



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **281 264 A5**

4(51) G 03 C 1/00

## PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP G 03 C / 327 351 4

(22) 06.04.89

(44) 01.08.90

(71) Karl-Marx-Universität Leipzig, Karl-Marx-Platz, Leipzig, 7010, DD

(72) Dietzsch, Wolfgang, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Mewes, Andrea, Dipl.-Chem.; Strauch, Peter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hoyer, Eberhard, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Leichsenring, Thomas, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (71)

(54) **Verfahren zur chemischen Sensibilisierung photographischer Silberhalogenidemulsionen**

(55) Aufzeichnungsverfahren; chemische Sensibilisierung; Photographie; Emulsion; Klarhalter; Thiooxalsäure; Emulsionsstabilisierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung photographischer Silberhalogenidemulsionen und hat die Aufgabe, durch den Einsatz schwefelhaltiger Salze eine verbesserte Sensibilisierung, Klarhaltung und Stabilisierung derartiger Emulsionen zu bewirken. Die Aufgabe wird gelöst, indem man der photographischen Emulsion mindestens ein Salz der allgemeinen Formel



in welcher A ein Kation der I. Hauptgruppe des PSE oder ein quartäres Oniumion  $R_4E^+$ , mit R = H, Alkyl- oder Aryl, und E = Element der V. Hauptgruppe des PSE bedeuten und X ein Dianion einer Thiooxalsäure darstellt, zusetzt. Diese Verbindungen sind in Wasser bzw. in mit Wasser unbegrenzt mischbaren Lösungsmitteln löslich und in Lösung hinreichend stabil. Sie werden in einem Prozessschritt während der chemischen Reife, der physikalischen Reife bzw. dem Beug eingesetzt.

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung photographischer Silberhalogenidemulsionen, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Emulsion neben üblichen Zusätzen mindestens eine ionische Verbindung der allgemeinen Formel



in der

A = Ion der I. Hauptgruppe der PSE oder  $R_4E^+$  mit R = H, Alkyl- oder Arylrest E = Element der V. Hauptgruppe des PSE und

X = Dianion einer der Thiooxalsäuren

bedeuten, in einer Menge von  $1,2 \times 10^{-7}$  bis  $5,0 \times 10^{-3}$  Mol/Mol Silber zugesetzt wird.

2. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung photographischer Silberhalogenidemulsionen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man der Emulsion zusätzlich weitere Zusätze, wie z. B. Gold- und Schwefelverbindungen zugibt.
3. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung photographischer Silberhalogenidemulsionen nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusätze von  $A_2X$  der Emulsion in einem Prozeßschritt der chemischen Reife, der physikalischen Reife bzw. dem Beguß zugefügt werden.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen Sensibilisierung, Klarhaltung und Stabilisierung photographischer Silberhalogenidemulsionen, die für die Herstellung photographischer Aufzeichnungsmaterialien verwendet werden.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bereits beschrieben wird die Wirkung von Schwefelsensibilisatoren zur Empfindlichkeitserhöhung, Klarhaltung und Stabilitätsverbesserung in BE-PS 616213 und FR-PS 14619671.

Die schwefelhaltigen Verbindungen werden bei gleichzeitiger Anwendung von Goldverbindungen,  $HAuCl_4$ ,  $AuCl_3$  (DE-AS 1185481, DE-PS 1174156),  $KAu(SCN)_2$ ,  $KAuCl_4$  (US-PS 3320069), Reduktionsmitteln in einer Menge, die einer Konzentration von 15 mg bis 330 mg  $SO_2$  pro kg Gelatine entspricht (GB-PS 727982, US-PS 2983609, US-PS 2604397, DE-PS 1174156, DE-PS 1175073), anderen polyvalenten Metallionen (DD-PS 215409, DD-PS 215410) und Edelmetallverbindungen (DD-PS 231430 A 1, DD-PS 237230 A 1, DD-PS 244644 A 1, DE-PS 964561, US-PS 2540086) eingesetzt. Ein Nachteil bekannter Verfahren der Emulsionsherstellung besteht darin, daß die meisten eingesetzten Sensibilisatoren eine höhere Empfindlichkeit verbunden mit einer Erhöhung des Schleiers bewirken. Ursache ist die hohe labile Schwefelmenge in diesen Verbindungen, die notwendig ist, da durch diese Schwefelsensibilisatoren Empfindlichkeits- und Schleierkeime gleichermaßen erzeugt werden. Der Einsatz einer geringeren Menge Sensibilisator hätte einen geringeren Schleier, aber auch einen niedrigeren Empfindlichkeitsgewinn zur Folge.

