



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 231 431 A1

4(51) G 03 C 1/08

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP G 03 C / 235 698 5

(22) 14.12.81

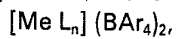
(44) 24.12.85

(71) VEB Filmfabrik Wolfen, 4440 Wolfen, DD

(72) Hartung, Jürgen, Dipl.-Chem.; Beyer, Lothar, Dipl.-Chem.; Hoyer, Eberhard, Dipl.-Chem.; 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



in der Me = Pd, Pt; n = 1 oder 2; Ar = Arylrest und L = einen aus einer neutralen Lewisbase mit Stickstoffatomen bestehenden Polydentatliganden, Polyamine bedeuten, zugesetzt und ggf. 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  
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

$L_m \text{ Me } X_n$ , in der

$L = \text{K, Na, Ca, Ba, NH}_4^+$

$X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{CNS}^-, \text{NO}_2^-$

$m = 1; 2$

$n = 4; 6$  bedeuten,

beschrieben worden, die in Verbindung mit Gold- und Schwefel-sensibilisatoren, 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 Edelmetallverbindung 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).

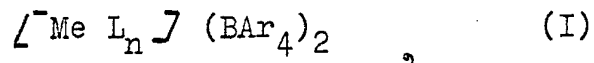
Diese bekannten Verfahren bewirken überwiegend entweder Sensibilisierung oder Klarhaltung.

#### 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 Silberhalogenid-emulsionen 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

n = 1 oder 2

L = ein aus einer neutralen Lewisbase mit Stickstoffdonatoren bestehender Polydentatligand;  
Polyamine

bedeuten, zusetzt und gegebenenfalls eine weitere Edelmetallverbindung.

Mit Einsatz dieser Verbindungen in fotografischen Emulsionen werden ausgezeichnete Empfindlichkeitswerte erreicht, ohne daß eine wesentliche Schleierzunahme erfolgt.

In der angegebenen Formel (I) kann Ar ein Arylrest der Phenyl- oder Naphthylreihe sein, gegebenenfalls ein substituierter Phenyl- oder Naphthylrest. Vorzugsweise weist der durch Ar definierte Arylrest 6-12 Kohlenstoffatome auf. Der Ligand L kann gegebenenfalls aus mehreren, verschiedenen Liganden bestehen. Der Ausdruck "neutrale Lewisbase" bedeutet Verbindungen mit ungeladenen Elektronendonatoren, zum Beispiel Diethylentriamin, Triethyltetramin und dergleichen.

Beispiele für  $\text{BAr}_4$  in der angegebenen Formel (I) sind Tetraphenylborat, Tetratolylborat und dergleichen.

Eine vorteilhafte Methode zur Herstellung der Edelmetallkomplexe besteht darin, zunächst eine Lösung des Liganden L, zum Beispiel in Wasser, mit einem Edelmetall-II-Salz umzusetzen und den Komplex durch Zusatz einer wäßrigen Lösung eines Tetraboratsalzes auszufällen. Der ausgefallene Komplex wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Die erfindungsgemäßen, gegenüber Luftfeuchtigkeit und Luftoxidation stabilen Edelmetallverbindungen, sind gut in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln löslich und werden 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(thiocyanatoaurat(I)), Natriumbis(thiosulfatoaurat(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 Doppelleinlaufemulsionsherstellung 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 erfindungsgemäßen Palladium(II)-Komplexe entsprechend Formel (I) wie folgt bezeichnet:

- I 1,2-Propylendiamin-palladium-II-tetraphenylborat
- II Diethylentriamin-palladium-II-tetraphenylborat
- III Bis(dipropylentriamin)-palladium-II-tetraphenylborat
- IV Triethylentetramin-palladium-II-tetraphenylborat
- V N-[2-(2-Pyridyl)-ethyl]-ethylendiamin-palladium-II-tetraphenylborat

### Beispiel 1

Eine feinkörnige Silberchloridbromidemulsion mit  $\geq 30$  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 - V in einer Menge von 0,658 mmol Palladium 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	$\Delta E^{1)}$	$D_{\min}$
I	+ 0,2	0,1
II	+ 0,6	0,2
III	+ 0,5	0,1
IV	+ 0,6	0,1
V	+ 0,4	0,1
Typ	-	0,1

1) in logarithmischen Einheiten

Alle Verbindungen bewirken eine deutliche Empfindlichkeits-  
erhöhung bei gleichzeitigem typgleichen Schleierverhalten.  
Der neben der Sensibilisierung auftretende Klarhaltungseffekt  
wird besonders bei Erhöhung der Entwicklungstemperatur  
deutlich (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2 Hochtemperaturentwicklung

Verbindung	$\Delta E^{1)}$	$\Delta \gamma$	$D_{\min}$
I	$\pm 0$	$\pm 0$	typgleich
II	+ 0,2	+ 0,5	typgleich
III	+ 0,2	+ 0,3	typgleich
IV	+ 0,6	+ 0,7	typgleich
Typ	-	-	-

1) in logarithmischen Einheiten

Beispiel 2

Eine Silberiodidbromidemulsion mit  $\geq 5,0$  Mol % Iodid wird  
unter Zusatz der Verbindungen I, II und IV sowie Gold sen-  
sibilisiert. Die Nachreiftemperatur beträgt  $52^{\circ}\text{C}$ . Alle anderen  
Bedingungen sind die gleichen wie unter Beispiel 1 beschrieben.  
Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Verbindung	$\Delta E^{1)}$	$\gamma$	$D_{\min}$	$D_{10}$
I	+ 0,06	1,25	0,13	0,17
II	+ 0,15	0,93	0,18	0,32
IV	$\pm$ 0	1,17	0,15	0,20
Typ	-	1,08	0,25	0,39

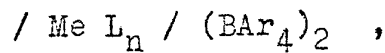
1) in logarithmischen Einheiten

Die Verbindungen I, II und IV zeigen einen deutlichen Klarhaltungseffekt bei konstanter Gradation und leichter Empfindlichkeitserhöhung (Verbindung I, II).

Die Schleiersenkung im Vergleich zum Typ beträgt bis zu 50 %.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur chemischen Sensibilisierung und Klarhaltung fotografischer Silberhalogenidemulsionen, die Edelmetallverbindungen enthalten, g e k e n n z e i c h n e t d a d u r c h, daß man der Emulsion eine Palladium- und/oder Platinkomplexverbindung der allgemeinen Formel



in der

Me = Pd, Pt

n = 1; 2

Ar = Arylrest

L = ein aus einer neutralen Lewisbase mit Stickstoffdonatoren bestehender Polydentatligand

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

2. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung und Klarhaltung 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 Silberhalogenidemulsion als Edelmetallverbindung Gold-III-chlorid, Kalium-di-(thiocyanato) aurat(I), Natrium-di-(thiosulfato) aurat(I) oder Tetrachlorogoldsäure bzw. ihre Salze in einer Menge von 0,012 bis 0,84 mmol Gold pro Mol Silber zugesetzt wird.

3. Verfahren zur chemischen Sensibilisierung und Klarhaltung 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.