



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 235 929 A1

4(51) G 03 C 1/08
G 03 C 1/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP G 03 C / 217 176 8	(22)	28.11.79	(44)	21.05.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Filmfabrik Wolfen, 4440 Wolfen 1, DD
(72)	Schröter, Christoph, Dr. Dipl.-Chem.; Dietzsch, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Hoyer, Eberhard, Prof.; Steinicke, Günter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur chemischen Sensibilisierung fotografischer Silberhalogenidemulsionen
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer fotografischen Gelatine-Silberhalogenidemulsion. Das Ziel der Erfindung ist, das ungünstige Empfindlichkeits-Schleierverhalten bisher bekannter Verfahren zur chemischen Sensibilisierung von fotografischen Silberhalogenidemulsionen zu beseitigen, bzw. eine stärkere Sensibilisierung hervorzurufen, als mit den üblichen chemischen Sensibilisatoren möglich ist. Die Aufgabe wird durch den Einsatz von Dithiocarbamato-S-carbonsäuren als chemische Sensibilisatoren gelöst. Diese Verbindungen enthalten „labilen“ Schwefel, aber auch hydrophile Carbonsäuregruppierungen, die zu einer „Gelatinefeindlichkeit“ führen und so die Wirksamkeit verbessern. Sie können sehr einfach aus relativ billigen Ausgangsstoffen gewonnen werden. Die Verbindungen werden vorzugsweise in Kombination mit anderen chemischen Sensibilisatoren (Goldverbindungen) eingesetzt; der Einsatz erfolgt vor der chemischen Reife. Außerdem können der Emulsion als Begießzusätze Stabilisatoren, Klarhalter oder spektrale Sensibilisatoren zugesetzt werden.

Int. Cl.²: G 03 C 1/08
1/10

Verfahren zur chemischen Sensibilisierung fotografischer
Silberhalogenidemulsionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung einer fotografischen Gelatine-Silberhalogenidemulsion, die chemisch durch Zusatz einer speziellen Verbindung, die "labilen" Schwefel enthält, sensibilisiert ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die chemische Sensibilisierung fotografischer Silberhalogenidemulsionen, vorwiegend Gelatine-Silberhalogenidemulsionen, erfolgt durch Zusatz einer Edelmetallverbindung (Edelmetallsensibilisierung) oder einer Substanz, die "labilen" Schwefel enthält (Schwefelsensibilisierung) oder reduzierende Eigenschaften hat (Reduktionssensibilisierung) oder durch eine Kombination aus zwei der genannten Verfahren bzw. aller drei Verfahren. Dabei ist es auch möglich, Verbindungen einzusetzen, deren Wirkung gleichzeitig auf mehreren Sensibilisierungsarten beruhen kann (z.B. können Goldkomplexe bzw. -salze von Schwefelverbindungen eingesetzt werden).

Einen Hauptanteil der zur chemischen Sensibilisierung verwendeten Verbindungen bilden solche Substanzen, die in der Lage sind, bei Einwirkung von Wärme und/oder bei Anwesenheit von Silbersalzen, Schwefel abzuspalten, der gegebenenfalls so in das Silberhalogenidgitter eingebaut wird, daß eine charakteristische Störstelle entsteht. Diese Störstellen können entweder die Empfindlichkeit einer fotografischen Emulsion gegenüber aktinischem Licht erhöhen (Bildung von Empfindlichkeitszentren) oder diese Emulsionen ohne Lichteinwirkung entwickelbar machen (Schleierzentren).

Die in der Technik am meisten verwendeten Schwefelsensibilisatoren sind Salze der Thioschwefelsäure. (vgl. Glafkides, P. "Chimie Photographique" 2. Auflage 1957, S. 268; Duffin, G.F. "Photographic Emulsion Chemistry" Focal Press-Verlag London 1966, S. 84)

Diese vermögen zwar in Abhängigkeit vom betrachteten Emulsionssystem, besonders bei gleichzeitiger Anwesenheit von Goldverbindungen, die Empfindlichkeit einer fotografischen Emulsion zu erhöhen; aber ihre Wirkung ist in den meisten Fällen von einer starken Beschleunigung der Reaktion und einer schnellen Schleierzunahme begleitet. Dadurch kann die maximal mögliche Empfindlichkeitssteigerung oft nicht voll ausgenutzt werden. Außerdem ist eine reproduzierbare Reaktionsführung häufig mit Schwierigkeiten verbunden. In der Literatur sind aus diesem Grunde eine Reihe anderer, organischer Schwefelverbindungen als chemische Sensibilisatoren beschrieben und patentiert worden. Als Beispiel sei die Klasse der Dithiocarbonsäureester genannt, wie sie im DD-P 153.513 vom 05. 03. 1971 beschrieben sind.

