



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer :

**0 046 247
B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift :
14.09.83

(51) Int. Cl.³ : **G 03 C 7/26, G 03 C 1/02,
B 01 F 3/08**

(21) Anmeldenummer : **81106196.9**

(22) Anmeldetag : **07.08.81**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Dispersionen und fotografische Materialien.**

(30) Priorität : **20.08.80 DE 3031404**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
24.02.82 Patentblatt 82/08

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **14.09.83 Patentblatt 83/37**

(84) Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE FR GB IT LI

(56) Entgegenhaltungen :
**DE A 3 011 927
GB A 636 102
GB A 791 353**

(73) Patentinhaber : **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft
D-5090 Leverkusen 1 (DE)**

(72) Erfinder : **Schnöring, Hildegard, Dr.
Rappenweg 8
D-5600 Wuppertal 11 (DE) .
Erfinder : Schranz, Karl-Wilhelm, Dr.
Schillerstrasse 1
D-5068 Odenthal (DE)
Erfinder : Koepke, Günther, Dr.
Zum Hahnenberg 41
D-5068 Odenthal (DE)**

EP 0 046 247 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen sowie fotografische Materialien, die erfindungsgemäße Dispersionen enthalten. Insbesondere betrifft die Erfindung die Herstellung von Dispersionen organischer, hydrophober Substanzen in einer wäßrigen Phase.

Unter Dispersionen werden im folgenden scheinbar homogene Systeme verstanden, die in fein verteilter Form wenigstens 2 Phasen enthalten und wobei die Teilchen der Phasen größer als 1 nm sind. Beispiele von Dispersionen sind z. B. Emulsionen und Suspensionen. Auf dem fotografischen Gebiet ist auch die Bezeichnung « Emulgat » üblich.

Zur Herstellung derartiger Dispersionen ist es bekannt, organische Substanzen, insbesondere Farbkuppler, in fester oder flüssiger Form mit als Ölbildnern bezeichneten hochsiedenden Lösungsmitteln zu mischen, gegebenenfalls ein niedrig siedendes Hilfslösungsmittel zuzugeben und diese Mischung mit Hilfe eines Emulgators mit einer wäßrigen Lösung, im allgemeinen einer Gelatinelösung, zu dispergieren. Derartige Verfahren sind beschrieben in der US-A-2 322 027 und der GB-A-791 353; aus der DE-C-1 143 707 ist weiterhin bekannt, Farbkomponenten mit einem Schmelzpunkt unterhalb 75 °C in einer auf 90 °C erhitzten Gelatinelösung mit Hilfe eines Emulgators zu emulgieren. Aus der GB-A-1 151 590 ist bekannt, Farbkuppler mit einem Schmelzpunkt bis unter 100 °C zu verwenden, wobei die Farbkuppler mit einem Dispergiermittel zusammen geschmolzen werden. Aus der DD-A-139 040 ist bekannt, Farbkuppler mit einem Schmelzpunkt von oberhalb 75 °C einzusetzen, indem diese Kuppler mit einem hochsiedenden Lösungsmittel gemischt und dann in Wasser, das ein Netzmittel enthält, emulgiert werden. Anschließend kann dann eine Vermischung mit einer Gelatinelösung bei niedriger Temperatur erfolgen.

Für die Herstellung von Klebstoffmischungen ist aus der GB-A-636 102 bekannt, daß solche Dispersionen durch Phasenumkehr von einer Wasser-in-Öl- in eine Öl-in-Wasser-Emulsion bei Temperaturen unterhalb 100 °C gewonnen werden können. Bei diesen Dispersionen spielt jedoch offenbar das Kriterium der Teilchenfeinheit nicht die entscheidende Rolle wie bei Farbkupplerdispersionen für die fotografische Anwendung. Weiterhin ist die Stabilität dieser Dispersionen nicht ausreichend und wird nur durch weitere Zusätze erreicht.

In der DE-A-3 011 927 ist vorgeschlagen worden, daß aus einer Auflösung eines Farbkupplers in einem niedrigsiedenden Lösungsmittel durch Zugabe von Wasser eine Wasser-in-Öl-Emulsion hergestellt werden kann, die durch Zugabe von weiterem Wasser durch Phasenumkehr in eine Öl-in-Wasser-Emulsion umgewandelt werden kann. Diese Öl-in-Wasser-Emulsion muß durch Zugabe eines Binders stabilisiert werden.