Bisher nicht bekannt und unerwartet ist die chemisch sensibilisierende Wirkung von Salzen der Thiooxalsäuren sowie deren Schleierhemmungsvermögen und ihr Einfluß auf die Stabilitätsverbesserung photographischer Emulsionen.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur verbesserten chemischen Sensibilisierung, Klarhaltung und Stabilisierung von photographischen Silberhalogenidemulsionen zu schaffen.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, zur chemischen Sensibilisierung, Klarhaltung und Stabilisierung von photographischen Silberhalogenidemulsionen, die zur Herstellung photographischer Aufzeichnungsmaterialien dienen, chemische Verbindungen aufzufinden, die eine Erhöhung der Empfindlichkeit bei nur geringem Schleier bewirken.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man der photographischen Silberhalogenidemulsion ein schwefelhaltiges Salz der allgemeinen Formel



in der A = Ion der I. Hauptgruppe der PSE oder  $R_4E^+$  mit R = H, Alkyl- oder Aryl, E = Element der V. Hauptgruppe der PSe und X = Dianion einer der Thiooxalsäuren bedeuten, zusetzt.

Durch die Anwendung dieser Verbindungen in photographischen Silberhalogenidemulsionen wird eine Erhöhung der Empfindlichkeit bei niedrigem Schleier bewirkt.

Die eingesetzten Verbindungen sind in Wasser bzw. in mit Wasser unbegrenzt mischbaren Lösungsmitteln gut löslich und in Lösung hinreichend stabil.

Vollkommen überraschend dabei ist die Wirkung der beanspruchten Verbindungen als chemische Sensibilisatoren sowie als Klarhalter und Stabilisatoren. Die Verbindungen werden mit Vorteil in einem Prozeßschritt der chemischen Reife, der physikalischen Reife bzw. dem Beguß in einer Konzentration von  $1,2 \times 10^{-7}$  bis  $5,0 \times 10^{-3}$  mol/mol Silber der Emulsion zugegeben.

Die Verbindungen können erfindungsgemäß mit anderen chemischen Sensibilisatoren, wie z. B. Gold(III)-chlorid, Kaliumdi-(thiocyanato)aurat(I) oder Tetrachlorogoldsäure sowie deren Salzen in Konzentrationen von  $10^{-7}$  bis  $1,5 \times 10^{-3}$  Mol Gold pro Mol Silber, mit Edelmetallverbindungen und Reduktionsmitteln eingesetzt werden.

Die Verbindungen können erfindungsgemäß allen Emulsionsarten, wie z. B. Silberbromidemulsionen, Silberchloridemulsionen, Silberbromidchloridemulsionen, Silberchloridbromidemulsionen, Silberbromidjodidemulsionen, Silberjodidbromidemulsionen, Silberchloridbromidjodidemulsionen zugesetzt werden.

Die derartig zusammengesetzten Emulsionen können sowohl durch Einzeleinlauf- als auch durch Doppeleinlaufemulsionierung hergestellt werden.

Sowohl Siedeemulsionen als auch Emulsionen, die in Gegenwart von Silberhalogenidlösungsmitteln, wie z. B. Ammoniak, Thioether, Cystein, Bromidüberschuß oder Rhodanid hergestellt werden, können eingesetzt werden.

Die Korngrößenverteilung der Kristalle kann monodisperse, engverteilt und breitverteilt sein.