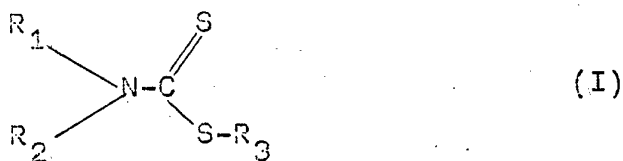
Alle bisherigen Verbindungen können aber, natürlich wieder in Abhängigkeit vom betrachteten Emulsionssystem, nicht vollkommen befriedigen, da entweder ihre sensibilisierende Wirkung zu gering ist oder durch gleichzeitige Schleierzunahme beeinträchtigt wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur verbesserten chemischen Sensibilisierung von Silberhalogenidemulsionen durch Verbindungen, die gleichzeitig synthetisch leicht zugänglich sind. Dadurch wird die Herstellung von Fotomaterialien mit neuen verbesserten Eigenschaften ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die bisher als chemische Sensibilisatoren verwendeten, Schwefel enthaltenden Verbindungen haben - in Abhängigkeit vom betrachteten Emulsionssystem - den Nachteil eines ungünstigen Empfindlichkeits-/Schleierverhältnisses. Das heißt, daß die Emulsion nicht bis zum Optimum ausgereift werden kann, weil dann die Minimaldichte zu hoch wird. Der erreichte Empfindlichkeitserfolg bei typgemäßem Schleier ist zu gering. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, eine Klasse von Schwefelsensibilisatoren zu finden, die eine hohe Empfindlichkeitszunahme bei geringstem Schleier bewirken. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß zur chemischen Sensibilisierung fotografischer Silberhalogenidemulsionen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zugesetzt werden



in der

R_1, R_2 H, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder R_1 und R_2 gleichzeitig Teil eines unsubstituierten oder ein- bzw. mehrfach substituierten N-heterocyclischen Systems,

R_3 eine ω -gebundene aliphatische Carbonsäure oder deren Alkalisalze

bedeuten.

Mit den Verbindungen lassen sich Empfindlichkeitssteigerungen bei unwesentlicher Schleierzunahme erzielen, wenn sie einer fotografischen Emulsion zugefügt werden. Vorteilhaft ist das Vorhandensein hydrophiler Gruppen in den beanspruchten Verbindungen ($-\text{COOH}$), die zu einer "Gelatinefreundlichkeit" führen und so die Wirksamkeit fördern können.

Die beanspruchten Verbindungen können zum Teil aus sehr billigen bzw. leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen nach bekannten Vorschriften (K.A. Jensen, J.Prakt.Chem. 159, 189 (1941) und A.Meier, Diplomarbeit, Karl-Marx-Universität, Leipzig 1976) gewonnen werden.

So kann man z.B. die Dithiocarbamato-S-essigsäuren und -propionsäuren sehr einfach isolieren, indem man eine Lösung des jeweiligen Dithiocarbamates, die man durch die Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit dem gewünschten Amin im Methanol erhält, mit der wäßrigen Lösung eines Alkalisalzes von Chloressigsäure bzw. β -Brompropionsäure reagieren läßt.

In Abhängigkeit von dem angewendeten Silberhalogenid und den Herstellungsbedingungen der Emulsion (Temperatur, Reife- und Digestionszeit) kann die zugesetzte Menge der Verbindungen stark variieren. Als zweckmäßige Menge werden 0,01 bis 200 mg auf 1 Mol Silberhalogenid zugesetzt. Günstig sind Mengen zwischen 0,2 und 20 mg auf 1 Mol Silberhalogenid.

Die beanspruchten Verbindungen können nicht nur für sich allein, sondern auch in Kombination mit anderen chemischen Sensibilisatoren, vor allem Edelmetallverbindungen, eingesetzt werden. Solche Edelmetallverbindungen sind z.B.

