



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **249 983 A1**

4(51) G 03 C 1/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 03 C / 291 298 8	(22)	16.06.86	(44)	23.09.87
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) Karl-Marx-Universität Leipzig, 7010 Leipzig, Goethestraße 3–5, DD

(72) Friese, Matthias, Dipl.-Chem.; Hoyer, Eberhard, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Strauch, Peter, Dipl.-Chem.; Gahler, Siegfried, Dr. Dipl.-Chem.; Berndt, Eckart, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung photographischer Silberhalogenidemulsionen

(57) Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, zur chemischen Sensibilisierung, Klarhaltung und Stabilisierung von photographischen Silberhalogenidemulsionen, die für die Herstellung photographischer Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden, neue Edelmetallkoordinationsverbindungen zu finden, die Empfindlichkeitszunahme bei geringem Schleier und eine Stabilisierung derartiger Emulsionen bewirken. Diese Verbindungen sollten in sehr geringen Mengen einen hohen Sensibilisierungseffekt bewirken. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man der photographischen Silberhalogenidemulsion eine Metallkoordinationsverbindung der allgemeinen Formel



in der

A = Ion der I. Hauptgruppe des PSE, R_4E^+

mit R = H, Alkyl-, Arylrest

E = Element der V. Hauptgruppe des PSE

 A_2 = Ion der II. Hauptgruppe des PSE

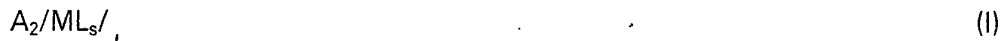
M = zweiwertiges Metallion

L = Dianion einer der Thiooxalsäuren

bedeuten, zusetzt. Diese Verbindungen sind in Wasser löslich, in Lösung stabil, wärmeunempfindlich und stabil gegenüber Luftsauerstoff.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung photographischer Silberhalogenidemulsionen durch Ausfällen eines Silberhalogenids in einer Gelatine, sowohl „klassisch“ als auch durch Doppeleinlauftechnik, physikalische Reife der erzeugten Silberhalogenidkörner bis zum Erreichen der gewünschten Kornform und -größe auch in Gegenwart von Silberhalogenidlösemitteln, chemische Reife bis zum optimalen Empfindlichkeits-Schleier-Verhältnis und Zugabe von Begießzusätzen vor dem Beguß einer Filmunterlage, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Emulsion neben üblichen Zusätzen mindestens eine ionische Verbindung der allgemeinen Formel



in der

A = Ion der I. Hauptgruppe des PSE, R_4E^+

mit R = H, Alkyl- oder Arylrest

E = Element der V. Hauptgruppe des PSE

A_2 = Ion der II. Hauptgruppe des PSE

M = zweiwertiges Metallion, chelatartig gebunden

L = Dianion einer der Thiooxalsäuren

bedeuten, in einer Menge von $1,2 \times 10^{-8}$ bis $3,4 \times 10^{-3}$ Mol/Mol Silber zugesetzt wird.

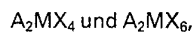
2. Verfahren zur Herstellung photographischer Silberhalogenidemulsionen nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man der Emulsion zusätzlich Gold- und Schwefelverbindungen zusetzt.
3. Verfahren zur Herstellung photographischer Silberhalogenidemulsionen nach Punkt 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß Zusätze von $A_2/ML_2/$, Gold- und Schwefelverbindungen der Emulsion in einem Prozeßschritt zwischen Beginn der physikalischen Reife und Beguß zugefügt werden.
4. Verfahren zur Herstellung photographischer Silberhalogenidemulsionen nach Punkt 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Metallion ein Übergangsmetallion eingesetzt wird.
5. Verfahren zur Herstellung photographischer Silberhalogenidemulsionen nach Punkt 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Metall der Platingruppe eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silberhalogenidemulsionen mit verbesserter Empfindlichkeit, niedrigerem Schleier und verbesserter Stabilität, die zur Herstellung von Aufzeichnungsmaterialien geeignet sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Nach der Entdeckung der chemischen Sensibilisierbarkeit photographischer Silberhalogenidemulsionen mit Gold im Jahre 1936 durch Koslowsky wurden ab 1945 zahlreiche Patente zur Verwendung anderer Edelmetalle in photographischen Emulsionen angemeldet. Bereits 1948 wurden Komplexverbindungen der Typen



