

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 307 591 0

(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, Matthias, Dr. Dipl.-Chem.; Dietzsch, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Hoyer, Eberhard, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Olk, Ruth-Marie, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Fotografische Silberhalogenidemulsion

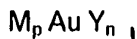
(55) fotografische Silberhalogenidemulsion, Herstellung, Empfindlichkeit, Minimaldichte, Haltbarkeit, Goldverbindung, Tetraalkylammonium, Dichalkogenolat, Mercaptoisotrithion

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

I $M_p A_n Y_n$, in der M = Tetraalkylammonium; Y = Dichalkogenolate, Mercaptoisotrithione; p = 1; n = 2 bedeuten, enthält. Die Emulsionen sind geeignet für die Herstellung fotografischer Schwarz-Weiß- und Farbmaterialien.

Patentanspruch:

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



in der M = Tetraalkylammonium
 Y = Dichalkogenolate, Mercaptoisotrithione
 P = 1
 n = 2
 bedeuten, enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine fotografische Silberhalogenidemulsion, die für die Herstellung fotografischer Schwarz-Weiß- und Farbmateriale geeignet ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

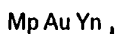
Die Anwendung von Goldverbindungen bei der Herstellung von Silberhalogenidemulsionen ist allgemein bekannt, die Einsatzmöglichkeiten und Wirkungen sind umfangreich. Sie umfassen Sensibilisierungs-, Klarhaltungs- und Stabilisierungseffekte, sowie Wirkungen bei der spektralen Sensibilisierung und auf das 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 1 185 481, DE-PS 1 174 156), $KAu(SCN)_2$, $KAuCl_4$ (US-PS 3 320 069) und Goldsulfid (US-PS 3 408 196). Weiterhin sind Komplexverbindungen des Goldes bekannt, die als Liganden Mercapto- oder Mercaptoglucoseverbindungen (GB-PS 1 160 728, GB-PS 1 184 138), substituierte Thioharnstoffe, Thiosemicarbazid, 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 249 106) aufweisen. Eine Stabilisierung und Klarhaltung fotografischer Silberhalogenidemulsionen bzw. -materialien wird durch Verbindungen wie $KAuCl_4$, $AuCl_3$, $KAu(SCN)_4$, $(C_2H_5N)AuCl_3 + HCl$, $Au(C_2H_5)_2Br$, sowie von Goldkomplexen kondensierter Benzthiazole, Chinoline oder cyclischer Olefine (US-PS 2 597 915, US-PS 2 597 855, US-PS 4 353 981, DE-PS 1 251 760) bewirkt. Die bekannten Verbindungen können auch in Kombination mit anderen Zusätzen, wie Schwefelsensibilisatoren, Reduktionsmitteln, polyvalenten Metallionen (DD-WP 215 409, DD-WP 215 410) oder Edelmetallverbindungen (DD-WP 231 430, DD-WP 231 431, DD-WP 237 230, DE-PS 964 561, US-PS 2 540 086) 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



in der M = Tetraalkylammonium
 Y = Dichalkogenolate, Mercaptoisotrithione
 p = 1
 n = 2
 bedeuten, enthält.

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, Silberbromidioididemulsionen, Silberiodidbromidemulsionen, Silberchloridbromidioididemulsionen 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 Schwarz-Weiß- oder Farbnegativemulsionen, -positivemulsionen, Emulsionen 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, Zwillingkristalle, 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, Ru, Re, Au, Ag u. a. zugesetzt werden.

Es können 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, Härtungsmitteln, Kuppler, Netzmittel und andere Begießzusätze zuzusetzen.

Die nach der Erfindung erhaltenen Emulsionen sind geeignet zur Herstellung fotografischer Schwarz-Weiß- 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. Die Goldverbindungen sind leicht herstellbar (Friedrich, H. Synthese und Charakterisierung von Goldgemischtligandkomplexen mit ungesättigten Dichalkogenoliganden. Diplomarbeit 1984 KfU Leipzig).