Gold(III)chlorid, Kalium-bis-(thiocyanato)aurat(I) und Kalium-tetrachloro-aurat(III). Die Konzentration der zugesetzten Edelmetallverbindung kann in weiten Grenzen schwanken, beträgt aber zweckmäßigerweise mindestens 0,1 mg pro Mol Silberhalogenid.

Auch ist es möglich, erfindungsgemäß sensibilisierte Emulsionen in gewohnter Weise und mit den üblichen Zusätzen (z.B. Klarhalter, Stabilisatoren, spektrale Sensibilisatoren, Härtungsmittel und Netzmittel) auf eine Unterlage aufzubringen.

Die beschriebenen sensibilisierenden Zusätze können den Silberhalogenidemulsionen zu verschiedenen Zeitpunkten der Herstellung zugesetzt werden. Als günstig erweist sich, die Verbindungen zwischen der Ostwald- und der chemischen Reifung zuzusetzen.

Die chemische Sensibilisierung mit den beschriebenen Verbindungen kann in allen üblichen Emulsionssystemen, wie z.B. Silberbromidjodid-Emulsionen, Silberbromidchlorid-Emulsionen, Silberchloridbromid-Emulsionen, Silberchloridbromidjodid-Emulsionen und Silberbromidjodidchlorid-Emulsionen, durchgeführt werden, wobei sowohl Koch- als auch ammoniakalische oder halbammoniakalische Reaktionsbedingungen zugrunde gelegt werden können. Ebenso ist es unerheblich, ob die Emulsionsansätze zur Entfernung der überschüssigen Salze vor der chemischen Reifung gewässert oder mit beliebigen Flockungsmitteln geflockt und redispersiert werden.

Die nach der Erfindung erzeugten Silberhalogenidemulsionen sind geeignet zur Herstellung fotografischer Materialien, die auf Träger aufgebracht werden. Auch die Verwendung in Röntgen-Filmmaterial oder farbfotografischen Materialien, in welchen ein (bleichbarer) Farbstoff oder eine farbbildende Substanz in den Emulsionsschichten angeordnet sind, ist möglich.

Solche Materialien können nicht nur bei Zimmertemperatur verarbeitet werden, sondern mit gleich guten Ergebnissen einer Hochtemperatur-Verarbeitung unterworfen werden.

Ausführungsbeispiel

In den Beispielen und Tabellen werden folgende erfindungsgemäße Verbindungen wie folgt bezeichnet:

I	N,N-Dimethyl-dithiocarbamato-S-essigsäure
II	N,N-Diethyl-dithiocarbamato-S-essigsäure
III	N,N-Di-n-butyl-dithiocarbamato-S-essigsäure
IV	N,N-Dimethyl-dithiocarbamato-S-propionsäure
V	N,N-Diethyl-dithiocarbamato-S-propionsäure
VI	N,N-Di-n-butyl-dithiocarbamato-S-propionsäure
VII	Dicyclohexyl-dithiocarbamato-S-essigsäure
VIII	Dibenzyl-dithiocarbamato-S-essigsäure
IX	Pyrrolidin-dithiocarbamato-S-essigsäure
X	Pyrrolidin-dithiocarbamato-S-propionsäure
XI	3-Methyl-pyrrolidin-dithiocarbamato-S-propionsäure
XII	Piperidin-dithiocarbamato-S-essigsäure
XIII	Morpholin-dithiocarbamato-S-essigsäure
XIV	Morpholin-dithiocarbamato-S-propionsäure
XV	Thiosulfat als Vergleichssubstanz

Beispiel 1

Eine negative, mäßig feinkörnige Silberchloridbromid-Emulsion mit etwa 30 Mol% Bromid wird unter Zusatz von 4 mg Gold in Form des Thiocyanato-Komplexes und 20 ml einer 0,005 M wäßrigen Lösung der Verbindungen I bis XI sensibilisiert. Als Vergleich dient die Sensibilisierung mit 2,5 mg Natriumthiosulfat pro kg Emulsion.

Die Emulsionen werden 60 bis 120 min bei 44 °C chemisch gereift und anschließend auf übliche Celluloseacetatträger aufgebracht und getrocknet.

