



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **246 853 A1**

4(51) G 03 C 1/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 03 C / 288 265 0	(22)	25.03.86	(44)	17.06.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	Karl-Marx-Universität Leipzig, BfNS, 7010 Leipzig, Goethestraße 3-5, DD
(72)	Friese, Matthias, Dipl.-Chem.; Eulitz, Birgit, Dipl.-Chem.; Hoyer, Eberhard, Prof. Dr. sc. nat.; Gahler, Siegfried, Dr.; Berndt, Eckart, Dipl.-Chem.; Sieler, Joachim, Doz. Dr. sc. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung photographischer Silberhalogenidemulsionen und hat die Aufgabe, durch Einsatz spezieller Metallkomplexverbindungen eine verbesserte Sensibilisierung, Klarhaltung und Stabilisierung zu erreichen. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man der photographischen Silberhalogenidemulsion eine definierte Verbindung der allgemeinen Formel



in der M = thiophiles Metallion

L = aliphatischer Dithiaether

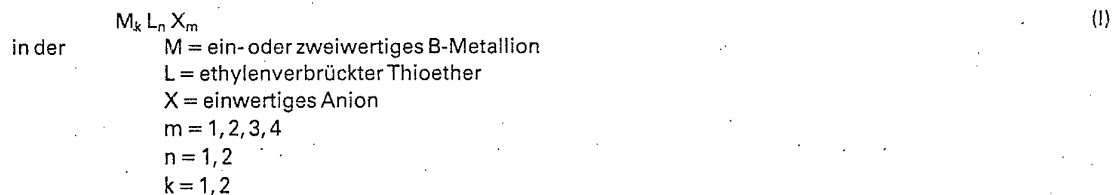
X = einwertiges Anion (vorzugsweise Halogenidion und ClO_4^-)

k, n, m = 1, 2, 3, 4

bedeuten, zusetzt. Die Verbindungen werden mit Vorteil mit anderen chemischen Sensibilisatoren und Emulsionszusätzen zwischen der physikalischen Reife und dem Beguß der Emulsion zugesetzt.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien, **gekennzeichnet dadurch**, daß man mindestens einer photographischen Silberhalogenidemulsion eine Verbindung der allgemeinen Formel



bedeuten, in einer Menge von 2 bis 1000 mg pro kg Emulsion zusetzt.

2. Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß man die Koordinationsverbindung während des gesamten Verlaufs der Emulsionsherstellung zusetzt, mit Vorzug nach Abschluß der physikalischen Reife und dem Beguß.
3. Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der Koordinationsverbindung der allgemeinen Formel (I) M = Pd(II), Pt(II) und Silber(I) ist.
4. Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Metallionen außerdem Cu(I), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Au(III), Ni(II), Hg(II) eingesetzt werden können.
5. Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Thioether 1,8-Dihydroxy-3,6-dithiaoctan verwendet wird.
6. Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß auch 3,12-Dithia-6,9-dioxa-tetradecan, 3,9-Dithia-6,12-dioxa-tetradecan und 6,9-Dithia-3,12-dioxa-tetradecan verwendet werden kann.
7. Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien nach den Punkten 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß man der Emulsion eine Goldverbindung in einer Konzentration von $1,2 \times 10^{-7}$ bis $1,6 \times 10^{-5}$ Mol/Mol Silber zusetzt.
8. Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien nach den Punkten 1 bis 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß man der Emulsion eine Schwefelverbindung in einer Menge von 2 bis 180 mg labilem Schwefel pro kg Gelatine zusetzt.
9. Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien nach den Punkten 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß man der Emulsion eine reduzierende Verbindung in einer Menge zusetzt, die einer Konzentration von 15 bis 330 mg SO₂ pro kg Gelatine entspricht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidaufzeichnungsmaterialien mit verbesserten Eigenschaften, die für die Herstellung photographischer Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bereits bekannt, Silberhalogenidemulsionen zur Erzielung höherer Empfindlichkeiten einer chemischen Reifung in Anwesenheit von Thioethern zu unterziehen. Von Nachteil ist dabei jedoch, daß hierbei in den meisten Fällen ein Anstieg des Schleiers in Kauf genommen werden muß. Dies kann nur durch eine größere Menge Klarhalter teilweise unterdrückt werden. Die meisten Klarhalter haben aber desensibilisierende Wirkung. Dadurch wird aber der durch die Thioether erzielte Empfindlichkeitsgewinn wieder gemindert. Darüber hinaus beeinflussen die Thioether auf Grund ihrer hohen Konzentration, die zur Erzielung eines ausreichend großen Effektes eingesetzt werden muß, genau wie die Klarhalter die nachfolgende spektrale Sensibilisierung negativ. Die Anwendung als chemischer Sensibilisator erfolgt als Zusatz bei der Nachreife oder beim Beguß. Mit Vorteil werden dabei wasserlösliche Verbindungen, die endständige Hydroxylgruppen besitzen, eingesetzt (US-PS 843 638, 846 230, 3506 443, JP-PS 64 577-78).

