DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 264 524 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) G 03 C 1/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 03 C / 307 590 2	(22)	05.10.87	(44)	01.02.89

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, Fotochemisches Kombinat, Puschkinplatz, Wolfen 1, 4440, DD
(72) Friedrich, Helge, Dipl.-Chem.; Kirmse, Reinhard, Dr. Dipl.-Chem.; Berndt, Eckhart, Dipl.-Chem.; Friese, Mattias, Dr. Dipl.-Chem.; Dietzsch, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Hoyer, Eberhard, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Olk, Ruth-Marie, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Fotografische Silberhalogenidemulsion

(55) fotografische Silberhalogenidemulsion, Herstellung, Empfindlichkeit, Minimaldichte, Haltbarkeit, Goldverbindung, Dichalkogenocarbamat

(57) Die Erfindung betrifft eine fotografische Silberhalogenidemulsion für die Herstellung fotografischer Materialien. Ziel und Aufgabe der Erfindung sind es, Emulsion mit verbesserter Empfindlichkeit, niedriger Minimaldichte und guter Haltbarkeit zu schaffen. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß in einer fotografischen Emulsion mit Goldverbindungen gelöst, die Goldverbindungen der allgemeinen Formel

I $Au\,L_n\,X_m$, in der L = Dichalkogenocarbamat; $X = Cl^-, Br^-, I^-$; n = 1 bis 3; m = 0 bis 2 bedeuten, enthält. Die Emulsionen sind geeignet für Herstellungen fotografischer Schwarz-Weiß- und Farbmaterialien.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch:

Fotografische Silberhalogenidemulsion mit Goldverbindungen, **gekennzeichnet dadurch,** daß sie Goldverbindungen der allgemeinen Formel

$$Au\,L_n\,X_m \quad I$$

in der L = Dichalkogenocarbamat
X = Cl^-, Br^-, I^-
n = 1 bis 3
m = 0 bis 2
bedeuten, enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Anwendung von Goldverbindungen bei der Herstellung von Silberhalogenidemulsionen ist allgemein bekannt; die Einsatzmöglichkeiten und Wirkungen sind umfangreich. Sie umfassen Sensibilisierungs-, Klarhaltungs- und Stabilisierungseffekte, sowie Wirkungen bei der spektralen Sensibilisierung und auf das Reziprozitätsverhalten fotografischer Silberhalogenidemulsionen.
In der Literatur und den Patenten sind eine Reihe von Goldverbindungen zur chemischen Sensibilisierung beschrieben wie: $HAuCl_4$, $AuCl_3$ (DE-PS 1185481, DE-PS 1174156), $KAu(SCN)_2$, $KAuCl_4$ (US-PS 3320069) und Goldsulfid (US-PS 3408196). Weiterhin sind Komplexverbindungen des Goldes bekannt, die als Liganden Mercapto- oder Mercaptoglucoseverbindungen (GB-PS 1160728, GB-PS 1184138), substituierte Thioharnstoffe, Thiosesemicarbazid, Acetonitril, Thiazolidin (M. Süzs, Chr. Schröter, J. Reinhold, H. Zwanziger, E. Hoyer, J. Signal AM 5 [1977] 6, 449–455), Triphenylphosphin, Trimethylphosphit (J. Hartung, Chr. Schröter, J. Reinhold, H. Zwanziger, W. Dietzsch, E. Hoyer, J. Signal AM 8 [1980] 2, 95–101), Thioether, Aminosäuren, Thioaminosäuren, Mercaptoaminosäuren oder Amine (DD-WP 249106) aufweisen.
Eine Stabilisierung und Klarhaltung fotografischer Silberhalogenidemulsionen bzw. -materialien wird durch Verbindungen wie $KAuCl_4$, $AuCl_3$, $KAu(SCN)_4$, $(C_2H_5N)\,AuCl_3 \times HCl$, $Au(C_2H_5)_2\,Br$, sowie von Goldkomplexen kondensierter Benzthiazole, Chinoline oder cyclischer Olefine (US-PS 2597915, US-PS 2597856, US-PS 4353981, DE-PS 1251760) bewirkt.
Die bekannten Verbindungen können auch in Kombination mit anderen Zusätzen, wie Schwefelsensibilisatoren, Reduktionsmitteln, polyvalenten Metallionen (DD-WP 215409, DD-WP 215410) oder Edelmetallverbindungen (DD-WP 231430, DD-WP 231431, DD-WP 237230, DE-PS 964561, US-PS 2540086) angewendet werden. Von den dargestellten bekannten Verbindungen sind nur einige von praktischer Bedeutung. Zur Erzielung hoher Empfindlichkeiten in modernen fotografischen Materialien sind auch diesen Goldverbindungen Grenzen gesetzt, so daß es notwendig ist, neue Substanzen zu suchen, welche Vorteile in den sensitometrischen Parametern bewirken.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist eine fotografische Emulsion mit verbesserten fotografischen Eigenschaften.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine fotografische Silberhalogenidemulsion mit verbesserter Empfindlichkeit, niedriger Minimaldichte und guter Haltbarkeit zu schaffen.
Erfindungsgemäß wird die Aufgabe in einer fotografischen Silberhalogenidemulsion mit Goldverbindungen gelöst, die Goldverbindungen der allgemeinen Formel I