Die Proben werden dann in einem Sensitometer belichtet und danach in einem Entwickler folgender Zusammensetzung entwickelt:

Monomethyl-p-aminophenolsulfat	1,5	g
Natriumsulfit	18	g
Hydrochinon	2,5	g
Kaliumcarbonat	18	g
Kaliumbromid	1	g
Wasser bis	1000	ml

Die Entwicklungsdauer ist 4 min bei 20 °C. Anschließend wird wie üblich fixiert, gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt, wobei die Empfindlichkeits- und Schleierwerte gegen einen mitgereiften Typ ohne Schwefelsensibilisierung verglichen werden.

T a b e l l e 1

Verbindung	E ¹⁾	S ²⁾
I	+ 0,15	=
II	+ 0,1	+
III	+ 0,15	=
	+ 0,2	+
IV	+ 0,3	=
V	+ 0,1	=
VI	+ 0,3	=
VII	+ 0,3	=
VIII	+ 0,1	=
IX	+ 0,3	=
X	+ 0,15	=
XI	+ 0,15	++
XII	+ 0,1	=
XIII	+ 0,15	=
XIV	+ 0,1	=
XV	+ 0,1	=

1) in logarithmischen Einheiten

2) Unterschied des Schleiers: = $\pm$ 10 %
 + 20 %
 ++ > 20 %

Beispiel 2

Eine halbammoniakalische Silberbromidjodid-Emulsion mit 7,5 % Jodid wird unter Zusatz der Verbindungen IV, VI, IX, XII, XIII sowie Thiosulfat (zum Vergleich) sensibilisiert. Die Nachreifetemperatur beträgt 54 °C. Alle anderen Bedingungen sind die gleichen, wie unter Beispiel 1 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

T a b e l l e 2

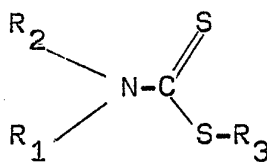
Verbindung	E ¹⁾	S ²⁾
IV	+ 0,6	=
VI	+ 0,3	=
IX	+ 0,6	=
	+ 0,9	+
XII	+ 0,4	=
XIII	+ 0,2	=
XV	+ 0,2	=

1) und 2) siehe Tabelle 1.

Gleiche Empfindlichkeits- und Schleierwerte werden auch erzielt, wenn zur chemischen Sensibilisierung gleichzeitig Gold wie in Beispiel 1 zugesetzt wird. Bemerkenswerterweise bleibt die Empfindlichkeit konstant und wird der Schleier nicht erhöht, wenn die Entwicklung bei 36 °C durchgeführt wird (Entwicklungszeit 2 min).

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung fotografischer Silberhalogenidemulsionen mit Verbindungen, die labilen Schwefel enthalten, gekennzeichnet dadurch, daß man der Emulsion eine Dithiocarbamato-S-carbonsäure der allgemeinen Formel



in der

R_1, R_2 H, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl oder R_1 und R_2 gleichzeitig Teil eines unsubstituierten oder ein- oder mehrfach substituierten N-heterocyclischen Systems

R_3 eine ω -gebundene aliphatische Carbonsäure oder deren Alkalisalze

bedeuten,

zusetzt.

2. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man Dithiocarbamato-S-carbonsäuren der allgemeinen Formel I, in der

R_1, R_2 niederes Alkyl mit weniger als 8-Kohlenstoffatomen oder

R_1 und

R_2

zusammen ein unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach substituiertes Piperidyl, Pyrrolidyl oder Morpholyl,

R_3

Essigsäure, Propionsäure oder deren Alkalisalze

bedeuten,

in einer Menge von 0,2 mg bis 20 mg pro Mol Silberhalogenid zusetzt.

3. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung nach den Punkten 1 und 2, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h, daß der Silberhalogenidemulsion zusätzlich eine Edelmetallverbindung zugesetzt wird.
4. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung nach den Punkten 1 bis 3, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h, daß der Silberhalogenidemulsion als Edelmetallverbindung Gold(III)chlorid, Kaliumdi(thiocyanato)aurat(I) oder Kalium-tetrachloraurat(III) in einer Menge von 0,2 mg bis 100 mg pro Mol Silberhalogenid zugesetzt wird.
5. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h, daß der Emulsion als Begießzusätze Stabilisatoren, Klarhalter und spektrale Sensibilisatoren zugesetzt werden.
6. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h, daß die Dithiocarbamato-S-carbonsäuren zu Beginn der chemischen Reife zugesetzt werden.