



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 281 733 A7

5(51) G 03 C 1/06

PATENTAMT der DDR

(21)	AP G 03 C / 308 293 4	(22)	27.10.87	(45)	22.08.90
(71)	VEB Fotochemische Werke Berlin, Friedrichshagener Straße 9, Berlin, 1170, DD				
(72)	Burczyk, Leonhard, Dipl.-Ing.-Ök.; Welzel, Helmut, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schütze, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Neichsner, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Bollenbach, Günter; Bioler, Jürgen, DD				
(73)	siehe (71)				
(54)	Verfahren zur Herstellung einer fotografischen Silberbromid-jodid-Emulsion mit verminderter Druckempfindlichkeit				

(55) fotografische Materialien; Emulsion; Schleier; Empfindlichkeit; Druckempfindlichkeit; Polyacrylat; Jodid
 (57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer silberreichen Bromid-jodid-Emulsion mit verminderter Druckempfindlichkeit. Aufgabe der Erfindung ist es, eine Verminderung der Druckempfindlichkeit einer silberreichen fotografischen Emulsion ohne wesentliche Verminderung der Bindemittelzusammensetzung zu erzielen. Diese Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß der Emulsion nach Beendigung der physikalischen Reifung, d. h. zu Beginn der chemischen Reifung oder auch unmittelbar vor dem Beguß, auf 1 kg-Mol umgesetztes Silbernitrat 0,1 bis 3,0 g-Mol Kaliumjodid als wäßrige Lösung zugesetzt werden. Durch Zusatz eines Weichmachers, insbesondere eines Acrylatbausteine enthaltenden Polymer-Latex, vor dem Beguß kann der Effekt noch verstärkt werden.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung einer fotografischen Silberbromid-jodid-Emulsion mit verminderter Druckempfindlichkeit bei gleichbleibenden sensitometrischen Eigenschaften, dadurch gekennzeichnet, daß der Emulsion auf 1 kmol (169,9 kg) umgesetztes Silbernitrat nach Beendigung der physikalischen Reifung und/oder zu Beginn der chemischen Reifung 0,1 bis 3,0 mol (16 bis 500 g) Kaliumjodid als wäßrige Lösung zugegeben werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer silberreichen Silberbromid-jodid-Emulsion mit verminderter Druckempfindlichkeit sowie die danach hergestellte fotografische Emulsion, die zur Produktion von fotografischen Materialien, insbesondere Röntgenfilmen, besonders geeignet ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Werden fotografische Materialien, insbesondere solche, die relativ dünne Schichten silberreicher Emulsionen aufweisen, einer Beanspruchung durch Druck oder Biegen unterworfen, so treten Fehler auf, die auf Desensibilisierungs- oder auch auf Sensibilisierungserscheinungen beruhen und die wahrscheinlich das Ergebnis von Spannungen in den Silberhalogenid-Körnern sind, welche durch das Bindemittel auf diese übertragen werden. Diese Erscheinung, die besonders häufig bei hochempfindlichen, beidseitig beschichteten Röntgenmaterialien auftritt, wird in der Fachliteratur meist als „Kinking-Effekt“ bezeichnet (vgl. u. a.: X-ray films/-materials/Carpender, J. W. – Res. Discl. [1979] – S. 433–441). Zur Vermeidung dieses Nachteils sind bereits zahlreiche Lösungen beschrieben worden, wobei als Lösungsweg fast durchweg eine Modifizierung der verwendeten Bindemittel, insbesondere der teilweise Ersatz von Gelatine durch andere Polymere, vorgeschlagen wurde (z. B. DE-OS 2048455, 2049150). Sehr oft handelt es sich dabei um Stoffe, die auch als Weichmacher und/oder Antischleiermittel wirken. Um die Druckempfindlichkeit der Emulsion deutlich zu vermindern, müssen diese Polymere jedoch in weitaus größerer Konzentration zugesetzt werden, als dies bei ihrer Verwendung als Weichmacher oder Antischleiermittel notwendig ist. In diesen Konzentrationen zeigen sie jedoch verschiedene nachteilige Wirkungen, von denen eine Verringerung der fotografischen Empfindlichkeit die häufigste ist.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist daher die Herstellung einer silberreichen fotografischen Emulsion mit verminderter Druckempfindlichkeit ohne Verschlechterung der sensitometrischen Eigenschaften, insbesondere der fotografischen Empfindlichkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Verminderung der Druckempfindlichkeit einer silberreichen fotografischen Emulsion ohne wesentliche Veränderungen an der Bindemittelzusammensetzung zu erzielen, d. h. zum Beispiel durch Eingriffe direkt am Silberhalogenidkorn dessen Empfindlichkeit gegen auftretende Spannungen herabzusetzen.

Es ist bereits seit längerer Zeit bekannt, zur Erzielung bestimmter fotografischer Eigenschaften Silberhalogenidkörner mit uneinheitlichem Kornaufbau und/oder unterschiedlicher Kristallstruktur herzustellen. Vorherrschend sind dabei Silberjodid-bromidkörner, deren Jodidgehalt auf den Kern oder 1–3 innere Zonen beschränkt ist; diese Silberhalogenidkörner haben häufig einen tafelförmigen Kristallbau und führen zu Emulsionen mit besonders hoher Empfindlichkeit für sichtbares Licht (z. B. DE-OS 3205896, 3241634, 3241645, 3241639, 3310609). Es ist jedoch auch eine Patentschrift bekannt, nach der eine Verringerung der Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen (Bildung schwarzer und weißer Flecke) dadurch erzielt werden soll, daß auf Körner einer Silberbromid- bzw. Silberbromid-jodid-Emulsion Silberchlorid ausgefällt wird (DE-AS 2144127); über dabei eintretende Änderungen der fotografischen Eigenschaften werden keine Angaben gemacht.

