



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 03 C / 276 156 2	(22)	10.05.85	(44)	02.07.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, 4440 Wolfen 1, DD

(72) Friese, Matthias, Dipl.-Chem.; Hoyer, Eberhard, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Liebscher, Jürgen, Dr. Dipl.-Gewerbelehrer; Berndt, Eckart, Dipl.-Chem., DD

(54) Fotografische Silberhalogenidemulsion

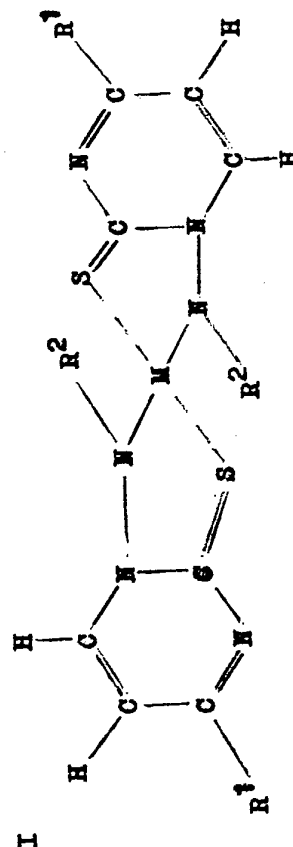
(57) Die Erfindung betrifft eine fotografische Silberhalogenidemulsion, die für die Herstellung fotografischer Schwarzweiß- und Farbaufzeichnungsmaterialien geeignet ist. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß in einer fotografischen Silberhalogenidemulsion gelöst, die Verbindungen der allgemeinen Formel I,

in der M = Übergangsmetall

R¹ = Aryl, substituiertes ArylR² = H, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl,

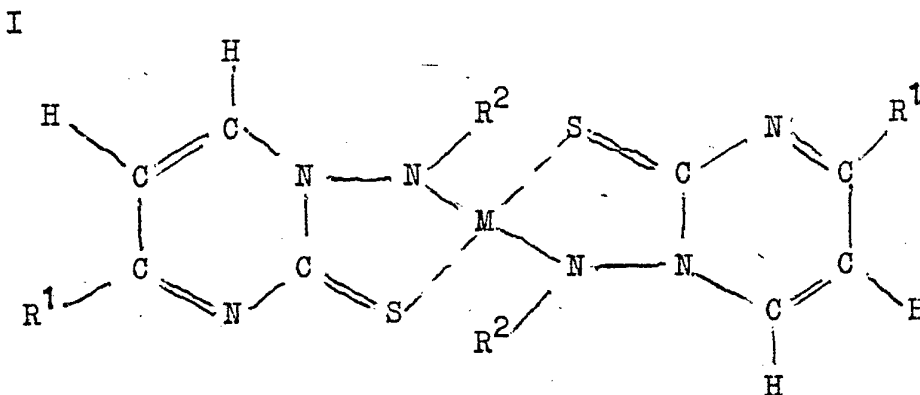
substituiertes Aryl, Acyl, substituiertes Acyl, Tosyl

bedeuten, enthält. Formel I



Erfindungsanspruch:

1. Fotografische Silberhalogenidemulsion mit Übergangsmetallverbindungen, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie eine Verbindung der allgemeinen Formel



in der M = Übergangsmetall

R¹ = Aryl, substituiertes Aryl

R² = H, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Acyl, substituiertes Acyl, Tosyl

bedeuten, in einer Menge von 10⁻⁷ bis 10⁻³ mol pro mol Silber enthält.

2. Fotografische Silberhalogenidemulsion mit Übergangsmetallverbindungen nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Übergangsmetall ein Element der Gruppe VIII b des Periodensystems ist.
3. Fotografische Silberhalogenidemulsion mit Übergangsmetallverbindungen nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Übergangsmetall Nickel, Palladium, Platin ist.

