhezeit wurden gleichzeitig eine 0,5 Mol Silbernitratlösung und eine 0,5 Mol Natriumchloridlösung mit 24 ml/min für 40 Minuten zugegeben, der pCl-Wert wurde auf 2,25 eingestellt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid je Silbermol. Die 0,5 Mol Silbernitratlösung und die 0,5 Mol Natriumchloridlösung wurden dann gleichzeitig mit einer linear von 24 ml/min auf 37,1 ml/min steigenden Menge über 70 Minuten zugegeben, während der pCl-Wert bei 2,25 blieb, worauf für weitere 70 Minuten 0,75 Mol Reaktionsteilnehmer mit 37,1 ml/min zugegeben wurden. Anschließend wurde die Temperatur über 8 Minuten auf 50°C mit derselben Zugaberate erhöht. Die Emulsion wurde für die nächsten 35 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Schließlich wurden 0,75 Mol Silbernitratlösung und 0,75 Mol Natriumchloridlösung mit konstant 37,1 ml/min über 12 Minuten zugegeben, während der pCl-Wert bei 2,0 blieb. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

[0077] Das Ergebnis war eine Silberiodchloridemulsion mit tafelförmigen Körnern, die 0,06 Mol% Iodid, bezogen auf Silber, enthielt. Tafelförmige Körner mit {100} Hauptflächen und einem mittleren äquivalenten Kreisdurchmesser von 1,7 µm sowie einer mittleren Dicke von 0,14 µm machten mehr als 50% der gesamten projizierten Kornfläche aus.

Emulsion B

[0078] Diese Emulsion ist eine Emulsion mit {100} tafelförmigen Körnern und hohem Chloridgehalt, bei der Iodid während der Keimbildung und zusätzliches Iodid während nachfolgender Ausfällungsstufen zugesetzt wurde. Die fertige Halogenidzusammensetzung bestand aus 99,84 Mol% Chlorid und 0,16 Mol% Iodid, bezogen auf Silber.

[0079] 4500 ml einer Lösung aus 3,5 Gew.-% Gelatine mit geringem Methioningehalt, 0,0056 Mol/l Natriumchlorid und $3,4 \times 10^{-4}$ Mol/l Kaliumiodid wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben und gerührt. Die Inhalte des Reaktionsgefäßes wurden auf 40°C erwärmt, der pCl-Wert auf 2,25 eingestellt.

[0080] Unter starkem Rühren wurden dieser Lösung gleichzeitig 90 ml 2,0 Mol Silbernitratlösung und 90 ml 1,99 Mol Natriumchlorid mit je einer Rate von 180 ml/min zugegeben.

[0081] Die Mischung ruhte 3 Minuten, die Temperatur verblieb bei 40°C. Nach der Ruhezeit wurden gleichzeitig eine 0,5 Mol Silbernitratlösung und eine 0,5 Mol Natriumchloridlösung mit 24 ml/min für 40 Minuten zugegeben, der pCl-Wert wurde auf 2,25 eingestellt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid je Silbermol. Die 0,5 Mol Silbernitratlösung und die 0,5 Mol Natriumchloridlösung wurden dann gleichzeitig mit einer linear von 24 ml/min auf 37,1 ml/min steigenden Menge über 70 Minuten zugegeben, während der pCl-Wert bei 2,25 blieb, worauf für weitere 70 Minuten 0,75 Mol Reaktionsteilnehmer mit 37,1 ml/min zugegeben wurden. Anschließend wurde die Temperatur über 8 Minuten auf 50°C mit derselben Zugaberate erhöht. Die Emulsion wurde für die nächsten 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurden 500 ml der Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,1 Mol% des ausgefällten gesamten Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben, worauf die Mischung 15 Minuten ruhte. Schließlich wurden 0,75 Mol Silbernitratlösung und 0,75 Mol Natriumchloridlösung mit konstant 37,1 ml/min über 12 Minuten zugegeben, während der pCl-Wert bei 2,0 blieb. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

[0082] Das Ergebnis war eine Silberiodchloridemulsion mit tafelförmigen Körnern, die 0,06 Mol% Iodid, bezogen auf Silber, enthielt. Tafelförmige Körner mit {100} Hauptflächen und einem mittleren äquivalenten Kreisdurchmesser von 1,7 µm sowie einer mittleren Dicke von 0,14 µm machten mehr als 50% der gesamten projizierten Kornfläche aus.

Emulsion C

[0083] Diese Emulsion ist eine Emulsion mit {100} tafelförmigen Körnern und hohem Chloridgehalt, bei der

Iodid während der Keimbildung und zusätzliches Iodid während nachfolgender Ausfällungsstufen zugesetzt wurde. Die fertige Halogenidzusammensetzung bestand aus 99,74 Mol% Chlorid und 0,26 Mol% Iodid, bezogen auf Silber.

[0084] 4500 ml einer Lösung aus 3,5 Gew.-% Gelatine mit geringem Methioningehalt, 0,0056 Mol/l Natriumchlorid und $3,4 \times 10^{-4}$ Mol/l Kaliumiodid wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben und gerührt. Die Inhalte des Reaktionsgefäßes wurden auf 40°C erwärmt, der pCl-Wert auf 2,25 eingestellt.

[0085] Unter starkem Rühren wurden dieser Lösung gleichzeitig 90 ml 2,0 Mol Silbernitratlösung und 90 ml 1,99 Mol Natriumchlorid mit je einer Rate von 180 ml/min zugegeben.

[0086] Die Mischung ruhte für 3 Minuten, die Temperatur verblieb bei 40°C. Nach der Ruhezeit wurden gleichzeitig eine 0,5 Mol Silbernitratlösung und eine 0,5 Mol Natriumchloridlösung mit 24 ml/min für 40 Minuten zugegeben, der pCl-Wert wurde auf 2,25 eingestellt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid je Silbermol. Die 0,5 Mol Silbernitratlösung und die 0,5 Mol Natriumchloridlösung wurden dann gleichzeitig mit einer linear von 24 ml/min auf 37,1 ml/min steigenden Menge über 70 Minuten zugegeben, während der pCl-Wert bei 2,25 blieb, worauf für weitere 70 Minuten 0,75 Mol Reaktionsteilnehmer mit 37,1 ml/min zugegeben wurden. Anschließend wurde die Temperatur über 8 Minuten auf 50°C mit derselben Zugaberate erhöht. Die Emulsion wurde für die nächsten 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurden 500 ml der Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,2 Mol% des ausgefällten gesamten Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben, worauf die Mischung 15 Minuten ruhte. Schließlich wurden 0,75 Mol Silbernitratlösung und 0,75 Mol Natriumchloridlösung mit konstant 37,1 ml/min über 12 Minuten zugegeben, während der pCl-Wert bei 2,0 blieb. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

[0087] Das Ergebnis war eine Silberiodchloridemulsion mit tafelförmigen Körnern, die 0,06 Mol% Iodid, bezogen auf Silber, enthielt. Tafelförmige Körner mit {100} Hauptflächen und einem mittleren äquivalenten Kreisdurchmesser von 1,7 µm sowie einer mittleren Dicke von 0,14 µm machten mehr als 50% der gesamten projizierten Kornfläche aus.

Emulsion D

[0088] Diese Emulsion ist eine Emulsion mit {100} tafelförmigen Körnern und hohem Chloridgehalt, bei der Iodid während der Keimbildung und zusätzliches Iodid während nachfolgender Ausfällungsstufen zugesetzt wurde. Die fertige Halogenidzusammensetzung bestand aus 99,64 Mol% Chlorid und 0,36 Mol% Iodid, bezogen auf Silber.

[0089] 4500 ml einer Lösung aus 3,5 Gew.-% Gelatine mit geringem Methioningehalt, 0,0056 Mol/l Natriumchlorid und $3,4 \times 10^{-4}$ Mol/l Kaliumiodid wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben und gerührt. Die Inhalte des Reaktionsgefäßes wurden auf 40°C erwärmt, der pCl-Wert auf 2,25 eingestellt.

[0090] Unter starkem Rühren wurden dieser Lösung gleichzeitig 90 ml 2,0 Mol Silbernitratlösung und 90 ml 1,99 Mol Natriumchlorid mit je einer Rate von 180 ml/min zugegeben.