Auch über eine verbesserte Lagerstabilität so hergestellter Emulsionen wurde berichtet (US-PS 3671 260).

Die Verwendung von Thioethern bei der Steuerung der physikalischen Reife von Silberhalogenidemulsionen ist seit Jahren ein mit guten Erfolgen durchgeführter Prozeß und Stand der Technik.

Thioether werden in der Praxis bei der physikalischen Reife allein oder gemeinsam mit anderen Verbindungen, z. B. 2-Mercaptobenzoessäure (US-PS 3 271 157) oder Rhodiumsalzen (US-PS 3 531 289) eingesetzt. Die eingesetzten Mengen an diesen Thioethern sind verhältnismäßig hoch, und gemessen am eingesetzten Silberhalogenid betragen sie bis zu 10% (US-PS 3 062 646). Außer dem Patent zur gleichzeitigen Anwendung von Rhodiumsalzen wurde zur Anwendung von Edelmetallverbindungen gemeinsam mit Thioethern nichts bekannt.

Metallkoordinationsverbindungen diverser Thioether sind in der Literatur jedoch hinreichend bekannt. Bereits 1925 gelang G. T. Morgan die Darstellung von Komplexen des 2,5-Dithiahexans mit Cu(II), Cu(I), Au(III), Zn(II) u. a. (J. Chem. Soc. 1925, 1917). Seit der offensichtlich ersten Beschreibung der Umsetzung von Dithioethern, nämlich des 3,6-Dithiaoktans mit Cu(II), Cu(I), Hg(II), Pd(II) und Pt(II) durch Tschugajev 1908 (Chem. Ber. 41 [1908], 2222) reißt die Kette der Publikationen zur Herstellung von Thioether-komplexen bis in die jüngste Vergangenheit nicht ab.

Nicht beschrieben ist jedoch die Herstellung und Isolierung von Koordinationsverbindungen von Palladium, Platin und anderen B-Metallen mit wasserlöslichen Thioethern wie 1,8-Dihydroxy-3,6-dithiaoktan.

In der jüngsten Vergangenheit wurde aber ein Verfahren, das einen konzentrierten Einsatz von Metallionen und Thioethern vorsieht, patentiert. Thioether, die als Wachstumsbeschleuniger für Silberhalogenidmikrokristalle fungieren, lassen sich bei hohen Konzentrationen nicht durch klassisches Erstarrenlassen auf Grund von Temperaturerniedrigung in ihrer Wirkung

stoppen. Vielmehr werden zur Emulsion ein- und/oder mehrwertige Edelmetallionen zugegeben, die mit dem Silberhalogenid um den Thioether konkurrieren und mit letzterem offensichtlich Komplexe bilden (DD-PS 224418). Ein Nachteil dieser Verfahrensweise besteht darin, daß zur vollständigen Komplexbildung mit den Thioethern große Mengen an Metallionen, vorzugsweise Edelmetallionen, zugesetzt werden müssen. Beim Einsatz anderer als Edelmetallionen muß die geringere Thiophilie dieser Ionen berücksichtigt werden und deren Menge über die äquivalente Menge hinaus zugegeben werden, um eine nahezu quantitative Komplexbildung und damit einen Entzug aus dem Reifeprozess zu erzielen. Dabei wirken Thioether und Metallion quasi kooperativ.