in denen A ein Alkalimetallion oder Ammoniumion, M ein Metallion der Gruppe VIII b des PSE in den Wertigkeitsstufen (II) bzw. (IV) und X ein Halogenidion sind, als chemische Sensibilisatoren (US-PS 2448060) und Stabilisatoren (US-PS 2566263) genannt. Bis in die jüngste Vergangenheit reißt die Zahl der Patente, die zu diesen Verbindungstypen erteilt wird, nicht ab. Generell nachteilig an diesen Verbindungstypen ist ihre relativ geringe Komplexstabilität, die sich vor allem bei begleitstoffreichen Gelatinen derart auswirkt, daß der größte Teil (nahezu die gesamte Menge) der jeweiligen Verbindung von der Gelatine auf dem Weg zum Wirkungsort Silberhalogenidkorn chemisch gebunden wird. Daraus resultiert vor allem, daß relativ große Mengen an Edelmetallverbindung eingesetzt werden müssen. Dies läßt sich vermeiden, indem man Komplexverbindungen einsetzt, die über eine größere Komplexstabilität verfügen als die Chloro-, Bromo- oder Iodokomplexe, ohne daß ihre Reduzierbarkeit durch Emulsionsbestandteile beeinträchtigt wird. Hierzu sind in der Patentliteratur einige Patente bekannt. So werden als Liganden, vor allem bei Palladium(II) und Platin(II) Phosphine (US-PS 4092171), Polyamine (DD-WP 235698), Thioacrylsäureester (DD-WP 235697), Aminosäuren (DE 1157077) und 1-Aminopyrimidin-2-thione (DD-WP 276156) beansprucht. In diesen Fällen handelt es sich um den Einsatz sowohl ionischer als auch neutraler Komplexe. Ein Nachteil dieser Verbindungen ist entweder die relativ aufwendige Prozedur ihrer Herstellung oder im Falle der Neutralkomplexe die schlechte Löslichkeit in Wasser.

Ziel der Erfindung

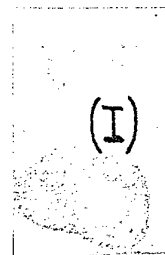
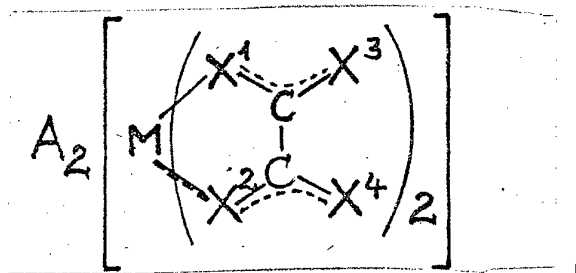
Die Erfindung hat das Ziel, Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die möglichst in einer Eintopfreaktion hergestellt werden können, deren Liganden in einem Reaktionsschritt hergestellt werden, die in Wasser löslich sind und deren Komplexstabilität

genügend groß ist, damit sie unzersetzt durch die Gelatinehülle an die Silberhalogenidkörper gelangen können. Der letzten Forderung sollten den aktiven Gelatinegruppen adäquate Ligatortome Rechnung tragen. Damit ist auch gewährleistet, daß die Verbindungen an den Silberhalogenidkörnern wirksam werden können.

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 Edelmetallkoordinationsverbindungen zu finden, die Empfindlichkeitszunahme bei geringem Schleier und eine Stabilisierung derartiger Emulsionen bewirken. Diese Verbindungen sollten in sehr geringen Mengen einen hohen Sensibilisierungseffekt bewirken.

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



in der

- A: Ion der I. Hauptgruppe des PSE, R_4E^+
mit R = H, Alkyl-, Arylrest
E = Element der V. Hauptgruppe des PSE
- A₂: Ion der II. Hauptgruppe des PSE
 $x^1, x^2, x^3, x^4 = S, O$
- M = zweiwertiges Metallion

bedeuten, zusetzt.

Diese Verbindungen sind in Wasser löslich, in Lösung stabil, wärmeunempfindlich und stabil gegenüber Luftsauerstoff.