[0091] Die Mischung ruhte für 3 Minuten, die Temperatur verblieb bei 40°C. Nach der Ruhezeit wurden gleichzeitig eine 0,5 Mol Silbernitratlösung und eine 0,5 Mol Natriumchloridlösung mit 24 ml/min für 40 Minuten zugegeben, der pCl-Wert wurde auf 2,25 eingestellt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid je Silbermol. Die 0,5 Mol Silbernitratlösung und die 0,5 Mol Natriumchloridlösung wurden dann gleichzeitig mit einer linear von 24 ml/min auf 37,1 ml/min steigenden Menge über 70 Minuten zugegeben, während der pCl-Wert bei 2,25 blieb, worauf für weitere 70 Minuten 0,75 Mol Reaktionsteilnehmer mit 37,1 ml/min zugegeben wurden. Anschließend wurde die Temperatur über 8 Minuten auf 50°C mit derselben Zugaberate erhöht. Die Emulsion wurde für die nächsten 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurden 500 ml der Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,3 Mol% des ausgefällten gesamten Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben, worauf die Mischung 15 Minuten ruhte. Schließlich wurden 0,75 Mol Silbernitratlösung und 0,75 Mol Natriumchloridlösung mit konstant 37,1 ml/min über 12 Minuten zugegeben, während der pCl-Wert bei 2,0 blieb. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

[0092] Das Ergebnis war eine Silberiodchloridemulsion mit tafelförmigen Körnern, die 0,06 Mol% Iodid, bezogen auf Silber, enthielt. Tafelförmige Körner mit {100} Hauptflächen und einem mittleren äquivalenten Kreisdurchmesser von 1,7 µm sowie einer mittleren Dicke von 0,14 µm machten mehr als 50% der gesamten projizierten Kornfläche aus.

Emulsion E

[0093] Diese Emulsion ist eine Emulsion mit {100} tafelförmigen Körnern und hohem Chloridgehalt, bei der Iodid während der Keimbildung und zusätzliches Iodid während nachfolgender Ausfällungsstufen zugesetzt wurde. In dieser Emulsion wurde Iodid gleichzeitig mit Silber- und Chloridsalzen in das Reaktionsgefäß zuge-

geben. Die fertige Halogenidzusammensetzung bestand aus 99,64 Mol% Chlorid und 0,36 Mol% Iodid, bezogen auf Silber.

[0094] 4500 ml einer Lösung aus 3,5 Gew.-% Gelatine mit geringem Methioningehalt, 0,0056 Mol/l Natriumchlorid und $3,4 \times 10^{-4}$ Mol/l Kaliumiodid wurden in ein Reaktionsgefäß gegeben und gerührt. Die Inhalte des Reaktionsgefäßes wurden auf 40°C erwärmt, der pCl-Wert auf 2,25 eingestellt.

[0095] Unter starkem Rühren wurden dieser Lösung gleichzeitig 90 ml 2,0 Mol Silbernitratlösung und 90 ml 1,99 Mol Natriumchlorid mit je einer Rate von 180 ml/min zugegeben.

[0096] Die Mischung ruhte für 3 Minuten, die Temperatur verblieb bei 40°C. Nach der Ruhezeit wurden gleichzeitig eine 0,5 Mol Silbernitratlösung und eine 0,5 Mol Natriumchloridlösung mit 24 ml/min für 40 Minuten zugegeben, der pCl-Wert wurde auf 2,25 eingestellt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid je Silbermol. Die 0,5 Mol Silbernitratlösung und die 0,5 Mol Natriumchloridlösung wurden dann gleichzeitig mit einer linear von 24 ml/min auf 37,1 ml/min steigenden Menge über 70 Minuten zugegeben, während der pCl-Wert bei 2,25 blieb, worauf für weitere 70 Minuten 0,75 Mol Reaktionsteilnehmer mit 37,1 ml/min zugegeben wurden. Anschließend wurde die Temperatur über 8 Minuten auf 50°C mit derselben Zugaberate erhöht. Die Emulsion wurde für die nächsten 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurden 500 ml der Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,3 Mol% des gesamten ausgefällten Silbers entsprach, mit einem Mal zugegeben, und zwar zu Beginn der letzten Zugabe von 0,75 Mol Silbernitratlösung und 0,75 Mol Natriumchloridlösung mit konstanter Rate von 37,1 ml/min über 12 Minuten, wobei der pCl-Wert auf 2,0 eingestellt wurde. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

[0097] Das Ergebnis war eine Silberiodchloridemulsion mit tafelförmigen Körnern, die 0,06 Mol% Iodid, bezogen auf Silber, enthielt. Tafelförmige Körner mit {100} Hauptflächen und einem mittleren äquivalenten Kreisdurchmesser von 1,7 µm sowie einer mittleren Dicke von 0,14 µm machten mehr als 50% der gesamten projizierten Kornfläche aus.

Emulsion F

[0098] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und kein absichtlich zugegebenes Iodid enthielt.

[0099] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Die gesamte Ausfällzeit von 49 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,60 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion G

[0100] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,05 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0101] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Nachdem 89 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 2000 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,05 Mol% des gesamten ausgefällten Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Die gesamte Ausfällzeit von 49 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,60 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion H

[0102] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,2 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0103] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Nachdem 89 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 2000 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,2 Mol% des gesamten ausgefällten Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Die gesamte Ausfällzeit von 49 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,60 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie

der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion I

[0104] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,5 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0105] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Nachdem 89 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 2000 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,5 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Die gesamte Ausfällzeit von 49 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,60 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion J

[0106] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,2 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0107] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Nachdem 92 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 2000 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,2 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Die gesamte Ausfällzeit von 49 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,60 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion K

[0108] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,5 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0109] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Nachdem 92 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 2000 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,5 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Die gesamte Ausfällzeit von 49 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,60 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion L

[0110] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,2 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0111] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Nachdem 95 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 2000 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,2 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Die gesamte Ausfällzeit von 49 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,60 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion M

[0112] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,5 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0113] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit

niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Nachdem 95 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 2000 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,5 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Die gesamte Ausfällzeit von 49 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,60 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion N

[0114] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,1 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0115] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Nachdem 90 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurde die Salzlösung auf das Gefäß umgeschaltet, das Natriumchlorid gemischt mit einer Menge von Kaliumiodid enthielt, die 0,1 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach. Ein derartiges Verfahren wird üblicherweise als "Iodidlauf/Iodide Run" bezeichnet. Die gesamte Ausfällzeit von 49 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,60 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion O

[0116] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,2 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0117] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Nachdem 90 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurde die Salzlösung auf das Gefäß umgeschaltet, das Natriumchlorid gemischt mit einer Menge von Kaliumiodid enthielt, die 0,2 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach. Ein derartiges Verfahren wird üblicherweise als "Iodidlauf/Iodide Run" bezeichnet. Die gesamte Ausfällzeit von 49 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,60 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion P

[0118] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,3 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0119] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Nachdem 90 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurde die Salzlösung auf das Gefäß umgeschaltet, das Natriumchlorid gemischt mit einer Menge von Kaliumiodid enthielt, die 0,3 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach. Ein derartiges Verfahren wird üblicherweise als "Iodidlauf/Iodide Run" bezeichnet. Die gesamte Ausfällzeit von 49 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,60 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion Q

[0120] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in nicht oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,3 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0121] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolaren Zusatz von Silbernitrat und Natriumchloridlösungen in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel und Thioetherreifemittel enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Nachdem 93 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 200 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,5 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Die gesamte Ausfällzeit von 37 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,74 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der

pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion R

[0122] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit großen kubischen Körnern, die in nicht oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und kein absichtlich zugegebenes Iodid enthielt.

[0123] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde in gleicher Weise wie Emulsion Q ausgefällt, mit dem Unterschied, dass kein Iodid zugegeben wurde, und dass die Ausfällungszeit verlängert wurde, um kubische Körner von 1,0 µm Kantenlänge zu erhalten. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion S

[0124] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit großen kubischen Körnern, die in nicht oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und kein absichtlich zugegebenes Iodid enthielt.

[0125] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde in gleicher Weise wie Emulsion Q ausgefällt, mit dem Unterschied, dass kein Iodid zugegeben wurde. Während der Ausfällung wurden zur Steuerung des Emulsionskontrasts kleine Mengen von Dicäsium zugegeben. Es wurden kubische Körner von 0,75 µm Kantenlänge erzeugt. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion T

[0126] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und kein absichtlich zugegebenes Iodid enthielt.

[0127] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Die gesamte Ausfällzeit von 61 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,74 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion U

[0128] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit undotierten kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,2 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0129] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Nachdem 92 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 500 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,2 Mol% des gesamten ausgefällten Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Die gesamte Ausfällzeit von 61 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,74 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion W

[0130] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kubischen Körnern, die in oxidierte Gelatine ausgefällt wurde und 0,3 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0131] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde durch äquimolare Zugabe von Silbernitrat- und Natriumchloridlösung in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel mit niedrigem Methioningehalt enthielt. Die Silbernitratlösung enthielt 0,08 mg Quecksilberchlorid, bezogen auf Silber. Nachdem 93 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 500 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,3 Mol% des gesamten ausgefällten Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Die gesamte Ausfällzeit von 61 Minuten ergab kubisch geformte Körner mit einer Kantenlänge von 0,74 µm. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion AA

[0132] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kleinen kubischen Körnern, die in nicht

oxidierter Gelatine ausgefällt wurde und kein absichtlich zugegebenes Iodid enthielt.