Im Jahre 1985 gelang es schließlich, Koordinationsverbindungen von B-Metallen mit 1,8-Dihydroxy-3,6-dithiaoctan zu isolieren (Diplomarbeit B. Giese, Karl-Marx-Universität 1985). Dies eröffnete die Möglichkeit des Einsatzes dieser Verbindungen bei der Herstellung photographischer Silberhalogenidemulsionen.

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

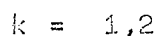
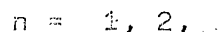
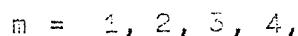
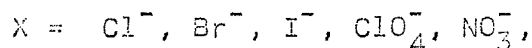
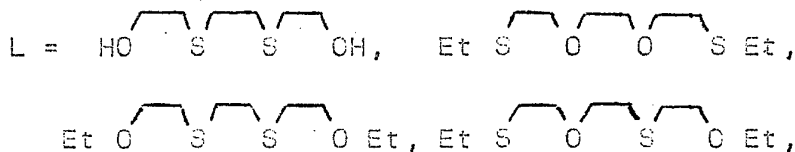
Die Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, zur chemischen Sensibilisierung, Klarhaltung und Stabilisierung von photographischen Silberhalogenidemulsionen, die zur Herstellung von photographischen Aufzeichnungsmaterialien dienen, neue Metallkoordinationsverbindungen zu finden, die eine Erhöhung der Allgemeinempfindlichkeit und/oder einen niedrigen Schleier und/oder eine Stabilisierung derartiger Emulsionen bewirken. Darüber hinaus sollten diese Verbindungen auch in der Verarbeitung von Aufzeichnungsmaterialien auf der Basis von Silberhalogeniden eine Erhöhung der Empfindlichkeit und/oder einen nur niedrigen Schleier erzeugen.

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



(I)

in der M = Ag(I), Cu(I), Cu(II), Zn(II), Hg(II), Cd(II),
Au(III), Ni(II), Pd(II), Pt(II),



bedeuten, zusetzt. Durch die Anwendung dieser Verbindungen in photographischen Silberhalogenidemulsionen werden eine höhere Allgemeinempfindlichkeit der Emulsion bei niedrigem Schleier und eine Stabilisierung der Emulsion erreicht. Die eingesetzten Verbindungen sind gegen Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit stabil und in Wasser oder in mit Wasser in jedem Verhältnis mischbaren Lösungsmitteln gut löslich und werden der Silberhalogenidemulsion zugegeben.

Die Verbindungen können der Emulsion in Konzentrationen von $1,25 \times 10^{-7}$ bis $3,1 \times 10^{-3}$ mol/mol Silber zugesetzt werden. Erfindungsgemäß können die Verbindungen mit Vorteil in Kombination mit anderen chemischen Sensibilisatoren, wie z. B. Gold(III)chlorid, Kalium-bis(thiocyanato)-aurat(I), Ammonium-bis(thiocyanato)-aurat(I), Natrium-bis(thiosulfato)aurat(I) und Tetrachlorogoldsäure sowie deren Salze in Konzentrationen von $1,2 \times 10^{-7}$ bis $1,6 \times 10^{-5}$ mol Gold pro mol Silber, Schwefelsensibilisatoren, wie z. B. Allylthioharnstoff, Thiosemicarbazid, Benzthiazolmethylsulfid, Allylpseudothiohydantionhydrochlorid, Thiomilchsäure, Dithiomilchsäure, Cystein, Methionin, Natriumthiosulfat, Natriumtrithionat, Natriumpentathionat, Natriumsulfid, kolloidaler Schwefel mit einer Konzentration von 2mg bis 180mg an labilem Schwefel pro kg Gelatine und Reduktionsmittel wie z. B. Natriumsulfid in einer Menge, die einer Konzentration von 15mg bis 330mg SO₂ pro kg Gelatine entspricht, eingesetzt werden. Die Verbindungen können der Silberhalogenidemulsion erfindungsgemäß während des gesamten Verlaufs der Emulsionsherstellung zugesetzt werden, mit Vorteil zwischen Beginn der physikalischen Reife und dem Beugß.