In Abhängigkeit von der Art der Emulsion können die Verbindungen in Konzentrationen von $1,2 \times 10^{-8}$ bis $3,4 \times 10^{-3}$ Mol/Mol Silber eingesetzt werden.

Die Verbindungen können der Emulsion mit Vorteil in Kombination mit anderen chemischen Sensibilisatoren, z. B. Goldsensibilisatoren, Schwefelsensibilisatoren und Reduktionssensibilisatoren zugesetzt werden.

Die Verbindungen können der Emulsion während des gesamten Verlaufs der Emulsionsherstellung, vorzugsweise zwischen Beginn der physikalischen Reife und dem Beguß zugegeben werden.

Die Anwendung der Verbindungen kann in allen Emulsionen des Typs AgX (X = Cl, Br, I und deren mögliche Kombinationen) erfolgen. Bei den Emulsionen kann es sich um solche handeln, die auf klassischem Wege hergestellt wurden, als auch auf dem Wege der Doppelaufemulsionierung. Es können Siedeemulsionen und Emulsionen, die in Gegenwart von Silberhalogenidlösemitteln gereift wurden, verwendet werden, sowie Kombinationen. Die Korngrößenverteilung der Kristalle kann monodispers, engverteilt und breitverteilt sind. Die Korngröße kann von $0,05 \mu m$ bis $5 \mu m$ betragen. Es kann sich um Kristalle mit /100/- oder /111/-Flächen oder /100/- und /111/-Flächen handeln. Eingesetzt werden können Kristalle mit Zwillingsverwachsungen und sphärische Kristalle.

Es ist möglich, der Emulsion noch andere Zusätze, wie Klarhalter, Netz- und Härtungsmittel, Kuppler, Stabilisatoren, spektrale Sensibilisatoren, Antistatizmittel u. a. beizugeben. Die so hergestellten Emulsionen eignen sich zur Herstellung photographischer Schwarz/Weiß- und Farbaufzeichnungsmaterialien. Die Materialien können bei Temperaturen von $15^\circ C$ bis $49,5^\circ C$ verarbeitet werden.

Ausführungsbeispiele

In den Beispielen und Tabellen werden Verbindungen entsprechend Formel



(I)

wie folgt bezeichnet:

	A	M ^{II}	L
1	Ph ₄ As	Ni	Monothiooxalat (mto)
2	Ph ₄ As	Ni	1,2-Dithiooxalat (1,2-dto)
3	K ₂	Pd	1,2-Dithiooxalat
4	Bu ₄ N	Ni	1,2-Dithiooxalat
5	Ph ₄ As	Pd	Tetrathiooxalat (tto)

Beispiel 1

Eine engverteilte Silberiodbromidchloridemulsion 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 sechs Teile geteilt. Alle Teile erhalten einen Zusatz von $2,7 \times 10^{-5}$ Mol Gold pro Mol Silber in Form des Thiocyanatkomplexes und Natriumthiosulfat in einer Menge, daß die Gesamtmenge an labilem Schwefel 5 mg pro kg Gelatine entspricht. Zusätzlich erhalten die Emulsionsproben Zusätze der Verbindungen, die in Tabelle 1 aufgeführt sind. Die Proben werden 50 bis 100 Minuten bei 36° gereift und nach Zugabe allgemeingebäuchlicher Emulsionszusätze (Netzmittel und Härter) 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 kg
Natriumsulfit	18,0 g
Hydrochinon	2,5 g
Kaliumkarbonat	18,0 g
Wasser auf	1 000 ml auffüllen.

Die Entwicklungsdauer beträgt 3 Minuten bei 20°C . Nach kurzer Zwischenwässerung in einem 2%igen Essigsäurebad wird in einem Fixierbad folgender Zusammensetzung 5 Minuten 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 an einem 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	Menge Mol Verb./Mol Ag	$E_{0,1}$ in lg. Einh.	D_{\min}
A	—	—	Typ	0,10
B	1	10^{-6}	-0,1	0,30
C	2	10^{-6}	± 0	0,08
D	3	$2,5 \times 10^{-4}$	+0,2	0,08
E	4	$2,5 \times 10^{-4}$	+0,15	0,08
F	5	$4,25 \times 10^{-7}$	+0,6	0,20

Die Ergebnisse zeigen, daß die Verbindungen, die viel Schwefel und ein Edelmetall enthalten eine Empfindlichkeitssteigerung und/oder eine Schleiersenkung hervorrufen.