$$Au\,L_n\,X_m,$$

in der L = Dichalkogenocarbamat
X = Cl^-, Br^-, I^-
n = 1 bis 3
m = 0 bis 2 bedeuten, enthält.

Die Goldverbindungen sind leicht herstellbar, ihre Synthese ist in der Literatur beschrieben.
[Akerstron, S. ArK. Kemi 14, 387 [1957]; Blaauw, H. J. A.; Nivard, R. J. F.; van der Verk, G. I. M. J. Organomet, Chem. 2, 236 [1964]; van der Linden, J. G. M.; Nijssen, H. P. H. Z. Anorg. Allg. Chem. 392, 93 [1972]; Friedrich, H. Diplomarbeit, Karl-Marx-Universität, Leipzig [1984]).
Durch die Anwendung dieser Verbindungen in fotografischen Silberhalogenidemulsionen werden eine verbesserte Empfindlichkeit bei niedrigem Schleier, eine Gradationserhöhung und eine Stabilisierung der Emulsionen erreicht.

Die gegenüber Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit stabilen Edelmetallverbindungen sind gut in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln löslich.
Die Verbindungen gemäß der Erfindung können den Silberhalogenidemulsionen während des gesamten Verlaufes der Emulsionsherstellung zugesetzt werden. Als günstig erweist es sich, die Komplexe zwischen Beginn der physikalischen Reifung und dem Beguß zuzusetzen. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und den Herstellungsbedingungen der Emulsion können die Verbindungen in Konzentrationen von 10^{-8} bis 10^{-2} mol Gold pro mol Silber eingesetzt werden.
Die Anwendung der Verbindungen kann in allen Emulsionsarten, wie 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 z. B. Ammoniak, Rhodanide, Thioether, Thioaminosäuren, Thioharnstoffderivate, Thiosulfate, Halogenide in großem Überschuß, welche die physikalische Reifung beschleunigen, hergestellt werden.
Auch können Kombinationen dieser Silberhalogenidlösungsmittel zur Anwendung kommen.
Bei den erfindungsgemäßen Emulsionen kann es sich um hoch-, mittel- oder niedrigempfindliche Schwarzweiß- oder Farbnegativemulsionen, -positivemulsionen, Emulsion für Umkehr-, print-out- und Direktpositivmaterialien, Emulsionen für Röntgen-, fototechnische und wissenschaftliche Fotomaterialien und Emulsionen, welche für die Herstellung von Materialien verwendet werden, die auf der Grundlage von Silbersalz- oder Farbstoffdiffusionsverfahren arbeiten, handeln.
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 Kristalle mit einem sphärischen Habitus und Kristalle, die ein unterschiedliches Verhältnis von Flächendurchmesser/Dicke besitzen, (von 5:1 bis 500:1) sein. Während der Herstellung der beschriebenen Kristalle in den erfindungsgemäßen Emulsionen, die für die angeführten Materialien verwendet werden, können verschiedene polyvalente Metallionen von Ni, Zn, Co, Mn, Fe, Sr, Ba, Mg u. a. sowie Edelmetallionen von Pt, Pd, Ir, Os, Rh, Re, Au, Ag u. a. zugesetzt werden.
Es könen auch Kombinationen von polyvalenten Metallionen untereinander, Edelmetallionen untereinander sowie Kombinationen zwischen einem oder mehreren polyvalenten Metallionen mit einem oder mehreren Edelmetallionen angewendet werden.
Die Verbindungen gemäß der Erfindung können in den Emulsionen in Kombination mit anderen Goldverbindungen, Schwefelsensibilisatoren, Reduktionsmitteln, polyvalenten Metallionen, Edelmetallverbindungen und anderen chemischen Sensibilisatoren zur Anwendung kommen. Weiterhin ist es möglich, den erfindungsgemäßen Emulsionen fotografische Zusätze wie Klarhalter, Stabilisatoren, spektrale Sensibilisatoren, Härtungsmittel, Kuppler, Netzmittel und andere Begießzusätze zuzusetzen.
Die nach der Erfindung erhaltenen Emulsionen sind geeignet zur Herstellung fotografischer Schwarzweiß- und Farbaufzeichnungsmaterialien. Sie weisen verbesserte Eigenschaften hinsichtlich ihres Empfindlichkeits-Schleier-Verhältnisses ihrer Gradation und ihrer Stabilität auf. Diese Materialien können mit gleich guten Ergebnissen bei Verarbeitungstemperaturen von 15 °C bis 50 °C entwickelt werden.
In der Tabelle 1 sind Beispiele von Goldverbindungen gemäß der Erfindung zusammengestellt