[0133] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde in ähnlicher Weise wie Emulsion Q ausgefällt, mit dem Unterschied, dass kein Iodid zugegeben wurde, und dass die Ausfällungszeit verkürzt wurde, um kubische Körner von 0,4 µm Kantenlänge zu erhalten. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion AB

[0134] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kleinen kubischen Körnern, die in nicht oxidierter Gelatine ausgefällt wurde und 0,3 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0135] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde in gleicher Weise wie Emulsion AA ausgefällt, mit dem Unterschied, dass nach Ausfällung von 93 Mol% des gesamten Silbers, 500 ml der Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,5 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben wurde. Es wurden kubische Körner von 0,4 µm Kantenlänge erzeugt. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion AC

[0136] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kleinen kubischen Körnern, die in nicht oxidierter Gelatine ausgefällt wurde und kleine Mengen Dicäsium-Pentachlornitrosylosmat zur Kontraststeuerung und kein absichtlich zugegebenes Iodid enthielt.

[0137] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde in gleicher Weise wie Emulsion AA ausgefällt, mit dem Unterschied, dass kleine Mengen Dicäsium-Pentachlornitrosylosmat während der Ausfällung zugegeben wurden. Es wurden kubische Körner von 0,4 µm Kantenlänge erzeugt. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

Emulsion AD

[0138] Diese Emulsion entsprach der herkömmlichen Emulsion mit kleinen kubischen Körnern, die in nicht oxidierter Gelatine ausgefällt wurde und kleine Mengen Dicäsium-Pentachlornitrosylosmat zur Kontraststeuerung und 0,5 Mol% zugegebenes Iodid enthielt.

[0139] Eine Silberhalogenidemulsion mit reinem Chlorid wurde in gleicher Weise wie Emulsion AA ausgefällt, mit dem Unterschied, dass kleine Mengen Dicäsium-Pentachlornitrosylosmat während der Ausfällung zugegeben wurden. Nachdem 93 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 500 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,5 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Es wurden kubische Körner von 0,4 µm Kantenlänge erzeugt. Die Emulsion wurde mit einer Ultrafiltrationseinheit gewässert, und der pH-Wert sowie der pCl-Wert wurden auf abschließend 5,5 bzw. 1,8 eingestellt.

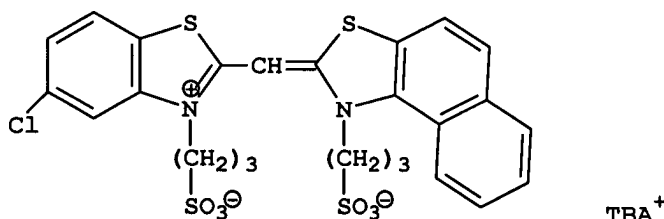
Sensibilisierung der Emulsionen

[0140] Die Emulsionen wurden jeweils optimal mithilfe der üblichen Techniken anhand von zwei grundlegenden Sensibilisierungsschemata sensibilisiert. Die Abfolge von chemischen Sensibilisierern, Spektralsensibilisierern, Zugabe von löslichem Bromid und Antischleiermitteln variierte je nach der zu sensibilisierenden Emulsion. Es gab allerdings zwei grundlegend verschiedene Sensibilisierungsklassen, nämlich die Schwefel-plus-Gold-Sensibilisierung und die Sensibilisierung mit hohem Goldanteil. Detaillierte Prozeduren werden in den nachfolgenden Beispielen beschrieben.

[0141] In blausensibilisierten Emulsionen wurde folgender Blausensibilisierungsfarbstoff verwendet:

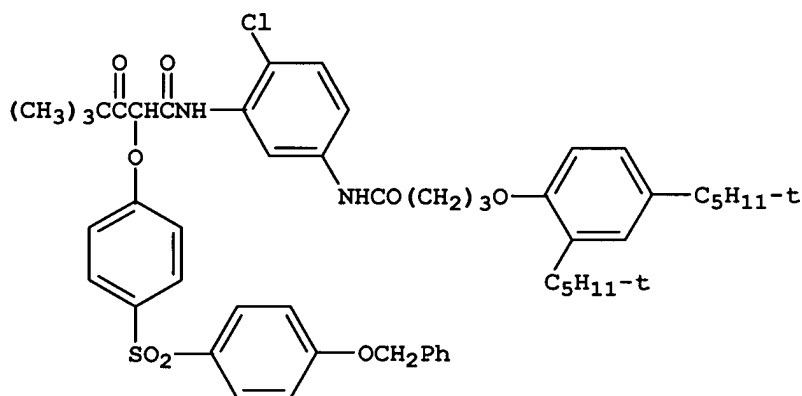
Farbstoff

SS-1



[0142] Kurz vor dem Auftragen auf harzbeschichtetem Papierträger wurden blausensibilisierte Emulsionen mit gelbfarbstoff erzeugendem Kuppler zweifach gemischt:

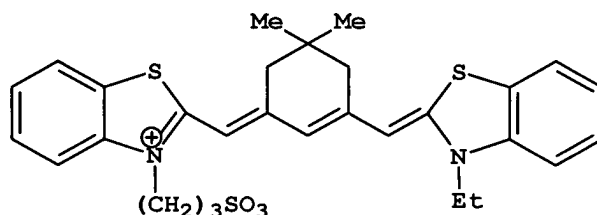
Kuppler 1



[0143] In rotsensibilisierten Emulsionen wurde folgender Rotsensibilisierungsfarbstoff verwendet:

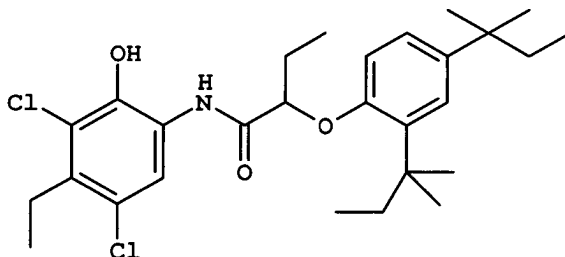
Farbstoff

SS-2



[0144] Kurz vor dem Auftragen auf harzbeschichtetem Papierträger wurden rotsensibilisierte Emulsionen mit blaugrünfarbstoff erzeugendem Kuppler zweifach gemischt:

Kuppler 2



Fotografische Vergleiche

[0145] Die blausensibilisierten Emulsionen wurden mit 280 mg/m^2 (26 mg/Fuß^2) und Kuppler 1 wurde mit 1076 mg/cm^2 (100 mg/Fuß^2) aufgetragen. Die Beschichtungen wurden mit einer Gelatineschicht bedeckt, und die gesamte Beschichtung wurde mit Bis(vinylsulfonylmethyl)ether gehärtet.

[0146] Die Beschichtungen wurden durch einen Stufenkeil mit einer Wolframlampe von 3000°K und hoher Energie und kurzen Belichtungszeiten (10^{-4} oder 10^{-5} s) oder mit niedriger Energie und langen Belichtungszeiten (10^{-2} s) belichtet. Die Gesamtenergie jeder Belichtung wurde konstant gehalten. Die Empfindlichkeit wird als relative log. Empfindlichkeit bei dem genannten Wert über der Mindestdichte angegeben, wie in den folgenden Beispielen dargestellt. Eine Empfindlichkeitsdifferenz von 30 entspricht in relativen log. Einheiten dem Wert $0,30 \log E$ (Kurve der Schwärzung zum Logarithmus der einwirkenden Lichtmenge ($\log E$)), wobei E die Belichtung in Luxsekunden ist. Diese Belichtungen werden in den folgenden Beispielen als "optische Empfindlichkeit" bezeichnet.

[0147] Die Beschichtungen wurden dann mit Blau- und Rotlaservorrichtungen belichtet. Die blausensibilisierten Elemente wurden mit einer blauen Argon-Ionen-Vorrichtung (Multiline) bei $476,5 \text{ nm}$ und einer Auflösung von $196,8 \text{ Pixel/cm}$ und einem Pixelabstand von $50,8 \mu\text{m}$ belichtet, wobei die Belichtungszeit $0,477 \mu\text{s}$ je Pixel betrug. Die rotsensibilisierten Elemente wurden mit einer TOLD 9140TM Belichtungsvorrichtung bei 685 nm und einer Auflösung von $176,8 \text{ Pixel/cm}$ und einem Pixelabstand von $50,8 \mu\text{m}$ belichtet, wobei die Belichtungszeit $0,05 \mu\text{s}$ je Pixel betrug. Diese Belichtungen werden in den folgenden Beispielen als "digitale Empfindlichkeit" bezeichnet.