Die Anwendung kann in allen Emulsionsarten des Typs

AgX mit X = Cl, Br, I
(X kann einzeln oder in Kombination miteinander auftreten).....

erfolgen. Die derartig zusammengesetzten Emulsionen können sowohl auf klassischem Wege, als auch durch Doppeleinlaufemulsionierung hergestellt werden. Es kann sich um Siedeemulsionen, als auch um Emulsionen handeln, die in Gegenwart von Silberhalogenidlösemitteln wie z. B. Ammoniak, Thioether, Cystein, Bromidüberschuß oder Rhodanid, hergestellt werden.

Die nach dem Verfahren hergestellten Emulsionen können Silberhalogenidkristalle mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,01–5,0 µm enthalten, wobei die Kristallgrößenverteilung monodispers, eng verteilt oder breitverteilt sein kann. Die Kristalle können (100)-, (111)- und (110)-Flächen besitzen. Außerdem kann es sich um Kristalle mit einem hohen Aspektverhältnis (tafelartige Zwillingskristalle), um Kristalle mit einem sphärischen Habitus oder Kristalle mit mehreren Schichten (Kern-Hülle-Kristalle) handeln.

Erfindungsgemäß können der Emulsion auch andere Zusätze, wie Klarhalter, spektrale Sensibilisatoren, Härtungsmittel, Netzmittel, Kuppler u. a. zugesetzt werden.

Die nach der Erfindung hergestellten Emulsionen sind geeignet zur Herstellung photographischer schwarz/weiß- und Farbaufzeichnungsmaterialien. Sie weisen ein verbessertes Empfindlichkeits-/Schleier-Verhältnis auf. Die so erhaltenen Materialien können mit gleich guten Ergebnissen bei Verarbeitungstemperaturen von 15°C bis 49,5°C entwickelt werden.

Ausführungsbeispiele

In den Beispielen und Tabellen werden die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen gemäß Formel (I) wie folgt bezeichnet:

Verbindung Nr.	M	L	X	n	m	k
1	—	$\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{OH}$	—	—	—	—
2	Cu(II)	$\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{OH}$	Cl	2	2	1
3	Ag(I)	— " —	Cl	2	1	1
4	Zn(II)	— " —	Cl	2	2	1
5	Pd(II)	— " —	Cl	2	2	1
6	Pd(II)	$\text{EtO} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{OEt}$	Cl	1	2	1
7	Pt(II)	$\text{HO} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{OH}$	Cl	2	2	1
8	Cu(I)	— " —	ClO ₄	2	1	1

Beispiel 1

Eine eng verteilte Silberiodidbromidchloridemulsion mit ≥ 10 Mol-% Bromid und ≤ 1 Mol-% Iodid, die einen mittleren Kristalldurchmesser von 0,41 µm besitzt wird nach der physikalischen Reife in 8 Teile geteilt. Alle Teile erhalten den Zusatz von 2,7 × 10⁻⁵ mol Grad 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 Zusätze der erfindungsgemäß einzusetzenden Metallkoordinationsverbindungen entsprechend Tabelle 1. Die Proben werden 50 bis 180 Minuten bei 40°C bis 60°C gereift und nach der Zugabe der üblichen Zusätze auf einen Schichtträger vergossen und getrocknet. Die Schichten werden dann hinter einem Graustufenkeil in einem Sensitometer belichtet und in einem Entwickler folgender Zusammensetzung 3 Minuten bei 20°C entwickelt:

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

Nach kurzer Zwischenwässerung in 2%iger Essigsäure wird in einem Fixierbad folgender Zusammensetzung bei 20°C 5 Minuten fixiert:

Natriumthiosulfat-5-hydrat	200,0 g
Kaliumdisulfit	20,0 g
Wasser auf 1 000 ml.	

Anschließend werden die Proben reichlich 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 Nr.	Mol Verb./Mol Ag	ΔE (inlg. E.)	D_{\min}
A	Typ	—	0	0,07
B	1	$2,9 \times 10^{-3}$	+0,1	0,10
C	2	$2,2 \times 10^{-4}$	+0,1	0,07
D	3	$2,1 \times 10^{-4}$	+0,3	0,08
E	4	$8,1 \times 10^{-4}$	+0,25	0,09
F	5	$4,9 \times 10^{-4}$	+0,55	0,07
G	7	$2,1 \times 10^{-3}$	+0,1	0,07
H	8	$2,2 \times 10^{-4}$	+0,1	0,07

Die sensitometrischen Daten zeigen, daß in allen Fällen eine Empfindlichkeitssteigerung bei nahezu gleich niedriger Minimaldichte erreicht werden konnte.

Beispiel 2

Auf einem Schichtträger aufgebraute Proben einer entsprechend Beispiel 1 hergestellten und erfindungsgemäß mit den Verbindungen 1–8 gereiften Emulsionen werden nach den in Tabelle 2 angegebenen Zeiten belichtet und einer Verarbeitung wie in Beispiel 1 angegeben unterzogen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Belichtung			3 Monate nach Beguß			
Entwicklung			Tag der		10 Tage	
Probe	Verbindung Nr.	Mol Verb./Mol Ag	Bel.		n. Bel.	
			ΔE	D_{\min}	ΔE	D_{\min}
A	Typ	—	0	0,15	0	0,14
B	1	$1,5 \times 10^{-3}$	+0,1	0,30	+0,1	0,28
C	3	$2,1 \times 10^{-4}$	+0,1	0,20	+0,1	0,18
D	5	$4,9 \times 10^{-4}$	+0,5	0,14	+0,5	0,14

Die Ergebnisse zeigen, daß die so hergestellten Emulsionen auch noch nach 3 Monaten Lagerung bei Zimmertemperatur über einen ausgezeichneten Sensibilisierungseffekt verfügen und das Latentbild durch den Einsatz der Verbindungen stabil bleibt.

Beispiel 3

Zu einer Beispiel 1 verwendeten Emulsion werden erfindungsgemäß die Metallkoordinationsverbindungen und eine Menge Schwefel zugegeben, die größer als in Beispiel 1 ist. Die zugesetzten Mengen der Metallverbindungen und des Thiosulfats sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die so erhaltenen Verbindungen werden gemäß Beispiel 1 verarbeitet und ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Probe	Mol $S_2O_3^{2-}$ /Mol Ag	Mol Verb. Nr. 5/Mol Ag	ΔE	D_{\min}
A	—	—	0	0,07
B	$2,7 \times 10^{-5}$	—	+0,05	0,09
C	$2,7 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-4}$	+0,25	0,09
D	$2,7 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-3}$	+0,20	0,35
E	$5,4 \times 10^{-5}$	—	+0,20	0,10
F	$5,4 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-4}$	+0,20	0,12
G	$5,4 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-3}$	+0,25	0,40

Die sensitometrischen Ergebnisse zeigen, daß auch eine optimal mit Schwefel sensibilisierte Emulsion, die zusätzlich noch die Metallkoordinationsverbindungen enthält, eine höhere Empfindlichkeit aufweist und/oder der Schleier deutlich unterdrückt werden kann.

Beispiel 4

Eine monodisperse kubische Silberbromidemulsion mit einem Kristalldurchmesser von $0,49 \mu m$ wird nach der physikalischen Reife in 5 Teile geteilt und mit Zusätzen entsprechend Tabelle 4 versetzt und entsprechend Beispiel 1 gereift und verarbeitet.

Probe	Verbindung Nr.	Mol Veb./Mol Ag	Mol Au/Mol Ag	ΔE	D_{min}
A	Typ	—	$2,7 \times 10^{-5}$	0	0,08
B	1	$9,8 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-5}$	+0,2	0,17
C	5	$4,9 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-5}$	+0,1	0,08
D	1	$9,8 \times 10^{-4}$	—	+0,2	0,25
E	5	$4,9 \times 10^{-4}$	—	-0,1	0,09

Die sensitometrischen Ergebnisse zeigen, daß auch beim Vorliegen von monodispersen Emulsionen, die nur wenig zum Korngrößenwachstum beim Vorliegen potentieller Silberhalogenidlösemittel neigen, eine Steigerung der Empfindlichkeit und eine Schleiersenkung zu beobachten ist.