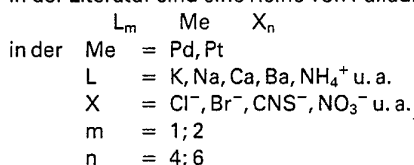
Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine fotografische Silberhalogenidemulsion, die für die Herstellung fotografischer Schwarzweiß- und Farbaufzeichnungsmaterialien geeignet ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, Edelmetallverbindungen zur chemischen Sensibilisierung, Stabilisierung und Klarhaltung fotografischer Silberhalogenidemulsionen zu verwenden.

In der Literatur sind eine Reihe von Palladium- bzw. Platin-II- und -IV-Verbindungen der allgemeinen Formel



bedeuten, beschrieben (US-PS 2448060, 2472631, 2540086, 2598079, DE-AS 1174156, 1175073).

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

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

Die bekannten Edelmetallverbindungen bewirken in Direktpositivemulsionen 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 fotografischen Emulsionen wird von einer Reihe von Faktoren bestimmt. Diese sind z. B. die Art und die Oxydationsstufe des Edelmetalls, die Konzentration des Edelmetalls in der Silberhalogenidemulsion, die Art der Liganden, die Art der Silberhalogenidemulsion, die Halogenidzusammensetzung der Emulsion und die Emulsionskristallparameter (mittlerer Kristalldurchmesser und Kristallgrößenverteilung). Nicht zuletzt sind der Zeitpunkt der Zugabe der Edelmetallverbindungen 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.

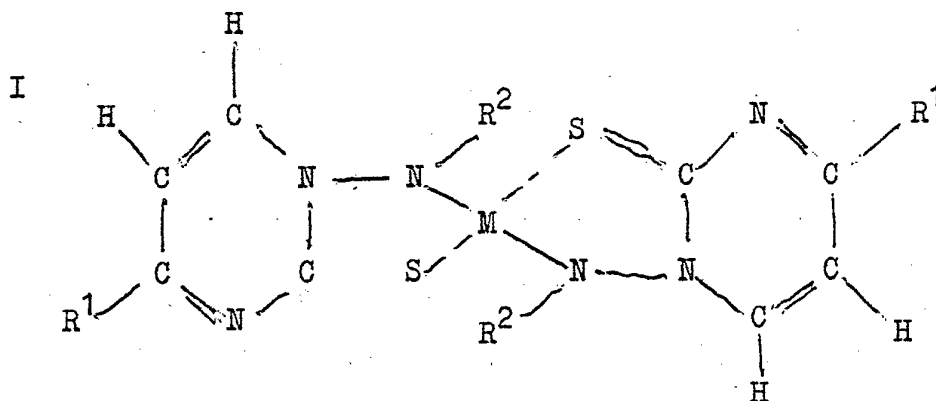
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine fotografische Silberhalogenidemulsion mit verbesserten fotografischen Eigenschaften.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Verbindungen zu finden, die sich zur chemischen Sensibilisierung, Klarhaltung und Stabilisierung fotografischer Silberhalogenidemulsionen eignen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß in einer fotografischen Silberhalogenidemulsion gelöst, die Verbindungen der allgemeinen Formel



in der M = Übergangsmetall

R¹ = Aryl, substituiertes Aryl

R² = H, Alkyl, substituiertes Alkyl, Aryl, substituiertes Aryl, Acyl, substituiertes Acyl, Tosyl

bedeuten, enthält.

Durch die Anwendung dieser Verbindungen in fotografischen Silberhalogenidemulsionen werden eine verbesserte Empfindlichkeit bei niedrigem Schleier und eine Stabilisierung erreicht. Die gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit stabilen Metallverbindungen sind gut in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln löslich.

In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und den Herstellungsbedingungen der Emulsion können die Verbindungen in Konzentrationen von 10^{-7} bis 10^{-3} mol Metall pro mol Silber eingesetzt werden.