[0148] Alle Beschichtungen wurden im Kodak Ektacolor RA-4 Prozess verarbeitet. Die relativen Empfindlichkeiten wurden bei den Dichtewerten $D_{\text{min}} + 1,15$ und $D_{\text{min}} + 1,75$ gemessen.

Vergleichsbeispiel 1

[0149] Dieses Beispiel vergleicht ausgefällte {100} tafelförmige Silberchloridemulsionen mit und ohne Iodidzugabe, die mit "hohem Goldgehalt" und mit "Schwefel-plus-Gold" zur Blauaufzeichnung chemisch sensibili-

siert worden sind. Die Sensibilisierung erfolgt im Einzelnen wie nachfolgend beschrieben:

[0150] Teil 1.1: Ein Teil einer Silberchloridemulsion A mit tafelförmigen Körnern wurde optimal durch Zugabe von 580 mg/Silbermol des Sensibilisierungsfarbstoffs SS-1 sensibilisiert, worauf die Emulsion 20 Minuten ruhte, wonach eine optimale Menge an Natriumthiosulfatpentahydrat und Kaliumtetrachloraurat zugegeben wurde, gefolgt von einer Wärmebehandlung bei 60°C für 40 Minuten. Die Emulsion kühlte dann so schnell wie möglich auf 40°C ab, wonach 90 mg/Silbermol von 1-(3-Acetomidphenyl)-5-Mercaptotetrazol zugegeben wurde.

[0151] Teil 1.2: Ein Teil einer Silberchloridemulsion B mit tafelförmigen Körnern wurde ebenso wie in Teil 1.1 sensibilisiert.

[0152] Teil 1.3: Ein Teil einer Silberchloridemulsion C mit tafelförmigen Körnern wurde ebenso wie in Teil 1.1 sensibilisiert.

[0153] Teil 1.4: Ein Teil einer Silberchloridemulsion A mit tafelförmigen Körnern wurde ebenso wie in Teil 1 sensibilisiert, mit dem Unterschied, dass eine optimale Menge einer kolloidalen Dispersion von Goldsulfid anstelle von Natriumthiosulfatpentahydrat und Kaliumtetrachloraurat verwendet wurde.

[0154] Teil 1.5: Ein Teil einer Silberchloridemulsion B mit tafelförmigen Körnern wurde ebenso wie in Teil 1.4 sensibilisiert.

[0155] Teil 1.6: Ein Teil einer Silberchloridemulsion C mit tafelförmigen Körnern wurde ebenso wie in Teil 1.4 sensibilisiert.

[0156] Teil 1.7: Ein Teil einer Silberchloridemulsion D mit tafelförmigen Körnern wurde ebenso wie in Teil 1.4 sensibilisiert.

[0157] Teil 1.8: Ein Teil einer Silberchloridemulsion E mit tafelförmigen Körnern wurde ebenso wie in Teil 1.4 sensibilisiert.

[0158] Die sensitometrischen Daten sind in Tabelle I zusammengefasst.

Tabelle I

Emulsion Finish		Optische Empfindlichkeit				Empfindlichkeits- änderung	
		10 ⁻² s Belichtung		10 ⁻⁵ s Belichtung			
		Dmin+ 0,15	Dmin+ 0,75	Dmin+ 0,15	Dmin+ 0,75	Dmin+ 0,15	Dmin+ 0,75
Teil 1.1	X + S	156	100	124	35	-32	-65
Teil 1.2	X + S	162	102	138	42	-24	-60
Teil 1.3	X + S	171	123	160	85	-11	-38
Teil 1.4	Au ₂ S	163	116	161	105	-2	-11
Teil 1.5	Au ₂ S	169	122	165	107	-4	-15
Teil 1.6	Au ₂ S	145	99	137	79	-8	-20
Teil 1.7	Au ₂ S	198	111	194	93	-4	-18
Teil 1.8	Au ₂ S	197	105	196	91	-1	-14

[0159] Die "Schwefel-plus-gold"-sensibilisierten Emulsionen mit <100> tafelförmigen Körnern weisen eine gewisse positive Wirkung durch die Iodideinbringung in den Körnern auf. Die starken Empfindlichkeitsverluste bei kurzen Belichtungszeiten (10⁻⁵ s) wurden etwas verbessert. Die Sensibilisierung mit hohem Goldgehalt ist trotz einiger Linearitätsabweichungen im Allgemeinen besser als die "Gold-plus-Schwefel"-Sensibilisierung (X + S), weist jedoch keine Verbesserungen durch Einbringung von Iodid in die Körner auf. Dieser Effekt ist vor allem im mittleren Bereich der Schwärzungskurve (bei Dichten von 0,75 über Dmin) deutlich, in dem das menschliche Auge gegenüber Dichteänderungen am empfindlichsten ist.

BEISPIEL 2

[0160] Dieses Beispiel zeigt bevorzugte Verfahren und Mengen der Iodideinbringung in erfindungsgemäße Silberchloridemulsionen mit kubischen Körnern zur Blauaufzeichnung. Die Sensibilisierung erfolgt im Einzelnen wie nachfolgend beschrieben:

[0161] Teil 2.1: Ein Teil einer Silberchloridemulsion F wurde durch Zugabe von 300 mg/Silbermol des Sensibilisierungsfarbstoffs SS-1 optimal sensibilisiert, worauf die Emulsion 20 Minuten ruhte, wonach eine optimale Menge an kolloidaler Dispersion von Goldsulfid zugegeben wurde, gefolgt von einer Wärmebehandlung bei 60°C für 40 Minuten. Die Emulsion kühlte dann so schnell wie möglich auf 40°C ab, wonach 120 mg/Silbermol von 1-(3-Acetomidphenyl)-5-Mercaptotetrazol zugegeben wurde.

[0162] Teil 2.2: Ein Teil einer Silberchloridemulsion G wurde durch Zugabe von 350 mg/Silbermol des Sensibilisierungsfarbstoffs SS-1 optimal sensibilisiert, worauf die Emulsion 20 Minuten ruhte, wonach eine optimale Menge an kolloidaler Dispersion von Goldsulfid zugegeben wurde, gefolgt von einer Wärmebehandlung bei 60°C für 40 Minuten. Die Emulsion kühlte dann so schnell wie möglich auf 40°C ab, wonach 120 mg/Silbermol von 1-(3-Acetomidphenyl)-5-Mercaptotetrazol zugegeben wurde.

[0163] Teil 2.3: Ein Teil einer Silberchloridemulsion I wurde identisch wie in Teil 2.2 optimal sensibilisiert.

[0164] Teil 2.4: Ein Teil einer Silberchloridemulsion J wurde identisch wie in Teil 2.2 optimal sensibilisiert.

[0165] Teil 2.5: Ein Teil einer Silberchloridemulsion K wurde identisch wie in Teil 2.2 optimal sensibilisiert.

[0166] Teil 2.6: Ein Teil einer Silberchloridemulsion L wurde identisch wie in Teil 2.2 optimal sensibilisiert.

[0167] Teil 2.7: Ein Teil einer Silberchloridemulsion M wurde identisch wie in Teil 2.2 optimal sensibilisiert.

[0168] Teil 2.8: Ein Teil einer Silberchloridemulsion N wurde identisch wie in Teil 2.2 optimal sensibilisiert.

[0169] Teil 2.9: Ein Teil einer Silberchloridemulsion O wurde identisch wie in Teil 2.2 optimal sensibilisiert.

[0170] Teil 2.10: Ein Teil einer Silberchloridemulsion P wurde identisch wie in Teil 2.2 optimal sensibilisiert.

[0171] Die sensitometrischen Daten sind in Tabelle II zusammengefasst.

Tabelle II

Emulsion	Optische Empfindlichkeit				Empfindlichkeits- änderung	
	10 ⁻² s Belichtung		10 ⁻⁵ s Belichtung			
	Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,15	Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,15	Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,15
Teil 2.1 (Vergl.)	156	100	148	74	-8	-26
Teil 2.2 (Vergl.)	165	105	148	67	-17	-38
Teil 2.3 (Erfind.)	173	109	172	103	-1	-6
Teil 2.4 (Erfind.)	173	108	168	100	-5	-8
Teil 2.5 (Erfind.)	194	130	198	131	+4	+1
Teil 2.6 (Erfind.)	186	122	180	110	-6	-12
Teil 2.7 (Erfind.)	198	131	196	127	-2	-4
Teil 2.8 (Erfind.)	156	104	158	89	+2	-15
Teil 2.9 (Erfind.)	162	104	153	84	-9	-20
Teil 2.10 (Erfind.)	180	125	171	105	-9	-20

[0172] Eine bevorzugte Iodidmenge ist jede Menge, die größer als null ist, wobei Mengen von größer als 0,2% besonders bevorzugt sind. Eine bevorzugte Zugabe erfolgt, nachdem 50% des Silberchlorids ausgefällt worden sind, wobei der Zeitpunkt nach 90 bis 100% der Ausfällung besonders bevorzugt werden. Eine bevorzugte Zugabe von Iodid ist jede wirksame Zugabe, wobei schnelle "Massenzugaben" besonders bevorzugt werden.

