



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 246 852 A1

4(51) G 03 C 1/06
G 03 C 1/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 288 264 2 (22) 25.03.86 (44) 17.06.87

(71) Karl-Marx-Universität BfNS, 7010 Leipzig, Goethestraße 3/5, DD
(72) Friese, Matthias, Dipl.-Chem.; Hoyer, Eberhard, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Strauch, Peter, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur chemischen Sensibilisierung photographischer Silberhalogenidemulsionen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung photographischer Silberhalogenidemulsionen mit dem Ziel und der Aufgabe, durch den Einsatz spezieller Metallkomplexverbindungen eine Sensibilisierung, Klarhaltung und Stabilisierung zu erreichen. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man der photographischen Silberhalogenidemulsion eine Verbindung der allgemeinen Formel (I), in der

$X^1 = X^2 = X^3 = 0$

$X^4 = S$ oder

$X^1 = X^4 = 0$

$X^2 = X^3 = S$ oder

$X^1 = 0$

$X^2 = X^3 = X^4 = S$ oder

$X^1 = X^2 = X^3 = X^4 = S$ und $M(II) = Ni, Pd, Pt$ und

E = Elemente der V. Hauptgruppe des PSE

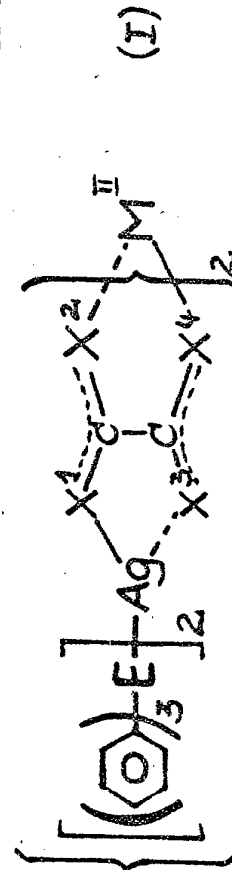
bedeuten, zusetzt. Die Verbindungen werden mit Vorteil

mit anderen chemischen Sensibilisatoren und

Emulsionszusätzen eingesetzt. Der Einsatz erfolgt

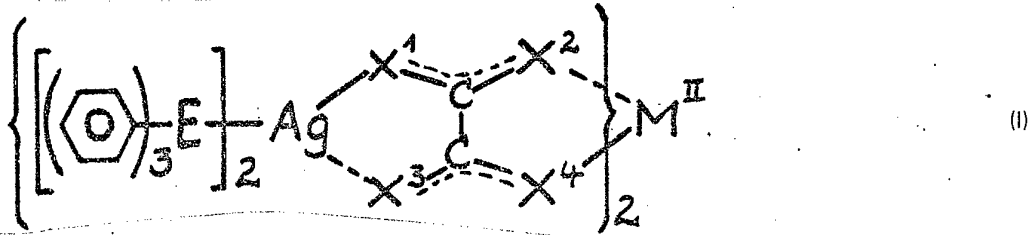
vorzugsweise von Beginn der physikalischen Reife bis zum

Beguß. Formel (I)



Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung, Klarhaltung und Stabilisierung photographischer Silberhalogenidemulsionen, die Edelmetallkoordinationsverbindungen enthalten, **gekennzeichnet dadurch**, daß mindestens einer photographischen Silberhalogenidemulsion eine Verbindung der allgemeinen Formel



in der

$X^1 = X^2 = X^3 = O$
 $X^4 = S$ oder
 $X^1 = X^4 = O$
 $X^2 = X^3 = S$ oder
 $X^1 = O$
 $X^2 = X^3 = X^4 = S$ oder
 $X^1 = X^2 = X^3 = X^4 = S$
 und E = Element der V. Hauptgruppe des PSE M(II) = Ni, Pd, Pt

bedeuten, in einer Menge von $1,25 \times 10^{-7}$ bis $2,5 \times 10^{-3}$ mol pro mol Silber zugesetzt wird.

2. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung, Klarhaltung und Stabilisierung nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Koordinationsverbindung kontinuierlich während des gesamten Verlaufes der Emulsionsherstellung zugesetzt wird, vorzugsweise von Beginn der physikalischen Reife bis zum Beguß.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Sensibilisierung, Klarhaltung sowie der Stabilisierung photographischer Silberhalogenidemulsionen, die für die Herstellung photographischer Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, Edelmetallverbindungen zur chemischen Sensibilisierung, Stabilisierung und Klarhaltung photographischer Silberhalogenidemulsionen zu verwenden. In der Literatur sind eine Reihe von Palladium- bzw. Platin(II)- und (IV)-Verbindungen der allgemeinen Formel

$A_m M X_n$
 mit $M = Pd, Pt$
 $A = K^+, Na^+, Ca^{++}, Ba^{++}, NH_4^+, u. a.$
 $X = Cl^-, Br^-, SCN^-, NO_3^- u. a.$
 $m = 1, 2$
 $n = 4, 6$

beschrieben (US PS 2448060, 2598079, DE-AS 1174156). Weiterhin sind Komplexverbindungen des Palladiums bzw. des Platins bekannt, die als Liganden Aminosäuren (DE-AS 1157077), Phosphine (US-PS 4092171), aliphatische geradkettige Polyamine (DD-WP 235698/5) und Thioacrylsäureester (DD-WP 235697/7) enthalten.

Die bekannten Verbindungen werden bei gleichzeitiger Anwendung von Gold- und Schwefelsensibilisatoren, Reduktionsmitteln sowie anderen Edelmetallverbindungen zur chemischen Sensibilisierung oder Klarhaltung eingesetzt.

Die bekannten Edelmetallverbindungen bewirken in Direktpositiv eine Sensibilisierung und Kontrasterhöhung bzw. eine Stabilisierung (JP-PS 49-11563, US-PS 3825429, DE-OS 2260116, 2333462). Die Art der Wirkung der beschriebenen Edelmetallverbindungen in photographischen Emulsionen wird von einer Reihe von Faktoren bestimmt. Diese sind z.B. die Art und die Oxydationsstufe des Edelmetalls, die Art und Anzahl der Liganden am Edelmetall, die Konzentration der Verbindung in der Silberhalogenidemulsion, die Stabilität der Edelmetallverbindung, die Art der Silberhalogenidemulsion, die Halogenidzusammensetzung der Emulsion und die Emulsionskristallparameter (mittlerer Kristalldurchmesser und Kristallgrößenverteilung). Nicht zuletzt sind der Zeitpunkt der Zugabe der Edelmetallverbindung im Prozeß der Emulsionsherstellung und die während der Emulsionierung verwendeten weiteren Zusätze von wesentlichem Einfluß auf die von den Edelmetallverbindungen bewirkten Effekte in den Silberhalogenidemulsionen.

Der Nachteil der bekannten Verfahren zur Emulsionsherstellung besteht darin, daß die meisten bisher eingesetzten Sensibilisatoren das Empfindlichkeits/Schleier-Verhalten derart beeinflussen, daß der erzielte Empfindlichkeitsgewinn mit einem hohen Schleier erkauft werden muß. Dies ist im wesentlichen auf die hohe labile Schwefelmenge in den eingesetzten Sensibilisatoren zurückzuführen. Sie ist notwendig, da durch Schwefelsensibilisatoren Empfindlichkeits- und Schleierkeime gleichermaßen erzeugt werden. Eine geringere Menge an diesen Sensibilisatoren würde neben geringerem Schleier auch zu einem niedrigeren Empfindlichkeitsgewinn führen.

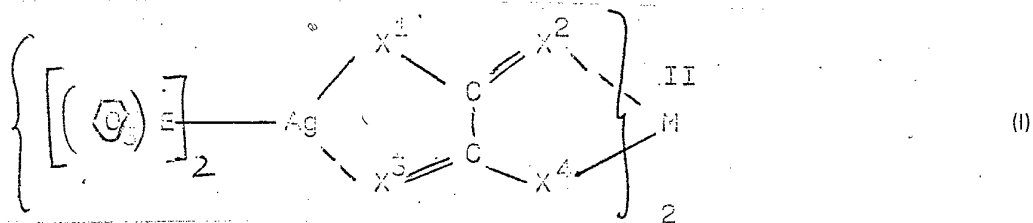
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur verbesserten chemischen Sensibilisierung und Stabilisierung von Silberhalogenidemulsionen zu schaffen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, zur chemischen Sensibilisierung, Klarhaltung und Stabilisierung von photographischen Silberhalogenidemulsionen, die für die Herstellung photographischer Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden, neue Edelmetallverbindungen zu finden, die Empfindlichkeitszunahme bei geringem Schleier und eine Stabilisierung derartiger Emulsionen bewirken.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man der photographischen Silberhalogenidemulsion eine Edelmetallkomplexverbindung der allgemeinen Formel



- in der
- $X^1 = X^2 = X^3 = O$
 - $X^4 = S$ oder
 - $X^1 = X^4 = O$
 - $X^2 = X^3 = S$ oder
 - $X^1 = O$
 - $X^2 = X^3 = X^4 = S$ oder
 - $X^1 = X^2 = X^3 = X^4 = S$
- und E = Element der V. Hauptgruppe des PSE M(II) = Pd(II), Pt(II), Ni(II)

bedeuten, zusetzt.