Die Emulsionen können Silberhalogenidkristalle mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,01  $\mu$ m bis 5,0  $\mu$ m enthalten, wobei die Kristalle würfelförmig mit /100/-Flächen, oktaedrisch mit /111/-Flächen, sowohl mit /100/- als auch mit /111/-Flächen und mit sphärischem Habitus sein können.

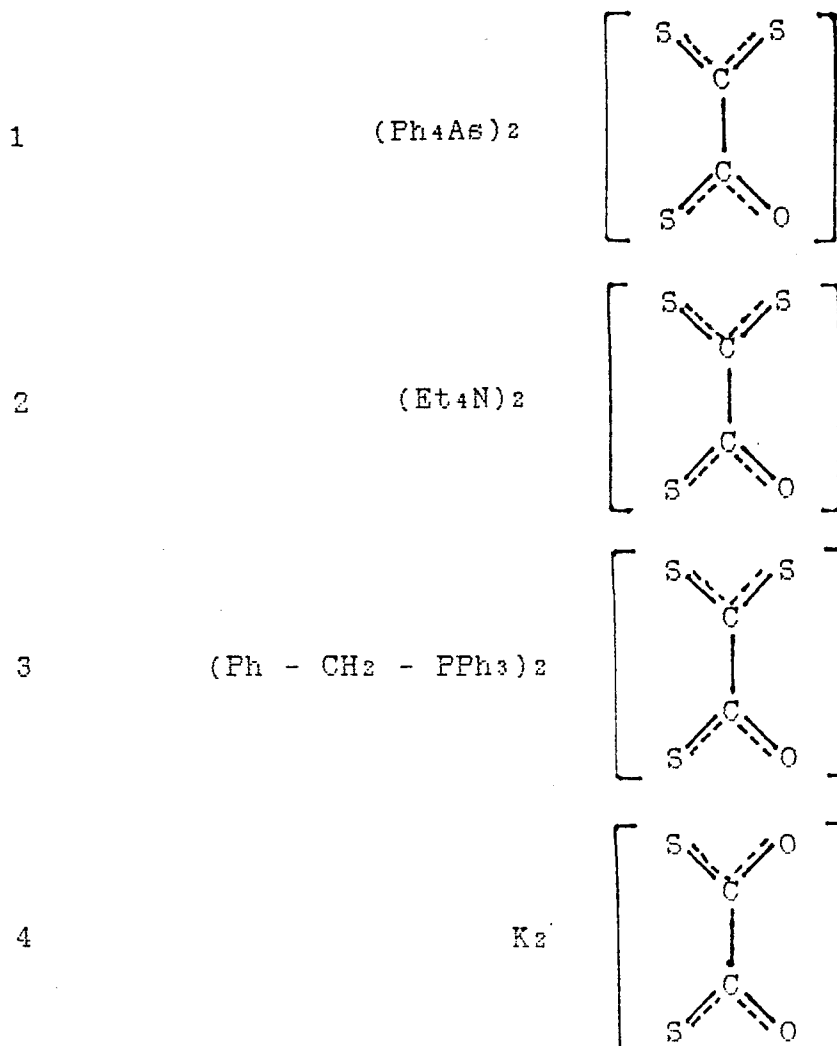
Erfindungsgemäß können der Emulsion auch andere photographische Zusätze, wie Klarhalter, Stabilisatoren, spektrale Sensibilisatoren, Härtungsmittel, Kuppler und Netzmittel u. a. zugesetzt werden.

Die nach der Erfindung hergestellten Emulsionen sind geeignet zur Herstellung photographischer Schwarzweiß- und Farbaufzeichnungsmaterialien.

Sie können mit gleich guten Ergebnissen bei Verarbeitungstemperaturen von 15 bis 45°C entwickelt werden.

#### Ausführungsbeispiele

Eine Auswahl der geprüften Verbindungen ist im folgenden dargestellt:



**Beispiel 1:**

Zur Testung wurde eine Silberbromidjodid-Ammoniak-Emulsion, hergestellt nach dem Einzeleinlaufverfahren, mit einer logarithmischen Normalverteilung von  $I_g = 0,12$  und einem mittleren Korndurchmesser von  $1,2 \mu\text{m}$  eingesetzt. Die Emulsion mit einem Jodidgehalt von  $4,5 \text{ Mol-\%}$  besitzt ein Silber-Gelatineverhältnis von  $\text{Ag:Gelatine} = 3,0$  und eine Silberhalogenidkonzentration von  $2 \text{ mol AgX/kg Emulsion}$ .

Die chemische Reife wird bei  $50^\circ\text{C}$  durchgeführt und nach 90 Minuten mit  $2 \times 10^{-3} \text{ mol 5-Methyl-7-hydroxy-1,3,3a,7-tetraazainden (TAI)}$  beendet. Danach werden die Proben mit der fünffachen Menge Gelatinelösung (8-Ma.-%) verdünnt und auf Glasplatten vergossen. Nach dem Trocknen und Schneiden werden die Proben hinter einem Stufenkeil mit einer Stufendichtedifferenz  $D = 0,15$  in einem Kugelsensitometer  $0,04 \text{ s}$  mit Glühlampenlicht belichtet und in einem Entwickler folgender Zusammensetzung 5 Minuten bei  $20^\circ\text{C}$  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

Je ein unbelichteter Streifen wird 20 Minuten entwickelt. Nach kurzer Zwischenwässerung in

Essigsäurelösung	0,2%ig
------------------	--------

wird in einem Fixierbad folgender Zusammensetzung 5 Minuten bei  $20^\circ\text{C}$  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 Testsubstanz wird der fotografischen Emulsion am Beginn der chemischen Reife als acetonische Lösung zugesetzt. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse mit Substanz 2 zusammengefaßt:

Tabelle 1

Belichtung  $0,04 \text{ s}$ ;  $D = 0,15$   
5'-Entwicklung

Probe	Verbindung	Konzentration Mol/Mol AgX	$D_5$	$D_{20}$	$E_{0,1}$	$E_{0,5}$	gN
A	2	—	0,05	0,24	11,0	—	0,11
B	2	$2,5 \times 10^{-6}$	0,18	0,36	23,5	7,0	0,24
C	2	$5,0 \times 10^{-6}$	0,42	0,87	34,0	27,0	0,85

- $D_5$  – Minimaldichte Entwicklung 5'  
 $D_{20}$  – Minimaldichte Entwicklung 20'  
 $E_{0,1}$  – relative Empfindlichkeit  $E_{0,1} = f(D_{\min} + 0,1)$   
 $E_{0,5}$  – relative Empfindlichkeit  $E_{0,5} = f(D_{\min} + 0,5)$   
 gN – Gradation

Die Ergebnisse zeigen eine erhebliche Empfindlichkeitserhöhung nach Zusatz der Testsubstanz.

**Beispiel 2**

Die Emulsionsproben werden entsprechend Beispiel 1 hergestellt und erfindungsgemäß mit den entsprechenden Verbindungen gereift, wobei das Verfahren durch die zusätzliche Beifügung einer Lösung, bestehend aus einer Mischung von Tetrachlorogoldsäure und Ammoniumrhodanid, zur chemischen Reife erweitert wird.

In Tabelle 2 werden die Ergebnisse dargestellt:

Tabelle 2

Belichtung  $0,04 \text{ s}$ ;  
 $D = 0,15$ ; 5'-Belichtung

Versuch	Konzentration Mol/Mol Ag Substanz 2		$D_5$	$D_{20}$	$E_{0,1}$	$E_{0,5}$	gN
	$\text{HAuCl}_4$	$\text{NH}_4\text{SCN}$					
C	$5,0 \times 10^{-6}$	—	0,42	0,87	34,0	27,0	0,85
D	$5,0 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$	0,17	0,34	36,5	31,0	1,2

Sehr anschaulich zeigt Tabelle 2, daß durch den Zusatz von  $\text{HAuCl}_4$  und  $\text{NH}_4\text{SCN}$  eine Empfindlichkeitssteigerung, die mit einer Schleiersenkung und Gradationserhöhung verbunden ist, eintritt.