Beispiel 3

[0173] Dieses Beispiel zeigt eine bevorzugte chemische Sensibilisierung der erfindungsgemäßen Emulsionen für die digitale Bebilderung in der Blauaufzeichnung. Die Sensibilisierung erfolgt im Einzelnen wie nachfolgend beschrieben:

[0174] Teil 3.1: Ein Teil einer Silberchloridemulsion T wurde durch Zugabe von 300 mg/Silbermol des Sensibilisierungsfarbstoffs SS-1 optimal sensibilisiert, worauf die Emulsion 20 Minuten ruhte, wonach 2 mg/Silbermol Kaliumtetrachloraurat und 2 mg/Silbermol Natriumthiosulfatpentahydrat zugegeben wurde, gefolgt von einer Wärmebehandlung bei 60°C für 40 Minuten. Die Emulsion kühlte dann so schnell wie möglich auf 40°C ab, wonach 100 mg/Silbermol von 1-(3-Acetomidphenyl)-5-Mercaptotetrazol zugegeben wurde.

[0175] Teil 3.2: Ein Teil einer Silberchloridemulsion W wurde identisch wie in Teil 3.1 optimal sensibilisiert.

[0176] Teil 3.3: Ein Teil einer Silberchloridemulsion T wurde durch Zugabe von 300 mg/Silbermol des Sensibilisierungsfarbstoffs SS-1 optimal sensibilisiert, worauf die Emulsion 20 Minuten ruhte, wonach 0,8 mg/Silbermol Goldsulfid (in kolloidaler Gelatinedispersion) und 1 mg/Silbermol Natriumthiosulfatpentahydrat zugegeben wurde, gefolgt von einer Wärmebehandlung bei 60°C für 40 Minuten. Die Emulsion kühlte dann so schnell wie möglich auf 40°C ab, wonach 100 mg/Silbermol von 1-(3-Acetomidphenyl)-5-Mercaptotetrazol zugegeben wurde.

[0177] Teil 3.4: Ein Teil einer Silberchloridemulsion W wurde identisch wie in Teil 3.3 optimal sensibilisiert.

[0178] Die sensitometrischen Daten sind in Tabelle III zusammengefasst.

Tabelle III

Emulsion	Finish	Optische Empfindlichkeit				Digitale Empfindlichkeit	
		10 ⁻² s Belichtung		10 ⁻⁵ s Belichtung		4,77 x 10 ⁻⁷ s Belichtung	
		Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,35	Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,35	Dmin+1,1 5	Dmin+ 1,75
Teil 3.1 (Vergl.)	X+S	180	100	100	- -	100	76
Teil 3.2 (Vergl.)	X+S	201	136	199	111	153	122
Teil 3.3 (Vergl.)	Au ₂ S	233	163	216	96	153	126
Teil 3.4 (Erfind.)	Au ₂ S	249	171	247	154	184	158

[0179] Die "Schwefel-plus-Gold"-sensibilisierten Emulsionen mit kubischen Körnern weisen eine starke Wirkung der Iodideinbringung sowohl auf den Reziprozitätsfehler als auch auf die Empfindlichkeit durch Laserbelichtungen auf, insbesondere im mittleren Teil und im Schulterbereich der Schwärzungskurve (bei Dichten von 1,75 über Dmin). Eine hohe Empfindlichkeit durch Laserbelichtung bei hohen Dichten ist insbesondere in der digitalen Bebilderung wichtig. Im Unterschied zu Emulsionen mit <100> tafelförmigen Körnern wird die maximale Wirkung erzielt, wenn Goldsulfid die Goldquelle ist und die Menge der verwendeten Schwefelverbindung reduziert wird (einschließlich der Fälle ohne absichtliche Zugabe von Schwefelverbindungen). Die letzten drei Spalten von Tabelle III sind für die Darstellung der vorliegenden Erfindung am wichtigsten, da kurze Belichtungszeiten von größtem Interesse sind.

BEISPIEL 4

[0180] Dieses Beispiel zeigt bevorzugte Mengen chemischer Sensibilisierer der erfindungsgemäßen Emulsionen für die digitale Bebilderung in der Blauaufzeichnung. Die Sensibilisierung erfolgt im Einzelnen wie nachfolgend beschrieben:

[0181] Teil 4.1: Ein Teil einer Silberchloridemulsion U wurde durch Zugabe von 300 mg/Silbermol des Sensibilisierungsfarbstoffs SS-1 optimal sensibilisiert, worauf die Emulsion 20 Minuten ruhte, wonach 0,8 mg/Silbermol kolloidales Goldsulfid zugegeben wurde, gefolgt von einer Wärmebehandlung bei 60°C für 40 Minuten. Die Emulsion kühlte dann so schnell wie möglich auf 40°C ab, wonach 100 mg/Silbermol von 1-(3-Acetomidphenyl)-5-Mercaptotetrazol zugegeben wurde.

[0182] Teil 4.2: Ein Teil einer Silberchloridemulsion U wurde identisch wie Teil 4.1 optimal sensibilisiert, mit

dem Unterschied, dass nach dem Goldsulfid 0,2 mg/Silbermol Natriumthiosulfatpentahydrat zugegeben wurden.

[0183] Teil 4.3: Ein Teil einer Silberchloridemulsion U wurde durch Zugabe von 300 mg/Silbermol des Sensibilisierungsfarbstoffs SS-1 optimal sensibilisiert, worauf die Emulsion 20 Minuten ruhte, wonach 2 mg/Silbermol Kaliumtetrachloraurat zugegeben wurde, gefolgt von einer Wärmebehandlung bei 60°C für 40 Minuten. Die Emulsion kühlte dann so schnell wie möglich auf 40°C ab, wonach 100 mg/Silbermol von 1-(3-Acetoamidphenyl)-5-Mercaptotetrazol zugegeben wurde.

[0184] Teil 4.4: Ein Teil einer Silberchloridemulsion U wurde identisch wie Teil 4.3 optimal sensibilisiert, mit dem Unterschied, dass nach dem Goldsensibilisierer 0,2 mg/Silbermol Natriumthiosulfatpentahydrat zugegeben wurden.

[0185] Teil 4.5: Ein Teil einer Silberchloridemulsion U wurde identisch wie Teil 4.3 optimal sensibilisiert, mit dem Unterschied, dass nach dem Goldsensibilisierer 0,6 mg/Silbermol Natriumthiosulfatpentahydrat zugegeben wurden.

[0186] Teil 4.6: Ein Teil einer Silberchloridemulsion U wurde identisch wie Teil 4.3 optimal sensibilisiert, mit dem Unterschied, dass nach dem Goldsensibilisierer 1,0 mg/Silbermol Natriumthiosulfatpentahydrat zugegeben wurden.

[0187] Teil 4.7: Ein Teil einer Silberchloridemulsion U wurde identisch wie Teil 4.3 optimal sensibilisiert, mit dem Unterschied, dass nach dem Goldsensibilisierer 2,0 mg/Silbermol Natriumthiosulfatpentahydrat zugegeben wurden.

[0188] Teil 4.8: Ein Teil einer Silberchloridemulsion U wurde identisch wie Teil 4.3 optimal sensibilisiert, mit dem Unterschied, dass nach dem Goldsensibilisierer 4,0 mg/Silbermol Natriumthiosulfatpentahydrat zugegeben wurden.

[0189] Die sensitometrischen Daten sind in Tabelle IV zusammengefasst.

Tabelle IV

Emulsion	Optische Empfindlichkeit				Digitale Empfindlichkeit	
	10 ⁻² s Belichtung		10 ⁻⁵ s Belichtung		4,77 x 10 ⁻⁷ s Belichtung	
	Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,35	Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,35	Dmin+ 1,15	Dmin+ 1,75
Teil 4.1 (Erfind.)	161	100	157	86	100	80
Teil 4.2 (Erfind.)	171	105	165	88	103	82
Teil 4.3 (Vergl.)	145	25	131	--	20	--
Teil 4.4 (Erfind.)	173	91	164	65	85	53
Teil 4.5 (Vergl.)	139	85	134	68	85	64
Teil 4.6 (Vergl.)	125	75	122	58	76	55
Teil 4.7 (Vergl.)	126	58	121	24	63	25
Teil 4.8 (Vergl.)	106	--	105	--	13	--

[0190] Aus den Daten in Tabelle IV wird deutlich, dass die Menge an Schwefel vorzugsweise kleiner als 0,6 mg Natriumthiosulfatpentahydrat je Silbermol ist, wobei die bevorzugte Menge kleiner als 0,2 mg Natriumthiosulfatpentahydrat je Silbermol ist.