Durch die Anwendung dieser Verbindungen und deren Kombinationen in photographischen Silberhalogenidemulsionen werden eine verbesserte Empfindlichkeit bei niedrigem Schleier und eine Stabilisierung der Emulsion erreicht. Die größere Empfindlichkeit der so hergestellten Emulsionen kann durch eine selektive Erzeugung aktiverer Latentbildkeime erklärt werden. Die gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit stabilen Metallverbindungen sind gut in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln löslich und werden der Silberhalogenidemulsion erfindungsgemäß zugegeben.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Herstellungsbedingungen der Emulsion können die Verbindungen in Konzentrationen von $1,25 \times 10^{-7}$ bis $2,5 \times 10^{-3}$ mol Zentralmetall pro mol Silber eingesetzt werden.

Die Verbindungen können erfindungsgemäß mit Vorteil in Kombination mit anderen chemischen Sensibilisatoren, wie z. B. Gold(III)chlorid, Kalium-bis(thiocyanato)-aurat(I), Natrium-bis(thiosulfato)aurat(I) und Tetrachlorogoldsäure sowie deren Salzen, in Konzentrationen von 10^{-7} bis $1,5 \times 10^{-3}$ mol Gold pro mol Silber, Schwefelsensibilisatoren mit einer Konzentration an labilem Schwefel von 2 mg bis 180 mg pro kg Gelatine und Reduktionsmitteln in einer Menge, die einer Konzentration von 15 mg bis 330 mg SO_2 pro kg Gelatine entspricht, eingesetzt werden.

Die Verbindungen können erfindungsgemäß den Silberhalogenidemulsionen während des gesamten Verlaufes der Emulsionsherstellung zugesetzt werden. Als günstig erweist sich, die Komplexe zwischen dem Beginn der physikalischen Reifung und dem Beguß zuzusetzen. Die erfindungsgemäße Anwendung der Verbindungen kann in allen Emulsionsarten, wie z. B. Silberbromidemulsionen, Silberchloridemulsionen, Silberbromidchloridemulsionen, Silberchloridbromidemulsionen, Silberbromidiodidemulsionen, Silberiodidbromidemulsionen, Silberchloridbromidiodidemulsionen erfolgen. Die genannten Emulsionen können sowohl auf klassischem Wege als auch durch Doppeleinlaufemulsionierung hergestellt werden. Dabei kann es sich sowohl um Siedeemulsionen handeln, als auch um Emulsionen, die in Gegenwart von Silberhalogenidlosemitteln wie z. B. Ammoniak, Rhodanide, Thioether, Thiosulfate, Halogenide in großem Überschuß, die die physikalische Reife beschleunigen, hergestellt werden. Auch können Kombinationen der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

Die nach den beschriebenen Verfahren hergestellten Emulsionen können Silberhalogenidkristalle mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,01 bis $5 \mu\text{m}$ enthalten, wobei die Korngrößenverteilung monodispers, engverteilt oder breitverteilt sein kann. Die in den beschriebenen Emulsionen enthaltenen Silberhalogenidkristalle können würfelförmige Kristalle mit /100/-Flächen, Oktaeder-Kristalle mit /111/-Flächen, Kristalle sowohl mit /100/- als auch mit /111/-Flächen und Kristalle mit sphärischem Habitus sein.

Weiterhin ist es möglich, den erfindungsgemäßen Emulsionen photographische Zusätze wie Klarhalter, Stabilisatoren, spektrale Sensibilisatoren, Härtungsmittel, Kuppler und Netzmittel u. a. zuzusetzen.

Die nach der Erfindung erhaltenen Emulsionen sind geeignet zur Herstellung photographischer Schwarz-Weiß- und Farbaufzeichnungsmaterialien. Sie weisen verbesserte Eigenschaften hinsichtlich ihres Empfindlichkeits-Schleier-Verhaltens und ihrer Stabilität auf. Diese Materialien können mit gleich guten Ergebnissen bei Verarbeitungstemperaturen von 18°C bis 49°C entwickelt werden.