Tabelle 1

Verbindung	L	X	n	m
1	N-N-diethyldithiocarbamat	Br	1	2
2	N-N-diethyldithiocarbamat	Cl	1	2
3	N-N-dibutyldiselenocarbamat	—	3	0

Ausführungsbeispiel

Eine engverteilte Silberiodidbromidchloridemulsion mit 10 mol-% Bromid und 1 mol-% Jodid, mit einem mittleren Kristalldurchmesser von 0,42 µm wird nach der physikalischen Reifung zur Entfernung der löslichen Restsalze bis zu einer Leitfähigkeit von 1800 µs · cm^{-1} gewässert, in mehrere Teile geteilt, entsprechend Tabelle 2 mit $3{,}2 \times 10^{-4}$ mol Au pro mol Ag und gemäß Tabelle 3 mit 5×10^{-6} mol Au pro mol Ag der angegebenen Zusätze versehen. Die Emulsionen werden dann bei 45 °C, einem *p*H-Wert von 6,5 einem pAg-Wert von 6,8 chemisch gereift. Nach Zugabe der üblichen Begießzusätze werden auf einem Schichtträger Schichten gleicher Dichte gegossen und getrocknet.
Diese werden hinter einem Graustufenkeil in einem Sensitometer belichtet und in einem Entwickler folgender Zusammensetzung entwickelt:

Monomethyl-*p*-aminophenolsulfat	5,0 g
Hydrochinon	6,0 g
Natriumsulfit	40,0 g
Kaliumkarbonat	40,0 g
Kaliumbromid	3,0 g
mit Wasser auf	1 000 ml aufgefüllt.

Die Entwicklungsdauer beträgt 5 min bei 20 °C. Nach einer Zwischenwässerung in ORWO 200 wird in ORWO 301 12 min fixiert, anschließend gewässert, die Proben getrocknet und am Densitometer ausgemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 2

Verbindung	D_{min}	ΔE 05
ohne	0,07	—
1	0,06	+3,5
2	0,06	+3,5
3	0,07	+4,5

Tabelle 3

Verbindung	D_{min}	E 01	E 05
$HAuCl_4$	0,07	11,0	6,0
$NH_4[Au(SCN)_2]$	0,07	10,0	5,0
1	0,07	11,5	6,5
2	0,06	11,0	6,0
3	0,06	12,0	7,0

Aus den Ergebnissen geht deutlich die sensibilisierende Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen im Vergleich zur chemisch ungereiften und zur mit herkömmlichen Goldverbindungen sensibilisierten Emulsionen hervor.