Die Verbindungen der erfindungsgemäßen Emulsion können vorteilhaft 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 Salze, in Konzentrationen von 10^{-7} bis 10^{-3} mol Gold pro mol Silber, Schwefelsensibilisatoren mit einer Konzentration an labilem Schwefel bis 180 mg pro kg Gelatine und Reduktionsmitteln in einer Menge, die einer Konzentration bis 330 mg SO₂ pro kg Gelatine entspricht, eingesetzt werden.

Diese Verbindungen können den Silberhalogenidemulsionen während des gesamten Verlaufs der Emulsionsherstellung zugesetzt werden. Als günstig erweist sich, sie zwischen dem Beginn der physikalischen Reifung und dem Beguß zuzusetzen. Die 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 Silberhalogenidlösungsmitteln, wie z. B. Ammoniak, Rhodanide, Thioether, Thiosulfate, Halogenide in großem Überschuß, welche die physikalische Reifung beschleunigen, hergestellt werden.

Auch können Kombinationen der genannten Silberhalogenidlösungsmittel eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen können Silberhalogenidkristalle mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,01–5 µm enthalten, wobei die Kristallgrößenverteilung 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 mit sowohl /100/- als auch /111/-Flächen, Zwillingskristalle und Kristalle mit einem sphärischen Habitus sein.

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

Die nach der Erfindung erhaltenen Emulsionen sind geeignet zur Herstellung fotografischer 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 20 bis 50°C entwickelt werden.

Ausführungsbeispiele

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

Verbindung	M	R ¹	R ²
I	Pd ²⁺	-C ₆ H ₄ -Cl	-SO ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₃
II	Pd ²⁺	-C ₆ H ₅	-H
III	Pd ²⁺	-C ₆ H ₄ -CH ₃	-CO-CH ₃

Beispiel 1

Eine engverteilte Silberiodidbromidchloridemulsion mit ≥ 10 mol-% Bromid und ≤ 1 mol-% Iodid, welche einen mittleren Kristalldurchmesser von $0,43 \mu\text{m}$ besitzt, wird nach der physikalischen Reifung in 3 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 Zusätze der Koordinationsverbindungen 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 dann 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 ORWO 200 wird in einem Fixierbad folgender Zusammensetzung 5 min. bei 20°C fixiert:

Natriumthiosulfat-5-Hydrat	200 g
Kaliumdisulfit	20 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 fotografischen Daten gegen den nur mit Gold und Schwefel gereiften Typ verglichen werden.

Tabelle 1

Probe	Verbindung	Menge mol/Pd mol/Ag	ΔE	$D_{\min 3'}$
1	Typ	—	—	0,25
2	I	$5,96 \times 10^{-4}$	+1,0	0,26
3	III	$5,96 \times 10^{-4}$	+1,5	0,23

Die Ergebnisse zeigen eine Empfindlichkeitserhöhung bei gleichbleibender Minimaldichte.

Beispiel 2

Auf einem Schichtträger aufgebrachte Proben einer erfindungsgemäß entsprechend Beispiel 1 hergestellten und gereiften Emulsion werden nach den in Tabelle 2 angegebenen Lagerzeiten hinter einem Graustufenkeil in einem Sensitometer belichtet und nach den ebenfalls in Tabelle 2 angegebenen Zeiten in einem Entwickler, wie in Beispiel 1 beschrieben, entwickelt. Die Entwicklungsdauer beträgt 3 min. bei 20°C. Nach Zwischenwässerung in ORWO 200 wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, 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		1 Tag nach Beguß	
Entwicklung			Tag der Belich- tung	14 Tage nach Be- lichtung	Tag der Belich- tung	14 Tage nach Be- lichtung
Probe	Verbdg.	Menge mol/Pd pro mol Ag	E	E	E	E
1	Typ	—	Typ	Typ	Typ	Typ
2	III	$5,96 \times 10^{-4}$	+4,0	+3,0	+3,0	+2,0
3	III	$5,96 \times 10^{-5}$	+2,0	+1,5	+2,0	+2,0
4	III	$5,96 \times 10^{-6}$	+1,0	± 0	+1,0	+1,0

Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Stabilisierungseffekt auf die Empfindlichkeit bei Lagerung des Materials, sowie auf das latente Bild.