Ausführungsbeispiele

In den Beispielen und Tabellen werden folgende Verbindungen in den erfindungsgemäßen Emulsionen entsprechend Formel (I)

| Verbindung | X ¹ | X ² | X ³ | X ⁴ | M |
|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|
| 1 | O | S | S | O | Ni |
| 2 | O | S | S | O | Pd |
| 3 | S | S | S | S | Ni |
| 4 | S | S | S | S | Pd |

Beispiel 1

Eine eng verteilte Silberiodidbromidchloridemulsion mit ≥ 10 Mol-% Bromid und ≤ 1 Mol-% Iodid, die einen mittleren Kristalldurchmesser von $0,43 \mu\text{m}$ besitzt, wird nach der physikalischen Reife in vier Teile geteilt. Alle Teile erhalten den Zusatz von $2,7 \times 10^{-5}$ mol Gold pro mol Silber in Form des Thiocyanatokomplexes und Natriumthiosulfat in einer Menge, die einer Konzentration von 5 mg labilem Schwefel pro kg Gelatine entspricht und erfindungsgemäß Zusätze der Koordinationsverbindung entsprechend Tabelle 1.

Die Proben werden 50 bis 100 min bei 36°C chemisch gereift und nach Zugabe der üblichen Zusätze auf einem Schichtträger vergossen und getrocknet. Die Schichten werden hinter einem Graustufenkeil in einem Sensitometer belichtet und in einem Entwickler folgender Zusammensetzung entwickelt:

| | |
|--------------------------------|---------------------|
| Monomethyl-p-aminophenolsulfat | 1,5 g |
| Natriumsulfit | 18,0 g |
| Hydrochinon | 2,5 g |
| Kaliumkarbonat | 18,0 g |
| Wasser auf | 1 000 ml auffüllen. |

Die Entwicklungsdauer beträgt 3 min bei 20°C. Nach kurzer

Zwischenwässerung in

Essigsäurelösung 0,2%ig

wird in einem Fixierbad folgender Zusammensetzung 5 min bei 20°C fixiert:

| | |
|----------------------------|---------------------|
| Natriumthiosulfat-5-Hydrat | 200,0 g |
| Kaliumdisulfit | 20,0 g |
| Wasser auf | 1 000 ml auffüllen. |

Danach werden die Proben wie üblich gewässert, getrocknet und am Densitometer ausgemessen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt, wobei die photographischen Daten gegen den nur mit Gold und Schwefel gereiften Typ verglichen werden.

Tabelle 1

| Probe | Verbindung | mol M/mol Ag | ΔE | Dmin |
|-------|------------|----------------------|------------|------|
| A | 2 | $2,5 \times 10^{-4}$ | 0,9 | 0,35 |
| B | 2 | $2,5 \times 10^{-5}$ | 0,8 | 0,30 |
| C | 3 | $5,1 \times 10^{-4}$ | 0,9 | 0,31 |
| D | 4 | $5,1 \times 10^{-4}$ | 1,5 | 0,28 |
| E | 4 | $2,5 \times 10^{-5}$ | 0,9 | 0,35 |

Die Ergebnisse zeigen eine Empfindlichkeitserhöhung bei gleichbleibender oder sinkender Minimaldichte.

Beispiel 2

Auf einem Schichtträger aufgebrachte Proben einer entsprechend Beispiel 1 hergestellten und erfindungsgemäß mit den entsprechenden Verbindungen gereiften Emulsionen werden nach den in der Tabelle 2 angegebenen Lagerzeiten hinter dem Graustufenkeil in einem Sensitometer belichtet und nach den in der Tabelle 2 angegebenen Zeiten in einem Entwickler, wie in Beispiel 1 beschrieben, entwickelt. Die Entwicklungsdauer beträgt 3 min bei 20°C. Anschließend wird wie in Beispiel 1 beschrieben in einem Unterbrecherbad gespült, fixiert, gewässert und getrocknet. Die Proben werden am Densitometer ausgemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2
Belichtung

| | | | 1 Tag nach Beguß | | 6 Monate nach Beguß | |
|-------------|----------|-----------------------|------------------|------------|---------------------|------------|
| | | | Tag der | 14 Tage | Tag der | 14 Tage |
| | | | Belichtung | | Belichtung | |
| Entwicklung | | | | | | |
| Probe | Verbind. | mol Menge M/mol Ag | ΔE | ΔE | ΔE | ΔE |
| A | 4 | $5,1 \times 10^{-4}$ | +1,5 | 1,2 | 1,3 | 1,0 |
| B | 4 | $2,5 \times 10^{-5}$ | +0,9 | 0,8 | 0,9 | 0,7 |

Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Stabilisierungseffekt durch den erfindungsgemäßen Zusatz der Edelmetallkoordinationsverbindungen auf die Empfindlichkeit bei der Lagerung des Materials, sowie für das latente Bild.