Beispiel 2

Es wurde eine Emulsion, wie in Beispiel 1 beschrieben verwendet, in sechs Teile geteilt und mit unterschiedlichen Mengen Gold und Schwefel und der Verbindung 5 gereift und wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet. Die Ergebnisse dieser Reifen sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Probe	Schwefel als $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ in Mol S pro Mol Ag	Gold als $\text{Au}(\text{SCN})_2$ in Mol Au pro Mol Ag	Verb. 5 in Mol Pd/ Mol Ag	$E_{0,1}$ in lg. Einh.	D_{\min}
A	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	—	Typ	0,10
B	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^{-7}$	-0,2	0,08
C	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-7}$	+0,3	0,21
D	$5,4 \times 10^{-5}$	$4,05 \times 10^{-5}$	—	-0,2	0,08
E	$5,4 \times 10^{-5}$	$4,05 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^{-7}$	+0,3	0,12
F	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,55 \times 10^{-6}$	+1,0	0,20

Die Ergebnisse zeigen, daß die Verbindung 5 in Kombination mit Gold und Schwefel in Emulsionen mit Kristallen unterschiedlichen Kornhabitus' höhere Empfindlichkeiten und mit steigendem Gehalt (bis zu einem Grenzwert) keine drastische Steigerung des Schleiers hervorrufen.

Beispiel 3

Es wurde eine Silberbromidemulsion mit oktaedrischen Kristallen mit einem Korndurchmesser von $0,5 \mu\text{m}$ (monodispers) verwendet. Diese Emulsion wurde in acht Teile geteilt und mit unterschiedlichen Mengen Gold, Schwefel und Verbindung 5 versetzt. Die so gereiften Emulsionsproben werden wie in Beispiel 1 beschrieben weiterverarbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Probe	Schwefel als $S_2O_3^{2-}$ in Mol S pro Mol Ag	Gold als $Au(SCN)_2$ in Mol Au pro Mol Ag	Verb. 5 in Mol Pd/ Mol Ag	$E_{0,1}$ in lg. Einh.	D_{min}
A	—	—	—	Typ	0,07
B	—	$2,7 \times 10^{-5}$	—	+0,20	0,06
C	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	—	+0,25	0,06
D	—	—	$8,5 \times 10^{-7}$	+0,20	0,12
E	—	$2,7 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-7}$	+0,7	0,20
F	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-7}$	+0,9	0,18
G	—	$2,7 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^{-7}$	+0,25	0,08
H	—	—	$4,25 \times 10^{-7}$	+0,1	0,08

Beispiel 4

Eine Silberbromidemulsion mit kubischen Kristallen und einem Korndurchmesser von $0,5 \mu m$ (monodispers) wurde wie in Beispiel 3 beschrieben verarbeitet.

Die Ergebnisse und Zusätze sind in Tabelle 4 beschrieben.

Tabelle 4

Probe	Schwefel als $S_2O_3^{2-}$ in Mol S pro Mol Ag	Gold als $Au(SCN)_2$ in Mol Au pro Mol Ag	Verb. 5 in Mol Pd/ Mol Ag	$E_{0,1}$ in lg. Einh.	D_{min}
A	—	—	—	Typ	0,25
B	—	$2,7 \times 10^{-5}$	—	+0,2	0,30
C	—	—	$8,5 \times 10^{-7}$	± 0	0,12
D	—	$2,7 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-7}$	± 0	0,49
E	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	—	+0,2	0,20
F	$2,7 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$8,5 \times 10^{-7}$	+0,1	0,38
G	—	$2,7 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^{-7}$	+0,1	0,10
H	—	—	$4,25 \times 10^{-7}$	-0,15	0,08

Die Ergebnisse aus Beispiel 3 und 4 zeigen, daß bei Oktaedern eindeutig der Effekt der Empfindlichkeitserhöhung bei der kombinierten Reife mit Gold und Schwefel dominiert, bei Kuben dagegen der der Klarhaltung. Damit lassen sich auch die schwächeren Effekte in Emulsionen mit verschiedenen Kornformen und ihr gleichzeitiges Auftreten erklären.