BEISPIEL 5

[0191] Dieses Beispiel zeigt die Vorteile der erfindungsgemäßen Emulsion gegenüber der alternativen Empfindlichkeitssteigerung durch Erhöhung der Korngröße einer Silberchloridemulsion ohne absichtliche Iodidzugabe zur digitalen Belichtung in der Blauaufzeichnung. Die Sensibilisierung erfolgt im Einzelnen wie nachfol-

gend beschrieben:

[0192] Teil 5.1: Ein Teil einer Silberchloridemulsion R wurde durch Zugabe einer optimalen Menge von kolloidalem Goldsulfid optimal sensibilisiert, gefolgt von einer Erwärmung auf 60°C und nachfolgender Zugabe des Sensibilisierungsfarbstoffs SS-1, 1-(3-Acetomidphenyl)-5-Mercaptotetrazol und 0,5% Kaliumbromid. Die Emulsion wurde dann so schnell wie möglich auf 40°C abgekühlt.

[0193] Teil 5.2: Ein Teil einer Silberchloridemulsion Q wurde, wie Teil 1, optimal sensibilisiert, mit dem Unterschied, dass kein Kaliumbromid zugesetzt wurde.

[0194] Die sensitometrischen Daten sind in Tabelle V zusammengefasst.

Tabelle V

Emulsion	Optische Empfindlichkeit				Digitale Empfindlichkeit	
	10 ⁻² s Belichtung		10 ⁻⁵ s Belichtung		4,77 x 10 ⁻⁷ s Belichtung	
	Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,15	Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,15	Dmin+ 1,15	Dmin+ 1,75
Teil 5.1 (Vergl.)	145	100	107	32	100	70
Teil 5.2 (Erfind.)	143	92	146	88	117	81

[0195] Eine Vergleichsemulsion mit großem Korn (1 µm Kantenlänge) weist einen Reziprozitätsfehler bei starker Energie auf und ist wesentlich unempfindlicher gegenüber digitalen Belichtungen als die erfindungsgemäße Emulsion mit 0,3 Mol% Iodid (0,75 µm Kantenlänge). Die Erhöhung der Korngröße und die optimale Sensibilisierung mit Kaliumbromid erwiesen sich nicht als so wirksam wie die Einbringung von Iodid und die optimale Sensibilisierung ohne Kaliumbromid.

BEISPIEL 6

[0196] Dieses Beispiel zeigt die Vorteile der erfindungsgemäßen Emulsionen für Emulsionen mit kleinerer Korngröße, die für die digitale Bebilderung in der Rotaufzeichnung sensibilisiert wurde. Die Sensibilisierung erfolgt im Einzelnen wie nachfolgend beschrieben:

[0197] Teil 6.1: Ein Teil einer Silberchloridemulsion AA wurde durch Zugabe einer optimalen Menge von kolloidalem Goldsulfid optimal sensibilisiert, gefolgt von einer Erwärmung auf 60°C für 40 Minuten. Die Emulsion wurde dann auf 40°C abgekühlt, und 1, 1-(3-Acetomidphenyl)-5-Mercapto-Tetrazol wurden zugegeben, gefolgt von der Zugabe von Kaliumbromid und SS-2 Sensibilisierungsfarbstoff.

[0198] Teil 6.2: Ein Teil einer Silberchloridemulsion AB wurde identisch wie in Teil 6.1 optimal sensibilisiert.

[0199] Teil 6.3: Ein Teil einer Silberchloridemulsion AC wurde identisch wie in Teil 6.1 optimal sensibilisiert.

[0200] Teil 6.4: Ein Teil einer Silberchloridemulsion AD wurde identisch wie in Teil 6.1 optimal sensibilisiert.

[0201] Die sensitometrischen Daten sind in Tabelle VI zusammengefasst.

Tabelle VI

Emulsion	Optische Empfindlichkeit				Digitale Empfindlichkeit	
	10 ⁻² s Belichtung		10 ⁻⁵ s Belichtung		4,77 x 10 ⁻⁷ s Belichtung	
	Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,35	Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,35	Dmin+ 1,15	Dmin+ 1,75
Teil 6.1 (Vergl.)	147	100	148	77	100	63
Teil 6.2 (Erfind.)	202	124	193	103	116	77
Teil 6.3 (Vergl.)	140	93	134	77	95	63
Teil 6.4 (Erfind.)	179	116	173	99	109	75

[0202] Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, weist die erfindungsgemäße, iodidhaltige Emulsion eine deutliche Verbesserung sowohl in Bezug auf die optische als auch auf die digitale Kurzzeitbelichtung auf, und zwar auch dann, wenn eine kontraststeigernde Dotierung verwendet wird.

BEISPIEL 7

[0203] Dieses Beispiel zeigt den Vorteil der erfindungsgemäßen Emulsion gegenüber der alternativen Silberchloridemulsion mit gleicher, kubischer Korngröße, die mit einer Iridiumverbindung dotiert und für die Blauaufzeichnung auf einem mehrschichtigen Farbpapier verwendet wurde. Die Sensibilisierung und mehrschichtige Zusammensetzung war wie folgt:

[0204] Teil 7.1: Ein Teil einer Silberchloridemulsion S wurde durch Zugabe einer optimalen Menge von kolloidalem Goldsulfid optimal sensibilisiert, gefolgt von einer Erwärmung auf 60°C und nachfolgender Zugabe des Sensibilisierungsfarbstoffs SS-1, 1-(3-Acetomidphenyl)-5-Mercaptotetrazol, einer kleinen Menge an Kaliumhexachloridat und Kaliumbromid. Die Emulsion wurde dann so schnell wie möglich auf 40°C abgekühlt.

[0205] Teil 7.2: Ein Teil einer Silberchloridemulsion V wurde durch Zugabe von 300 mg/Silbermol des Sensibilisierungsfarbstoffs SS-1 optimal sensibilisiert, worauf die Emulsion 20 Minuten ruhte, wonach 0,8 mg/Silbermol kolloidales Goldsulfid zugegeben wurde, gefolgt von einer Wärmebehandlung bei 60°C für 40 Minuten. Die Emulsion kühlte dann so schnell wie möglich auf 40°C ab, wonach 100 mg/Silbermol von 1-(3-Acetomidphenyl)-5-Mercaptotetrazol zugegeben wurde.

[0206] Diese Emulsionen wurden zur Blauaufzeichnung auf einem mehrschichtigen Farbpapier verwendet, wie beispielsweise in der Forschungsveröffentlichung Research Disclosure, Band 362, Artikel 362116, Seite 291, beschrieben. Die beiden Emulsionen wurden mit einer Dispersion aus Kuppler-1 gemischt und als die unteren Schichten eines mehrschichtigen Elements auf harzbeschichtetem Papier aufgetragen. Das Element enthielt, von oben nach unten, folgende Schichten: Gelatinedeckschicht, rotempfindliche Schicht mit einer Silberchloridemulsion aus kubischen Körnern und Blaugrünkuppler, Gelatinezwischen-schicht, grünempfindliche Schicht mit einer Silberchloridemulsion aus kubischen Körnern und Purpurrotkuppler, Zwischenschicht mit 1130 mg/m² (105 mg/Fuß²) Gelatine, blauempfindliche Schicht mit einer Silberchloridemulsion aus kubischen Körnern und Gelbkuppler. Jede der Blauschichten enthielt 280 mg/m² (26 mg/ft²) Silber, 1080 mg/m² (100 mg/ft²) Kuppler-1 und 800 mg/m² (74 mg/ft²) Gelatine.

[0207] Die sensitometrischen Daten sind in Tabelle VII zusammengefasst.

Tabelle VII

Emulsion	Optische Empfindlichkeit				Digitale Empfindlichkeit	
	10 ⁻² s Belichtung		10 ⁻⁵ s Belichtung		4,77 x 10 ⁻⁷ s Belichtung	
	Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,15	Dmin+ 0,15	Dmin+ 1,15	Dmin+ 1,15	Dmin+ 1,75
Teil 7.1 (Vergl.)	153	100	147	--	100	46
Teil 7.2 (Erfind.)	192	136	178	98	138	111

[0208] Die erfindungsgemäße Silberchloridemulsion 7.2 mit 0,2 Mol% Iodid weist gegenüber einer herkömmlichen Emulsion mit ähnlicher Korngröße in einem für digitale Belichtungen vorgesehenen mehrfarbigen Element einen höheren Wirkungsgrad auf.

BEISPIEL 8

[0209] Dieses Beispiel zeigt ein für digitale Belichtungen ausgelegtes Farbpapier, in dem alle drei Farbaufzeichnungsemulsionen absichtliche Iodidzugaben enthalten.

[0210] Die Silberchloridemulsionen wurden chemisch und spektral sensibilisiert, wie nachfolgend beschrieben.