Beispiel 3

Eine breitverteilte, grobkörnige Silberiodidbromidemulsion mit ≤ 5 mol-% Iodid und einem mittleren Kristalldurchmesser von $0,84 \mu\text{m}$ wird nach der physikalischen Reifung in 7 Teile geteilt. Alle Teile erhalten den Zusatz von $2,04 \times 10^{-5}$ mol Gold pro mol Silber in Form des Thiocyanatkomplexes und Natriumthiosulfat in einer Menge, die einer Konzentration von 40 mg labilem Schwefel pro kg Gelatine entspricht und Koordinationsverbindungen gemäß der Erfindung entsprechend Tabelle 3 und 4. Die Emulsionen werden 60 bis 150 min. bei 48°C chemisch gereift und nach Zugabe der üblichen Begießzusätze auf einem Schichtträger vergossen und getrocknet. Die Proben 1–7 werden hinter einem Graustufenkeil in einem Sensitometer belichtet und in einem Entwickler, wie in Beispiel 1 beschrieben, 4 Minuten zur Bestimmung der Empfindlichkeit, der Gradation und der Minimaldichte ($D_{\min 4'}$), sowie unbelichtet 20 Minuten zur Bestimmung der Minimaldichte ($D_{\min 20'}$) entwickelt, zwischengewässert in ORWO 200 und in einem Fixierbad wie in Beispiel 1 beschrieben, 5 bis 15 min. fixiert. Danach werden die Proben wie üblich gewässert, getrocknet und am Densitometer ausgemessen.

Die Proben 8–12 werden einer Heizschranklagerung unterzogen, wobei eine relative Luftfeuchtigkeit von 20% und eine Temperatur von 50°C eingehalten werden. Danach werden sie belichtet, verarbeitet und ausgemessen, wie bereits für die Proben 1–7 beschrieben.

Die Ergebnisse für die Proben 1–12 sind in den Tabellen 3 und 4 dargestellt, wobei die fotografischen Daten jeweils gegen den mit Gold und Schwefel gereiften Typ verglichen werden.

Tabelle 3

Probe	Verbdg.	Menge mol/Pd	ΔE	γ	$D_{\min 4'}$	$D_{\min 20'}$
1	Typ	—	—	0,90	0,30	1,00
2	III	$2,25 \times 10^{-6}$	± 0	0,98	0,11	0,59
3	III	$3,375 \times 10^{-6}$	+1	0,95	0,12	0,64
4	III	$4,5 \times 10^{-6}$	+1	0,90	0,18	0,88
5	II	$1,25 \times 10^{-6}$	± 0	0,89	0,14	0,72
6	II	$2,25 \times 10^{-6}$	± 0	0,83	0,20	1,00
7	II	$4,5 \times 10^{-6}$	± 0	0,80	0,17	1,00

Es ist eine deutliche Abnahme des Schleiers bei gleichbleibender und teilweise zunehmender Empfindlichkeit festzustellen.

Tabelle 4

Probe	Verbdg.	Menge mol/Pd	γ	$D_{\min 4'}$
8	Typ	—	1,05	0,55
9	III	$2,25 \times 10^{-6}$	1,12	0,20
10	III	$3,375 \times 10^{-6}$	1,04	0,22
11	III	$4,5 \times 10^{-6}$	0,98	0,34
12	II	$1,125 \times 10^{-6}$	1,10	0,20

Die Ergebnisse der Heizschranklagerung zeigen deutlich die stabilisierende und klarhaltende Wirkung der Verbindungen gemäß der Erfindung.