Tabelle 1

Verbindung	M	Y	p	n
1	Tetrabutylammonium	Dimercaptoisotrithion	1	2
2	Tetrabutylammonium	Maleonitrildithiolat	1	2
3	Tetrabutylammonium	Isomaleonitrildithiolat	1	2
4	Tetrabutylammonium	Isomaleonitrildiselenolat	1	2
5	Tetrabutylammonium	Isomaleonitrilthioselenolat	1	2
6	Tetrabutylammonium	Xylendithiolat	1	2

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Nach dem klassischen Einzelaufverfahren wird eine breitverteilte, grobkörnige Silberiodidbromidemulsion mit 5 mol-% Iodid und einem mittleren Kristalldurchmesser von 0,85 µm hergestellt. Zur Entfernung der löslichen Restsalze wird die Emulsion nach beendeter physikalischer Reifung geflockt. Anschließend wird das Flockulat mit Wasser gewaschen und in Gelatinelösung redispersiert.

Die erhaltene Emulsion wird in mehrere Teile entsprechend Tabelle 2 geteilt, mit den angegebenen Zusätzen in einer Konzentration von 10^{-5} mol Au pro mol Ag versehen und bei einem pH-Wert von 6,8 sowie einem pAg-Wert von 8,85 chemisch gereift. Nach Zugabe der üblichen Zusätze werden auf einem Schichtträger Schichten gleicher Dicke 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
Hydrochinon	2,5 g
Natriumsulfit	18,0 g
Kaliumkarbonat	18,0 g
Kaliumbromid	1,0 g
mit Wasser auf	1 000 ml aufgefüllt.

Die Entwicklungsdauer beträgt 4 min bei 20°C. Nach einer Zwischenwässerung in ORWO 200 wird in ORWO 300 bei 20°C 5 min fixiert.

Tabelle 2

Verbindung	$D_{\min}$	$\Delta E 0,5$
ohne	0,11	—
H Au Cl ₄	0,07	+8,0
NH ₄ [Au (SCN) ₂]	0,08	+7,0
1	0,08	+12,5
2	0,08	+11,0

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen einen deutlich höheren Sensibilisierungseffekt der erfindungsgemäßen Komplexe im Vergleich zu den bekannten Goldverbindungen.

Beispiel 2

Eine engverteilte Silberiodidbromidchloridemulsion mit 10 mol-% Bromid und 1 mol-% Iodid, 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 entsprechend Tabelle 3 geteilt und mit den angegebenen Zusätzen in einer Konzentration von $3,2 \cdot 10^{-4}$ mol Au pro mol Ag und entsprechend Tabelle 4 mit $5 \cdot 10^{-6}$ mol Au pro mol Ag versehen. Die Emulsionen werden dann bei 45°C, einem pH-Wert von 6,5 und einem pAg-Wert von 6,8 chemisch gereift. Nach Zugabe der üblichen Begießzusätze werden auf einem Schichtträger Schichten gleicher Dicke gegossen und getrocknet. Diese werden hinter einem Graustufenkeil in einem Sensitometer belichtet und in einer Entwicklung 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 Minuten fixiert, anschließend gewässert, die Proben getrocknet und am Densitometer ausgemessen.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt.

Tabelle 3

Verbindung	$D_{\min}$	$\Delta E 0,5$
ohne	0,06	—
1	0,06	+6,5
2	0,07	+4,0
3	0,06	+3,0
4	0,05	+3,5
5	0,08	+3,5
6	0,06	+4,5

Tabelle 4

Verbindung	$D_{\min}$	EO,1	EO,5
HAu Cl ₄	0,07	11,0	6,0
NH ₄ [Au(SCN) ₂]	0,05	10,5	5,0
1	0,09	13,5	9,0
6	0,06	12,0	7,0

Anhand der sensitometrischen Ergebnisse wird die sensibilisierende Wirkung der erfindungsgemäßen Verbindungen im Vergleich zur chemisch ungereiften und den mit den herkömmlichen Goldverbindungen sensibilisierten Emulsionen deutlich.