[0211] Die blauempfindliche Emulsion (Blue EM-1, hergestellt ähnlich wie in US-A-5,252,451, Spalte 8, Zeilen 55–68 beschrieben): Eine Silberhalogenidemulsion mit hohem Chloridgehalt wurde durch ungefähr äquimolaren Zusatz von Silbernitrat und Natriumchloridlösungen in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel und Thioetherreifemittel enthielt. Nachdem 93 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 500 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,3 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Cs₂Os(NO)Cl₅ Dotierung wurde während der Silberhalogenidbildung während des Großteils der Ausfällung zugesetzt, gefolgt von einem Shelling-Prozess ohne Dotiermittel. Die resultierende Emulsion enthielt kubisch geformte Körner von 0,76 µm Kantenlänge. Diese Emulsion wurde durch Zusatz einer kolloidalen Suspension von Gold(I)-Sulfid bei ansteigender Wärme auf 60°C sensibilisiert, während dessen blau sensibilisierender Farbstoff BSD-41-(3-Acetamidphenyl)-5-Mercaptotetrazol und Kaliumbromid zugesetzt wurden. Zusätzlich wurde während der Sensibilisierung Iridiumdotiermittel zugesetzt.

[0212] Grünempfindliche Emulsion (Green EM-1): Eine Silberhalogenidemulsion mit hohem Chloridgehalt wurde durch ungefähr äquimolaren Zusatz von Silbernitrat und Natriumchloridlösungen in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel und Thioetherreifemittel enthielt. Nachdem 93 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 500 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,3 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Cs₂Os(NO)Cl₅ Dotierung wurde während der Silberhalogenidbildung während des Großteils der Ausfällung zugesetzt, gefolgt von einem Shelling-Prozess ohne Dotiermittel. Die resultierende Emulsion enthielt kubisch geformte Körner von 0,30 µm Kantenlänge. Diese Emulsion wurde optimal sensibilisiert durch Zusatz einer kolloidalen Suspension von Gold(I)-Sulfid, Wärmeaufschluss, gefolgt von dem Zusatz einer Iridiumdotierung, Lippmannschem Bromid(1-(3-Acetamidphenyl)-5-Mercaptotetrazol, grünsensibilisierendem Farbstoff GSD-1 und 1-(3-Acetamidphenyl)-5-Mercaptotetrazol.

[0213] Rotempfindliche Emulsion (Red EM-1): Eine Silberhalogenidemulsion mit hohem Chloridgehalt wurde durch ungefähr äquimolaren Zusatz von Silbernitrat und Natriumchloridlösungen in einem gut gerührten Reaktionsgefäß ausgefällt, das Gelatinepeptisiermittel und Thioetherreifemittel enthielt. Nachdem 93 Mol% des gesamten Silbers ausgefällt waren, wurden 500 ml einer Lösung, die Kaliumiodid in einer Menge enthielt, die 0,3 Mol% des gesamten ausgefallenen Silbers entsprach, mit einem Mal in das Reaktionsgefäß gegeben. Die resultierende Emulsion enthielt kubisch geformte Körner von 0,40 µm Kantenlänge. Diese Emulsion wurde optimal sensibilisiert durch Zusatz einer kolloidalen Suspension von Silber(I)-Sulfid, gefolgt von einer Erwärmung und weiteren Zugaben von 1-(3-Acetamidphenyl)-5-Mercaptotetrazol, Kaliumbromid und rot sensibilisierendem Farbstoff RSD-1. Zusätzlich wurden während der Sensibilisierung Iridium- und Rutheniumdotiermittel zugesetzt.

[0214] Die Kupplerdispersionen wurden mit in der Technik bekannten Verfahren emulgiert, und die folgenden Schichten wurden auf einen polyethylenharzbeschichteten Papierträger aufgetragen, der gemäß US-A-4,994,147 behandelt und dessen pH-Wert gemäß US-A-4,917,994 eingestellt wurde. Die auf der Emul-

sionsseite des Trägers aufgetragene Polyethylenschicht enthielt eine Mischung von 0,1% (4,4'-Bis(5-Methyl-2-Benzoxazolyl)stilben und 4,4'-Bis(2-Benzoxazolyl)stilben, 12,5% TiO₂ und 3% ZnO Weißpigment. Die Schichten wurden mit Bis(vinylsulfonylmethyl)ether bei 1,95% des gesamten Gelatinegewichts gehärtet.

Schicht 1: Blauempfindliche Schicht

Gelatine	1,528 g/m ²
Blauempfindliche Emulsion (Blue EM-1):	0,253 g Ag/m ²
Y-4	0,484 g/m ²
Dibutylphthalat	0,330 g/m ²
N-tert-Butylacrylamid/2-Acrylamid-2-Methylpropan-sulfonsäure-natriumsalz (Mischungsverhältnis 99/1)	0,484 g/m ²
2,5-Dihydroxy-5-Methyl-3-(1-Piperidiny)-2-Cyclopenten-1-on	0,002 g/m ²
ST-16	
KCl	0,009 g/m ²
Farbstoff-1	0,020 g/m ²
	0,009 g/m ²

Schicht 2: Zwischenschicht

Gelatine	0,753 g/m ²
Dioctylhydrochinon	0,108 g/m ²
Dibutylphthalat	0,308 g/m ²
Dinatrium 4,5 Dihydroxy-m-Benzendisulfonat	0,065 g/m ²
SF-1	0,011 g/m ²
Irganox 1076	0,016 g/m ²

Schicht 3: Grünempfindliche Schicht

Gelatine	1,270 g/m ²
Grünempfindliche Emulsion (Green EM-1)	0,212 g/m ²
M-1	0,423 g/m ²
Tris(2-Ethylhexyl)phosphat	0,409 g/m ²
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	0,069 g/m ²
ST-2	0,327 g/m ²
Dioctylhydrochinon	0,042 g/m ²
1-(3-Benzamidphenyl)-5-Mercaptotetrazol	0,001 g/m ²
Farbstoff-2	0,006 g/m ²
KCl	0,020 g/m ²

Schicht 4: UV-Zwischenschicht

Gelatine	0,822 g/m ²
UV-1	0,060 g/m ²
UV-2	0,342 g/m ²
Dioctylhydrochinon	0,082 g/m ²
1,4-Cyclohexylen-Dimethylen-Bis(2-Ethylhexanoat)	0,157 g/m ²

Schicht 5: Rotempfindliche Schicht

Gelatine	1,389 g/m ²
Rotempfindliches Silber (Red EM-1):	0,187 g Ag/m ²
C-3	0,423 g/m ²
Dibutylphthalat	0,415 g/m ²
UV-2	0,272 g/m ²
2-(2-Butoxyethoxy)ethylacetat	0,035 g/m ²
Diethylhydrochinon	0,005 g/m ²
Kaliumtolylthiosulfonat	0,003 g/m ²
Kaliumtolylsulfonat	0,0003 g/m ²
Silberphenylmercaptotetrazol	0,0009 g/m ²
Farbstoff-3	0,023 g/m ²

Schicht 6: UV-Deckschicht

Gelatine	0,382 g/m ²
UV-1	0,028 g/m ²
UV-2	0,159 g/m ²
Diethylhydrochinon	0,038 g/m ²
1,4-Cyclohexylen-Dimethylen-Bis(2-Ethylhexanoat)	0,073 g/m ²

Schicht 7: SOC

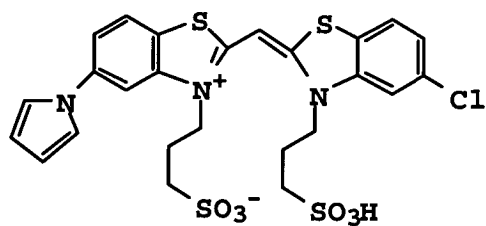
Gelatine	1,076 g/m ²
Polydimethylsiloxan	0,027 g/m ²
SF-1	0,009 g/m ²
SF-2	0,0026 g/m ²
SF-12	0,004 g/m ²
Tergitol 15-S-5™	0,003 g/m ²

[0215] Die grünempfindliche Schicht der mehrschichtigen Formulierung wurden in folgender Weise modifiziert:

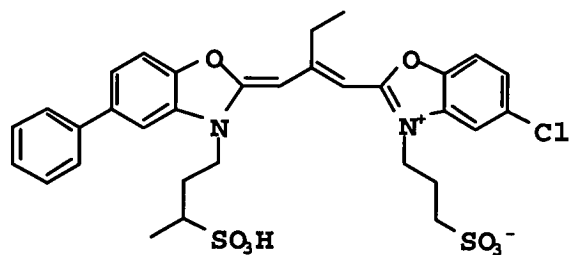
Schicht 3: Grünempfindliche Schicht

Gelatine	1,259 g/m ²
Grünempfindliche Emulsion (Green EM-1)	0,145 g Ag/m ²
M-2	0,258 g/m ²
Tris(2-Ethylhexyl)phosphat	0,620 g/m ²
ST-5	0,599 g/m ²
ST-21	0,150 g/m ²
Diethylhydrochinon	0,095 g/m ²
HBAPMT	0,001 g/m ²
KCl	0,020 g/m ²
BIO-1	0,010 mg/m ²
Farbstoff-2	0,006 g/m ²