Es wurde nun gefunden, daß eine erhebliche Verminderung der Druckempfindlichkeit von silberreichen fotografischen Emulsionen dadurch erzielt werden kann, daß der Emulsion nach Beendigung der physikalischen Reifung auf 169,9 kg (1 kg-Mol) umgesetztes Silbernitrat 16 bis 500 g (0,1 bis 3,0 g-Mol) Kaliumjodid als wäßrige Lösung zugesetzt werden. Dieser Zusatz kann zweckmäßigerweise zu Beginn der chemischen Reifung, aber auch erst unmittelbar vor dem Beguß erfolgen. Die fotografischen Eigenschaften der so behandelten Emulsionen werden dadurch nicht negativ beeinflusst.

Bei den silberreichen Emulsionen, die für die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens in Frage kommen, handelt es sich vorzugsweise um sog. Ammoniak-Emulsionen, die von wasserlöslichen Begleitstoffen, die aus dem Fällungsprozeß stammen, nach dem Flockverfahren weitgehend gereinigt worden sind. Es ist zu vermuten, daß das Jodid auf die Oberfläche der Silberhalogenidkörner, die praktisch ausschließlich aus Silberbromid besteht, nach Art einer Konvertierung einwirkt. Die Emulsion kann außerdem vor dem Beguß mit einem Weichmacher (z. B. dem Acrylat-Terpolymer Scopacryl D317, Handelsprodukt des VE Kombinat Chemische Werke Buna, eingesetzt als neutralisierter wäßriger Latex) versetzt werden, wodurch eine weitere Verminderung der Druckempfindlichkeit hervorgerufen wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Aus 10,8 kg Silbernitrat wurde durch Lösen, Überführen in den Diamminkomplex und Eingießen in 3 annähernd gleichen Anteilen in eine Lösung von 6,75 kg Ammoniumbromid, 183 g Kaliumjodid und 0,8 kg Gelatine bei 45°C eine Silberbromid-jodid-Emulsion hergestellt.

Nach jedem Guß der Diamminkomplex-Lösung wurde der Ansatz 10 min digeriert. Die so hergestellte Rohemulsion wurde bei pH 5,7 (z. B. mit einem nach DD-PS 59686 hergestellten carboxylgruppenhaltigen Flockmittel) geflockt und zweimal gewaschen. Das Flockulat wurde mit destilliertem Wasser aufgenommen, mit 4,8 kg Gelatine versetzt und mit destilliertem Wasser auf 42 l aufgefüllt. Dieser Ansatz wurde in 2 gleiche Teile (A und B) geteilt, Teil B wurde mit weiteren 15 g Kaliumjodid in 50 ml Wasser versetzt und beide Teile in gleicher Weise mit Natriumthiosulfat und einer Goldkomplex-Lösung chemisch gereift. Danach wurden beide Proben nochmals in zwei gleiche Teile (A 1, A 2 bzw. B 1, B 2) geteilt, von denen je einer (A 2 bzw. B 2) mit je 1 250 ml einer 16%igen Lösung eines Acrylatpolymeren-Latex (Scopacryl D317, neutralisiert – Handelsprodukt des VE Kombinat Chemische Werke Buna) und die anderen beiden Anteile (A 1 bzw. B 1) mit den entsprechenden Mengen destillierten Wassers versetzt wurden. Dann wurden die üblichen Begußzusätze (Stabilisatoren, Netz- und Härtungsmittel) zugegeben und die Emulsionsproben auf präparierter PETP-Unterlage mit einer Schichtdicke von 180 µm vergossen. Die so erhaltenen Filmproben wurden nach TGL 143-408/10 auf Empfindlichkeit und Schleier sowie nach der Methode von Meerkämper (Photogr. Sci. Engng. 2 [1952], S. 231) mit einem Biegeradius von 3 mm auf Druckschleier geprüft. Die Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Probe	KJ-Zusatz	Acrylat-Zusatz	Empfindlichkeit (XEZ)	Schleier	Druckschleier n. Meerkämper
A 1	–	–	22	0,03	0,43
A 2	–	+	22	0,03	0,38
B 1	+	–	22	0,03	0,19
B 2	+	+	22	0,03	0,10

Die erhaltenen Werte zeigen, daß durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine erhebliche Verminderung der Druckempfindlichkeit ohne Verschlechterung der sensitometrischen Werte erreicht wird.

Beispiel 2:

Aus 10,8 kg Silbernitrat wurde analog Beispiel 1 eine fotografische Silberhalogenid-Emulsion hergestellt, geflockt und chemisch gereift. Die Hälfte dieses Ansatzes wurde vor dem Beguß mit den üblichen Begußzusätzen (Stabilisatoren, Netz- und Härtungsmittel) und einer Lösung von 375 g Gelatine in 2,5 l Wasser, die andere Hälfte mit den gleichen Begußzusätzen und 2,5 l einer 16%igen Lösung des in Beispiel 1 genannten Latex sowie 15 g Kaliumjodid versetzt. Dann wurden beide Anteile wie vorstehend beschrieben vergossen und ausgeprüft. Bei gleichen sensitometrischen Werten betrug der Druckschleier nach Meerkämper für die Vergleichsprobe 0,43, für die erfindungsgemäß hergestellte Probe 0,12. Auch hier erfolgte also ein deutlicher Rückgang der Druckempfindlichkeit ohne Verschlechterung der sensitometrischen Eigenschaften.