



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

204 322

Int.Cl.³

3(51) G 03 C 1/02

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C/ 2388 896

(22) 12.04.82

(44) 23.11.83

(71) VEB FILMFABRIK WOLFEN;DD;

(72) LEGUTKE, HEINRICH,DR. DIPL.-CHEM.;JAEKEL, REINHARD,DR. DIPL.-CHEM.;

PIETSCH, HERWARD,PROF. DIPL.-CHEM.;DD;

(73) siehe (72)

(74) VIKTORIA PRELL VEB FILMFABRIK WOLFEN PATENTABTEILUNG 4440 WOLFEN 1. PUSCHKINPLATZ

1

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG FOTOGRAFISCHER GELATINEHALTIGER SILBERHALOGENID-EMULSIONEN

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von Emulsionen für Color- und Schwarzweiß-Filmmaterialien. Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zu schaffen, mit dem bei Einsatz sauer aufgeschlossener Gelatinen mit pH-Werten größer 6 keine Beeinflussung des Kornwachstums, Verschlechterung der chemischen und spektralen Sensibilisierung sowie Bildung entwicklungsfähiger Latentbildkeime mehr auftritt. Dies wird dadurch erreicht, indem die Fällung des Silberhalogenids in Gegenwart eines oder mehrerer Derivate von sauer aufgeschlossenen Gelatinen erfolgt. Es können Derivate von sauer aufgeschlossenen Schweinehaut- und/oder Knochengelatinen, z. B. Phthaloyl- und/oder Carbamoylderivate verwendet werden.

Dr. Jäkel
Prof. Dr. Pietsch
Dr. Legutke

Int.Cl.³ : G 03 C, 1/02

Verfahren zur Herstellung fotogra-
fischer gelatinehaltiger Silberha-
logenid-Emulsionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung fotogra-
fischer gelatinehaltiger Silberhalogenid-Emulsionen. Mit die-
sen Emulsionen können ein- und mehrschichtige Color- und
Schwarz/Weiß-Filmmaterialien hergestellt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß bei der Herstellung silberhalogenidhaltiger
fotografischer Emulsionen nach den üblichen Verfahren der Wasch-
und der Flocktechnologie (James, Th. "The Theory of the Photo-
graphic Process"; 5. Ed. Macmillan Publishing Co. Inc. New
York and London (1977)) weltweit vorwiegend alkalisch auf-
geschlossene Gelatinen aus Rinderknochen und Häuten mit iso-
ionischen pH-Werten unter 6 eingesetzt werden. Sauer aufge-
schlossene Gelatinen aus Knochen und besonders Schweineschwar-
ten finden nur beschränkte Anwendung, meistens in Überzügen oder
Rückschichten (Croome, R.J.; Clegg, F.G. "Photographic Gelatin"
Focal Press London/New York 1965). Diese Gelatinen weisen in
silberhalogenidhaltigen lichtempfindlichen Emulsionen oftmals
desensibilisierende Eigenschaften auf und unterdrücken bzw.
verzögern die physikalische Entwicklung.

Weiterhin werden negative Beeinflussungen des Wachstums der Silberhalogenidkristalle sowie der chemischen und spektralen Sensibilisierung beobachtet. Ein Einsatz in lichtempfindlichen Emulsionen ist daher mit Einschränkungen verbunden, d.h., diese Gelatinen dürfen sich nicht während der Silberhalogenidfällung im Reaktionssystem befinden und können nur teilweise nach Abschluß der Fällung bzw. nach Fixierung der fotografischen Qualität im Anschluß an die chemische Reifung zugesetzt werden. Um die negativen Eigenschaften dieser Gelatinen weitgehend zu unterdrücken, ist ebenfalls bekannt, sie mit Aktivkohle oder anorganischen Absorbern zu behandeln, sie mit Ionenaustauschern zu entsalzen oder sie durch Behandlung mit Oxidationsmitteln und Salzen zu inaktivieren. Bekannt sind auch Derivatisierungsverfahren, die auf Carboxymethylierung der Gelatine durch Reaktion mit Halogenfettsäuren, wie z.B. Bromessigsäure oder Umsetzung mit Alkylsulfonaten beruhen (DE-AS 1 244 573). Damit soll die Verzögerung der physikalischen Entwicklung besonders bei Verwendung sauer aufgeschlossener Schweinehautgelatinen weitgehend gemindert werden.

Mit den dargestellten Verfahren werden die oben genannten Mängel hinsichtlich Beeinflussung des Kornwachstums, der Verschlechterung der chemischen und spektralen Sensibilisierung sowie der Bildung entwicklungsfähiger Latentbildkeime, wenn sauer aufgeschlossene Schweinehaut- bzw. Knochengelatinen während der Silberhalogenidfällung anwesend sind, jedoch nicht beseitigt.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Erweiterung der Gelatine- und Gelatinerohstoffbasis für die fotochemische Industrie.

Darlegung des Wesen der Erfindung

Die bei der Anwendung von sauer aufgeschlossenen Gelatinen in fotografischen Emulsionen auftretenden negativen Eigenschaften

konnten mit den bisher bekannten Verfahren nie völlig ausgeschlossen werden, so daß ihr Einsatzbereich nur begrenzt ist.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, mit dem die bei dem Einsatz sauer aufgeschlossener Gelatinen mit isoionischen pH-Werten größer 6 erhaltenen Mängel hinsichtlich Beeinflussung des Kornwachstums, der Verschlechterung der chemischen und spektralen Sensibilisierung sowie der Bildung entwicklungsfähiger Latentbildkeime, vermieden werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei der Herstellung von fotografischen gelatinehaltigen Silberhalogenid-Emulsionen die Fällung des Silberhalogenids in Gegenwart eines oder mehrerer Derivate von sauer aufgeschlossenen Gelatinen mit pH-Werten größer 6 erfolgt.

Es gehört zu den besonderen Vorteilen der Erfindung, daß die genannten negativen Auswirkungen sauer aufgeschlossener Gelatinen, die besonders während der Silberhalogenidfällung auftreten, vermieden werden, wenn erfindungsgemäß die Aminogruppen dieser Gelatinen durch geeignete Reaktanten blockiert werden.

Mit den Aminogruppen der Gelatine können beispielsweise Alkylierungs- und Acetylierungsmittel, Sulfonylchloride, Divinylsulfone, Ketene, Anhydride, Benzoylhalogenide, substituierte Harn- und Isoharnstoffe reagieren. Die Herstellung der entsprechenden Gelatinederivate erfolgt nach in der Literatur beschriebenen Syntheseverfahren.

Als besonders geeignet erweisen sich Phthaloylderivate, oder Phenylcarbamoylderivate, die in Anlehnung an das USP 2 614 928 hergestellt wurden.

Diese Derivate sauer aufgeschlossener Gelatinen auf Basis Rinderknochen oder Schweinehäuten können auch während der Silberhalogenidfällung eingesetzt werden, ohne daß die beschriebenen, die Emulsionsqualität beeinflussenden Mängel auftreten.

Die Herstellung der Emulsionen kann nach der Wasch- oder Flocktechnologie erfolgen. Die Flockung kann sowohl im Anschluß an die Silberhalogenidfällung als auch in einer späteren Prozeßstufe durch pH-Wert-Reduzierung durchgeführt werden, wobei mehrmalige Flockprozesse ebenfalls möglich sind. Das Verfahren ist für Koch- und Ammoniakemulsionen des Positiv-, Negativ-, Repro- und sonstiger Emulsionstypen anwendbar. Die chemische Sensibilisierung erfolgt in üblicher Weise.

Die Erfindung soll an nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Verschiedene hochempfindliche Silberbromidioididemulsionen des Siede- und Ammoniaktyps werden jeweils optimal gereift und mit einer Silberflächendichte von 10 g Ag/m^2 auf Azetylzelluloseunterlage vergossen.

Die Belichtung erfolgt hinter einem Stufenkeil mit Schwärzungsanstieg T_2 ; $1/25$ Sekunde, $4 \times 100 \text{ W}$.

Entwicklung : 4 Minuten ORWO 40

Fixierung : 20 Minuten ORWO 303

Wässerung : 20 Minuten

In den Tabellen werden 1. die fotografischen Eigenschaften von Emulsionen auf Basis alkalisch aufgeschlossener und sauer aufgeschlossener Gelatinen gegenübergestellt, 2. die erfindungsgemäß eingesetzten Derivate von Gelatinen nach alkalischem und saurem Aufschluß verglichen.

Beispiel 1

Es wird eine hochempfindliche Silberbromidioididemulsion des Ammoniaktyps, mit einem Iodidanteil von 2 Mol% und einer Durchschnittskorngröße von $0,55 \mu\text{m}$, nach dem Waschverfahren hergestellt.

Verwendete Gelatine während der Silber- halogenidfällung	rel. Empfind- lichkeit	γ	D _{min}
1.alkalisch aufgeschl. Knochengelatine	100	3,4	0,12
2.sauer aufgeschl. Schweinehautgelatine	80	2,0	0,13
3.Phthaloylderivat von 1.	108	3,4	0,11
4.Phthaloylderivat von 2.	104	3,5	0,13
5.Carbamoylderivat von 1.	106	3,4	0,12
6.Carbamoylderivat von 2.	106	3,5	0,12

Beispiel 2

Es wird eine hochempfindliche Silberbromidioididemulsion des Siedeemulsionstyps, mit einem Iodidanteil von 1 Mol% und einer Durchschnittskorngröße von 0,55 μ m, nach dem Waschverfahren hergestellt.

Verwendete Gelatine während der Silber- halogenidfällung	rel. Empfind- lichkeit	γ	D _{min}
1.alkalisch aufgeschl. Knochengelatine	100	3,2	0,10
2.sauer aufgeschl. Schweinehautgelatine	75	1,95	0,11
3.Phthaloylderivat von 1.	102	3,25	0,11
4.Phthaloylderivat von 2.	100	3,4	0,10
5.Carbamoylderivat von 1.	104	3,3	0,10
6.Carbamoylderivat von 2.	104	3,4	0,11
7.Phthaloylderivat einer sauer aufgeschl. Knochen- gelatine	100	3,25	0,10

Beispiel 3

Es wird eine hochempfindliche Silberbromidioididemulsion des Ammoniaktyps, mit einem Iodidanteil von 2 Mol% und einer Durchschnittskorngröße von 0,55 μm , nach der Flocktechnologie hergestellt.

Verwendete Gelatine während der Silber- halogenidfällung	rel. Empfind- lichkeit	γ	$D_{\min}$
1.alkalisch aufgeschl. Knochengelatine (Flockung mit Flock- mittel)	100	3,1	0,14
2.sauer aufgeschl. Schweinehautgelatine (Flockung mit Flock- mittel)	65	1,85	0,11
3.Phthaloylderivat von 1.	105	3,1	0,10
4.Phthaloylderivat von 2.	102	3,0	0,12
5.Phthaloylderivat einer sauer aufgeschl. Knochen- gelatine	100	3,0	0,12

Beispiel 4

Es wird eine hochempfindliche Silberbromidioididemulsion des Siedeemulsionstyps, mit einem Iodidanteil von 1 Mol% und einer Durchschnittskorngröße von 0,55 μm , nach der Flocktechnologie hergestellt.

Verwendete Gelatine während der Silber- halogenidfällung	rel. Empfind- lichkeit	γ	$D_{\min}$
1.alkalisch aufgeschl. Knochengelatine (Flockung mit Flock- mittel)	100	2,9	0,12

Verwendete Gelatine während der Silber- halogenidfällung	rel. Empfind- lichkeit	γ	D _{min}
2.sauer aufgeschl. Schweinehautgelatine (Flockung mit Flock- mittel)	55	1,7	0,12
3.Phthaloylderivat von 1.	104	3,1	0,12
4.Phthaloylderivat von 2.	102	3,1	0,12
5.Phthaloylderivat einer sauer aufgeschl. Kno- chengelatine	104	3,0	0,11

Aus den Tabellen der Beispiele 1-4 ist ersichtlich, daß bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens die ungünstigen Eigenschaften sauer aufgeschlossener Gelatinen gegenüber alkalisch aufgeschlossenen Gelatinen nicht mehr auftreten.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Verfahren zur Herstellung fotografischer gelatinehaltiger Silberhalogenid-Emulsionen, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h, daß die Fällung des Silberhalogenids in Gegenwart eines oder mehrerer Derivate von sauer aufgeschlossenen Gelatinen mit pH-Werten größer 6 erfolgt.
2. Verfahren zur Herstellung fotografischer gelatinehaltiger Silberhalogenid-Emulsionen nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h, daß Derivate von sauer aufgeschlossenen Schweinehaut- und/oder Knochengelatinen verwendet werden.
3. Verfahren zur Herstellung fotografischer gelatinehaltiger Silberhalogenid-Emulsionen nach Punkt 1 und 2, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h, daß Phthaloyl- und/oder Carbamoylderivate verwendet werden.