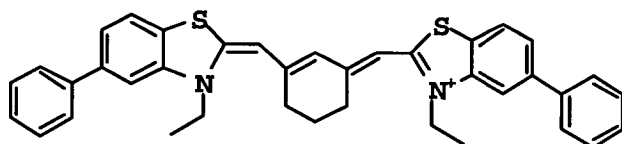
Strukturen



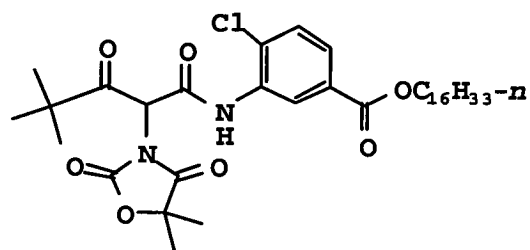
BSD-4



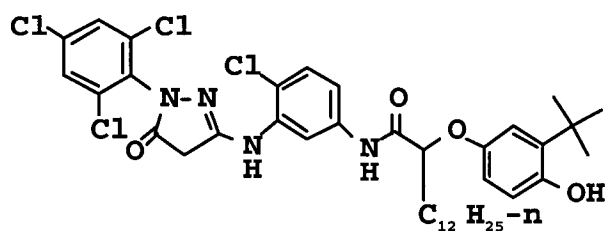
GSD-1



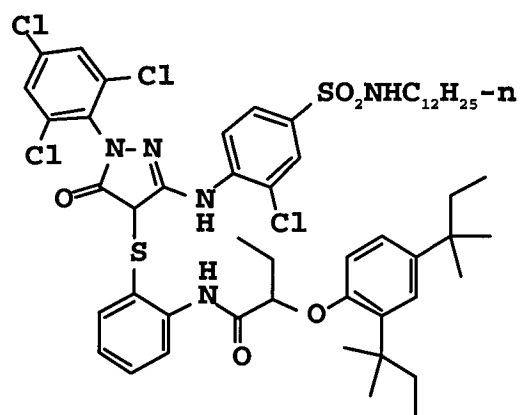
RSD-1



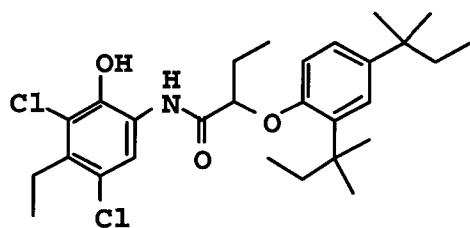
Y-4



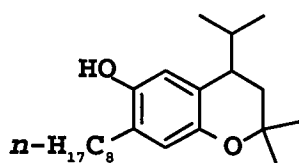
M-1



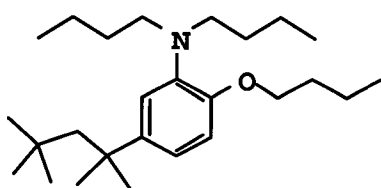
M-2



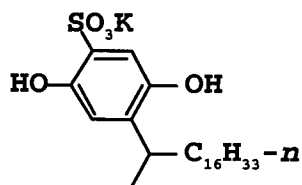
C-1



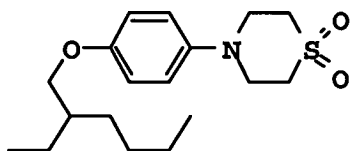
ST-2



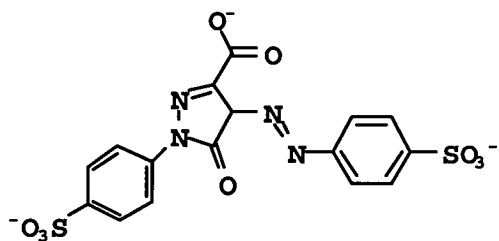
ST-5



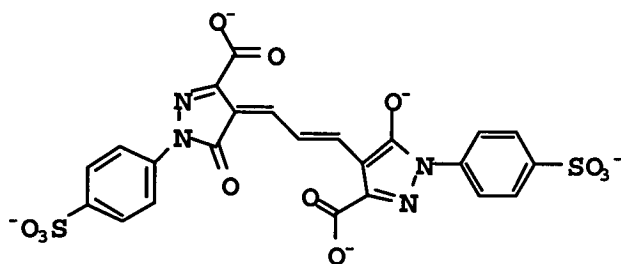
ST-16



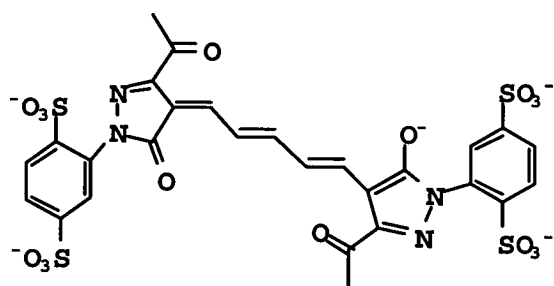
ST-21



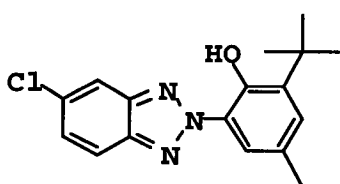
Farbstoff -1



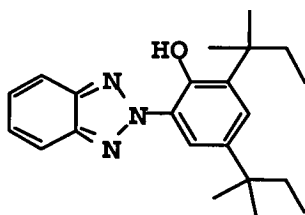
Farbstoff -2



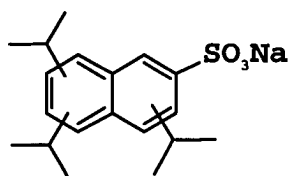
Farbstoff -3



UV-1

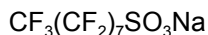


UV-2

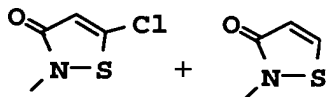


SF-1

[0216]



SF-2



BIO-1

[0217] Die Reziprozitätseigenschaften und die Gesamtleistung dieses Papiers erwiesen sich bei Laserbelichtung als hervorragend.

Patentansprüche

1. Fotografisches Element zur digitalen Belichtung, das mindestens eine Schicht umfasst, die eine Emulsion kubischer Silberiodchloridkörner enthält, worin das Korn mit einer Goldverbindung und mit einer Schwefelverbindung sensibilisiert worden ist, worin die Schwefelverbindung eine Menge von größer als Null und von kleiner als 1 μMol je Silbermol von Schwefel umfasst, und worin das Iodchloridkorn ein Band mit höherem Iodidgehalt von bis zu 30 Mol% Silber umfasst, das das Iodchloridkorn bildet.

2. Fotografisches Element nach Anspruch 1, worin die Goldverbindung 0,10 bis 100 mg Goldsulfid je Silbermol umfasst.

3. Fotografisches Element nach Anspruch 1, worin Schwefel aus einer Schwefelverbindung freisetzbar ist, die Schwefel bei chemischem Aufschluss freisetzt.

4. Fotografisches Element nach Anspruch 3, worin die Schwefelverbindung Natriumthiosulfatpentahydrat umfasst.

5. Fotografisches Element nach Anspruch 1, worin das Iod des Iodchloridkorns in den äußeren 15 Masse% der Körner der Emulsion vorhanden ist.

6. Fotografisches Element nach Anspruch 1, worin Schwefel in einer Menge von weniger als 0,5 μMol je Silbermol vorhanden ist.

7. Bilderzeugungsverfahren zur Bereitstellung eines fotografischen Elements zur digitalen Belichtung, das mindestens eine Schicht umfasst, die eine Emulsion kubischer Silberiodchloridkörner enthält, worin das Korn mit einer Goldverbindung und mit einer Schwefelverbindung sensibilisiert worden ist, worin die Schwefelverbindung eine Menge von größer als Null und kleiner als 1 μMol je Silbermol von Schwefel umfasst, und worin das Iodchloridkorn ein Band mit höherem Iodidgehalt von bis zu 30 Mol% Silber umfasst, das das Iodchloridkorn bildet; und Beaufschlagen des Elements mit digitaler Belichtung.

8. Verfahren nach Anspruch 7, worin die Goldverbindung 0,10 bis 100 mg Goldsulfid je Silbermol umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 7, worin Schwefel aus einer Schwefelverbindung freisetzbar ist, die Schwefel bei chemischem Aufschluss freisetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 7, worin die digitale Belichtung aktinische Strahlung von mindestens 10^{-7} N/m (10^{-4} erg/cm²) für bis zu 100 μs bei pixelweiser Belichtung umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen