



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 235 697 7

(22) 14.12.81

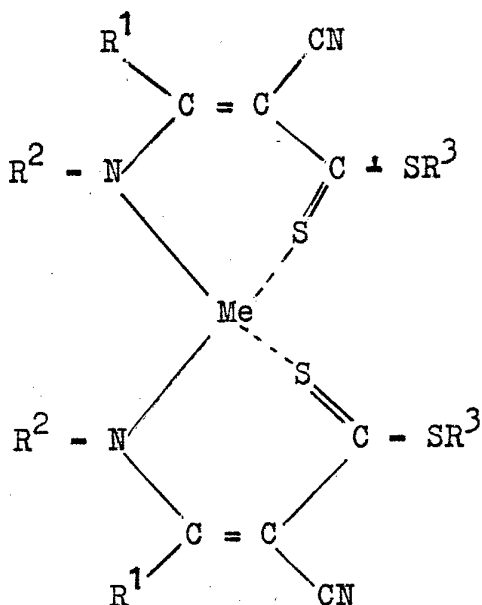
(44) 24.12.85

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, 4440 Wolfen, DD

(72) Hartung, Jürgen, Dipl.-Chem.; Beyer, Lothar, Dipl.-Chem.; Hoyer, Eberhard, Dipl.-Chem.; Kreutzmann, Jupp, Dr. Dipl.-Chem.; Boran, Roland, Dipl.-Chem.; Berndt, Eckart, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur chemischen Sensibilisierung und Klarhaltung fotografischer Silberhalogenidemulsionen

(57) Die Erfindung betrifft die Herstellung von fotografischen Silberhalogenidemulsionen mit dem Ziel und der Aufgabe, durch Einsatz spezieller Edelmetallverbindungen ein verbessertes Empfindlichkeits-Schleierverhalten zu erreichen. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man zur chemischen Sensibilisierung fotografischer Silberhalogenidemulsionen der Emulsion eine Palladium- und/oder Platinkomplexverbindung der allgemeinen Formel I,



I

in der Me = Pd, Pt; R¹ = Alkyl- oder Arylrest, gegebenenfalls substituiert; R² = H; Alkyl- oder Arylrest, gegebenenfalls substituiert und R³ = Alkylrest, gegebenenfalls substituiert bedeuten, zusetzt und gegebenenfalls eine weitere Edelmetallverbindung. Die Verbindungen werden vorzugsweise mit anderen chemischen Sensibilisatoren eingesetzt. Der Einsatz erfolgt vorzugsweise vom Beginn der physikalischen Reife bis zum Beguß.

DCh. Hartung
DCh. Berndt
Dr. Beyer
Dr. Kreutzmann
Dr. Boran
Prof.Dr. Hoyer

Int. Cl.: G 03 C - 1/08

Verfahren zur chemischen Sensibilisierung und Klarhaltung fotografischer Silberhalogenidemulsionen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft fotografische Silberhalogenidemulsionen, die für die Herstellung fotografischer Materialien verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist allgemein bekannt, Edelmetallverbindungen zur chemischen Sensibilisierung, Stabilisierung und Klarhaltung fotografischer Silberhalogenidemulsionen zu verwenden.

In der Literatur sind eine Reihe von Palladium- bzw. Platin-II- und -IV-Verbindungen der allgemeinen Formel

$L_m Me X_n$ in der

$L = K, Na, Ca, Ba, NH_4^+$

$X = Cl^-, Br^-, CNS^-, NO_2^-$

$m = 1; 2$

$n = 4; 6$ bedeuten,

beschrieben werden, die in Verbindung mit Gold- und Schwefelsensibilisatoren, Reduktionsmitteln sowie anderen Edelmetallverbindungen zur chemischen Sensibilisierung eingesetzt werden. (US-PS 2448060, 2472631, 2540086, 2598079, 3635717, DE-AS 1174156, 1175073)

Weiterhin wird die Anwendung von Organo-Metallverbindungen des Palladiums beschrieben, die als Liganden Aminosäuren und Phosphine enthalten (z.B. US-PS 4092171 und DE-AS 1157077). Die Wirkung von derartigen Edelmetallverbindungen in fotografischen Emulsionen wird von einer Reihe von Faktoren bestimmt. So ist z.B. die Art und die Oxydationsstufe des Edelmetalls und seine Konzentration in der Silberhalogenidemulsion von Bedeutung. Weiterhin wird die Wirkung der Edelmetallverbindungen von der Art der Silberhalogenidemulsion, der Halogenidzusammensetzung und den Kornparametern (mittlerer Korndurchmesser und Korngrößenverteilung) bestimmt. Nicht zuletzt sind der Zeitpunkt der Zugabe der Edelmetallverbindungen im Prozeß der Emulsionsherstellung und die während der Emulsionierung verwendeten weiteren Zusätze von wesentlichem Einfluß auf die von der Edelmetallverbindung bewirkten Effekte in der Silberhalogenidemulsion.

Bei der Verwendung in Direktpositivemulsionen bewirken Palladiumverbindungen eine Stabilisierung der Emulsion, verbesserte Empfindlichkeit und Erhöhung des Kontrastes (JP-PS 49-11563, US-PS 3825429, DE-OS 2260116, DE-OS 2333462).

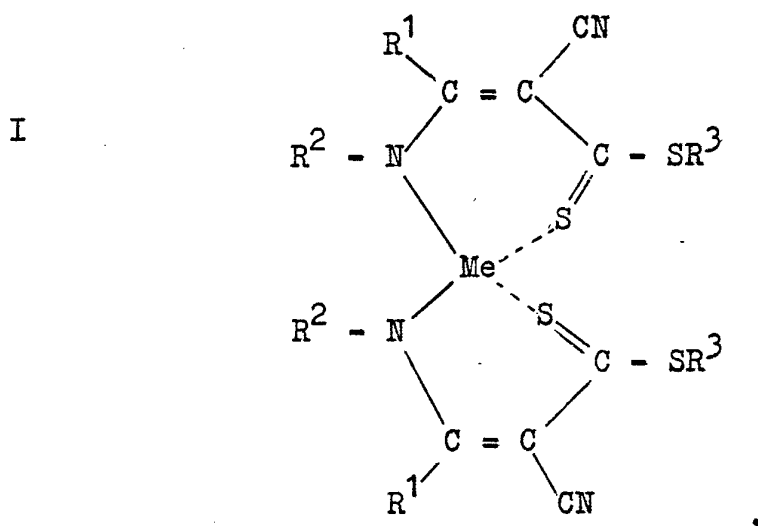
Diese bekannten Verfahren bewirken überwiegend entweder Sensibilisierung oder Klarhaltung.

Ziel der Erfindung

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

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht deshalb darin, zur chemischen Sensibilisierung und Klarhaltung von Silberhalogenidemulsionen neue Palladium- bzw. Platinverbindungen zu finden, die eine hohe Empfindlichkeitszunahme bei geringem Schleier bewirken. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man zur chemischen Sensibilisierung fotografischer Silberhalogenidemulsionen der Emulsion eine Palladium- und/oder Platinkomplexverbindung der allgemeinen Formel



in der

Me = Pd, Pt

R¹ = Alkyl- oder Arylrest, gegebenenfalls substituiert

R² = H; Alkyl- oder Arylrest, gegebenenfalls substituiert

R³ = Alkylrest, gegebenenfalls substituiert

bedeuten, zusetzt und gegebenenfalls eine weitere Edelmetallverbindung.

Mit Einsatz dieser Verbindungen in fotografischen Emulsionen werden ausgezeichnete Empfindlichkeitswerte erreicht, ohne daß eine wesentliche Schleierzunahme erfolgt. Der Alkylrest kann z.B. ein kurzkettiger Paraffinrest mit oder ohne daran gebundenen Arylrest sein oder ein Cycloalkylrest bzw. substituierter Cycloalkylrest. Ebenso kann dieser Alkylrest ein Paraffinrest mit daran gebundener funktioneller Gruppe (Carboxylgruppe und ihre Derivate, Nitrilgruppe und dgl.) sein. Der Arylrest ist beispielsweise ein Rest der Phenylreihe, gegebenenfalls substituiert. Die Herstellung der Palladium- oder Platinkomplexe erfolgt wie in PN 917 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen, gegenüber Luftfeuchtigkeit und Luftoxidation stabilen Edelmetallverbindungen, sind gut in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln löslich und werden in Form dieser Lösung der Silberhalogenidemulsion zugegeben. In Abhängigkeit von dem angewendeten Silberhalogenid und den Herstellungsbedingungen der Emulsion, können sie in Konzentrationen von 0,0023 bis 1,38 mmol Edelmetall pro Mol Silber zugesetzt werden.

Die beanspruchten Verbindungen können vorteilhaft in Kombination mit anderen chemischen Sensibilisatoren, wie z.B. Gold(III)-chlorid, Kalium-bis(thiocyanato)aurat(I), Natrium-bis(thiosulfato)aurat(I) und Tetrachlorogoldsäure sowie deren Salze, eingesetzt werden. Die Konzentration der zugesetzten Goldverbindungen beträgt 0,01 bis 1,5 mmol Gold pro Mol Silber.

Die erfindungsgemäßen Komplexe können den Silberhalogenidemulsionen während des gesamten Verlaufes der Emulsionsherstellung zugesetzt werden. Als günstig erwies sich, die Komplexe zwischen Beginn der physikalischen Reifung und dem Beguß zuzusetzen. Die chemische Sensibilisierung mit den beschriebenen Verbindungen kann in allen üblichen Emulsionsarten, wie z.B. Silberbromidiodidemulsionen, Silberbromidchloridemulsionen, Silberchloridbromidemulsionen, Silberchloridbromidiodidemulsionen und Silberbromidiodidchloridemulsionen durchgeführt werden. Die genannten Emulsionen können sowohl auf klassischem Wege als auch durch potentialgesteuerte Doppeleinlaufemulsionsherstellung hergestellt werden.

Dabei kann es sich sowohl um Siedeemulsionen als auch um ammoniakalische bzw. halbammoniakalische Emulsionen handeln.

Weiterhin können zu den erfindungsgemäß sensibilisierten Emulsionen fotografische Zusätze, wie z.B. Klarhalter, Stabilisatoren, spektrale Sensibilisatoren, Härtungsmittel und Netzmittel, hinzugefügt werden.

Die nach der Erfindung sensibilisierten Silberhalogenidemulsionen sind geeignet zur Herstellung fotografischer Materialien und weisen vorzügliche Eigenschaften hinsichtlich ihres Empfindlichkeits-/Schleier-Verhaltens auf. Diese Materialien können mit gleich guten Ergebnissen bei Verarbeitungstemperaturen von 20 bis 49°C entwickelt werden.

Ausführungsbeispiele

In den Beispielen und Tabellen werden folgende erfindungsgemäße Palladium(II)-thioakrylsäureester-Neutralkomplexe entsprechend Formel (I) wie folgt bezeichnet:

Komplex	R ¹	R ²	R ³
I	Phenyl-	H-	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
II	-CH ₃	H-	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
III	-CH ₃	Phenyl-	-CH ₂ -COOC ₂ H ₅
IV	-CH ₃	p-Br-Phenyl-	-C ₂ H ₅
V	-CH ₃	Cyclohexyl-	-n-Butyl
VI	-CH ₃	p-Dimethylamino-phenyl	-C ₂ H ₅
VII	-CH ₃	Benzyl-	-C ₂ H ₅

Beispiel 1

Eine feinkörnige Silberchloridbromid-Emulsion mit ≈ 30 Mol% Bromid wird unter Zusatz von 0,027 mmol Gold pro Mol Silber in Form des Thiocyanato-Komplexes und Palladium in Form der Komplexe I-VII in einer Menge von 0,753 mmol Pd pro Mol Silber sensibilisiert. Als Vergleich dient eine nur mit Gold sensibilisierte Emulsion. Die Emulsionen werden 60-120 min bei 45°C chemisch gereift, anschließend auf eine Unterlage 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	18,0 g
Hydrochinon	2,5 g
Kaliumkarbonat	18,0 g
Wasser bis	1000 ml

Die Entwicklungsdauer beträgt 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 mit Gold gereiften Typ verglichen werden.

Tabelle 1

Verbindung	$\Delta E^{1)}$	$D_{\min}$	γ
I	+ 0,2	0,1	1,7
II	+ 0,3	0,1	1,8
III	+ 0,2	0,1	1,7
IV	+ 0,5	0,2	4,5
V	+ 0,6	0,2	4,5
VI	+ 0,6	0,2	4,0
VII	+ 0,6	0,3	4,5
mit Au ger. Typ	-	0,1	1,8

1) in logarithmischen Einheiten

Es zeigt sich, daß alle sieben Verbindungen eine deutliche Empfindlichkeitserhöhung bewirken. Dieser Effekt ist bei den Komplexen IV bis VII am größten und beträgt bis zu 2 Blenden gegenüber dem Typ.

Dabei bleibt $D_{\min}$ nahezu konstant oder steigt nur geringfügig. Zusätzlich wird durch die Verbindungen IV bis VII eine wesentlich steilere Gradation erzielt.

Beispiel 2

Eine vollammoniakalische Silberbromidiodidemulsion mit ≤ 5 Mol% Iodid und ≥ 20 Mol% Chlorid wird unter Zusatz der Verbindungen I bis VI sowie Gold sensibilisiert. Die Nachreife verläuft während 60-120 min bei 48°C. Alle anderen Bedingungen sind die gleichen wie unter Beispiel 1 beschrieben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

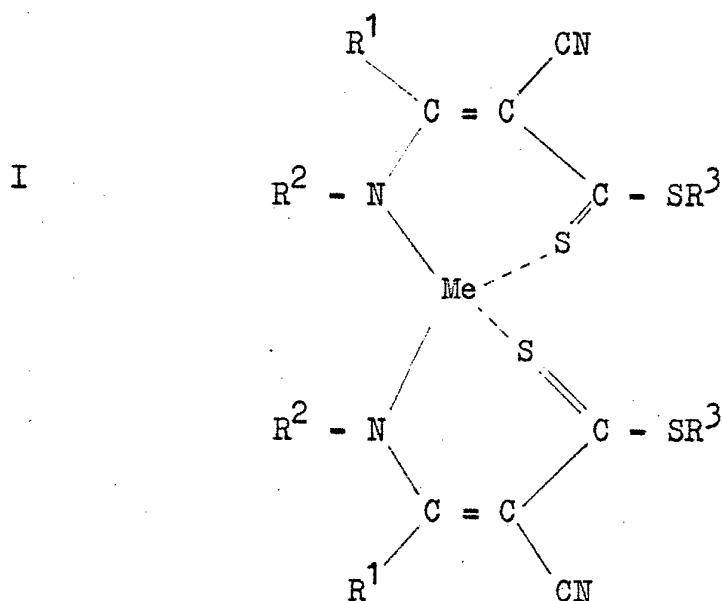
Verbindung	ΔE	$D_{\min}$	γ
I	+ 0,2	0,15	1,6
II	+ 0,5	0,15	1,7
III	+ 0,5	0,15	1,8
IV	+ 0,2	0,10	1,7
V	+ 0,4	0,20	1,7
VI	+ 0,4	0,20	1,8
VII	+ 0,1	0,15	1,8
Typ	-	0,1	1,8

Analog zu den in Beispiel 1 beschriebenen Ergebnissen bewirken die Verbindungen auch hier eine Empfindlichkeitserhöhung bei sehr günstigem Schleierverhalten.

Ein Einfluß auf die Gradation tritt nicht auf; sie ist in allen Fällen typgleich.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur chemischen Sensibilisierung und Klarhaltung fotografischer Silberhalogenidemulsionen, die Edelmetallverbindungen enthalten, gekennzeichnet dadurch, daß man der Emulsion eine Palladium- und/oder Platinkomplexverbindung der allgemeinen Formel



in der

Me = Pd, Pt

R¹ = Alkyl- oder Arylrest, gegebenenfalls substituiert

R² = H; Alkyl- oder Arylrest, gegebenenfalls substituiert

R³ = Alkylrest, gegebenenfalls substituiert

bedeuten, in einer Menge von 0,0023 bis 1,38 mmol Palladium und/oder Platin pro Mol Silber zusetzt und gegebenenfalls eine weitere Edelmetallverbindung.

2. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Silberhalogenidemulsion als weitere Edelmetallverbindung Gold-III-chlorid, Kalium-di-(thiocyanato)aurat (I), Natrium-di-(thiosulfato)aurat (I) oder Tetrachlorogold-säure bzw. ihre Salze in einer Menge von 0,012 bis 0,84 mmol Gold pro Mol Silber zugesetzt wird.
3. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Palladium- und/oder Platinkomplexverbindungen während des gesamten Verlaufes der Emulsionsherstellung zugesetzt werden, vorzugsweise vom Beginn der physikalischen Reife bis zum Beguß.