Nachteilig an den bekannten Verfahren ist, daß es sehr schwierig ist, hochkonzentrierte Dispergate in einem Binder in einer feinen Phasenverteilung ohne die Zuhilfenahme niedrigsiedender Lösungsmittel in einem Arbeitsgang herzustellen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Dispergiervorgehen aufzufinden, welches die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet. Insbesondere liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Dispergiervorgehen anzugeben, welches bei hoher Konzentration ohne den Einsatz niedrigsiedender Lösungsmittel eine feine Verteilung der dispergierten Verbindungen in einem Binder gewährleistet.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen aus wenigstens einer flüssigen organischen Phase, die eine hydrophobe, fotografisch wirksame Verbindung enthält, und wenigstens einer wäßrigen Phase, gefunden, bei dem beide Phasen unter Dispergierung zusammengegeben werden. Erfindungsgemäß legt man die organische Phase vor und gibt zu dieser die wäßrige Phase unter Dispergierung, bis aus der zunächst entstehenden Wasserin-Öl-Emulsion durch Phasenumkehr eine Öl-in-Wasser-Emulsion entsteht. Bei der Phasenumkehr überschreitet die Viskosität ein Maximum.

Die organische Phase enthält vorzugsweise eine Substanz, die bei pH 7 im wesentlichen mit Wasser nicht mischbar ist, insbesondere eine fotografisch wirksame Substanz. Zusätzlich kann in einer bevorzugten Ausführungsform ein vorzugsweise hochsiedender Ölbildner enthalten sein.

Diese Inversionsmethode oder Phasenumkehrmethode wird z. B. in der Literatur in Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 10, Seite 454 oder in Stache, Tensid-Taschenbuch, Hanser-Verlag 1979, Seite 180 ff beschrieben. Jedoch ist die Anwendung der Phasenumkehrmethode zur Herstellung von Dispersionen mit fotografisch wirksamen Substanzen aus öllöslichen fotografischen Zusätzen oder dem geschmolzenen öllöslichen Zusatz oder dessen reiner Schmelze in einer wäßrigen Bindemittelösung mit wirksamen Substanzen für den Fachmann nicht naheliegend, weil diese Phasenumkehrmethode erfordert, daß beide Phasen längere Zeit unter starker Scherung auf Temperaturen liegen müssen, die die höhere der Verflüssigungstemperaturen beider Phasen übersteigt. Daher muß der Fachmann aufgrund der allgemein anerkannten Lehrmeinung davon ausgehen, daß die Struktur der Bindemittel unter diesen Umständen durch die kombinierte thermische und mechanische Beanspruchung bis zur Unwirksamkeit der Bindemittel zerstört wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in hervorragender Weise dazu, von organischen hydrophoben Substanzen die fotografisch wirksam sind, Dispersionen in einem wäßrigen Medium herzustellen. Beispiele von solchen Substanzen sind beispielsweise hydrophobe Kuppler der verschiedensten Arten (4-Äquivalentkuppler, 2-Äquivalentkuppler, DIR-Kuppler, Maskenkuppler, Weißkuppler,

Konkurrenzkuppler), Farbstoffe oder sonstige farbgebende Verbindungen, z. B. für das Farbdiffusionsübertragungsverfahren, UV-Absorber, Stabilisierungsmittel und andere fotografische Zusätze.

Die wäßrige Phase enthält vorzugsweise zur Verbesserung der Stabilität der Dispersionen hydrophile kolloidale Bindemittel, z. B. Gelatine. Die Gelatine kann auch ganz oder teilweise durch andere natürliche, synthetische oder halbsynthetische Bindemittel ersetzt werden, z. B. durch Derivate der Alginsäure oder der Cellulose, durch Polyvinylalkohol, Polyacrylate, teilweise verseiftes Polyvinylacetat oder Polyvinylpyrrolidon.

Die Gelatine wirkt zwar als Dispergierhilfsmittel, ist aber nicht unbedingt erforderlich. So läßt sich auch ohne Gelatine eine feintelige Stammdispersion herstellen mit z. B. einer Teilchengröße von 320 nm. Bei gleicher Konzentration an organischer Phase bewirkt die Gelatine in der wäßrigen Phase eine feinere Partikelgrößenverteilung. Auch kann die notwendige Konzentration an organischer Phase zur Phasenumkehr mit Gelatine herabgesetzt werden, ohne daß eine Zunahme der Teilchengröße beobachtet wird. Weiterhin kann die Gelatinekonzentration zur Steuerung der Teilchengröße verwendet werden, da eine höhere Gelatinekonzentration zu einer geringeren Teilchengröße führt.

Die Dispergiertemperatur hat keinen bzw. nur einen geringen Einfluß auf die Feinverteilung. Bei niedrigeren Temperaturen und damit einer höheren Viskosität der organischen Phase resultieren etwas feinere Partikelgrößenverteilungen. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt für die organische Phase bei 50 bis 90 °C, bei Lösetemperaturen von 100 bis 140 °C. Die wäßrige Phase wird vorteilhaft bei 50 bis 90 °C gehalten.

Die Dispergierung erfolgt bei Normaldruck, könnte aber auch unter Druck erfolgen, wenn höhere Temperaturen (z. B. für Produkte mit höheren Verflüssigungstemperaturen) dies erfordern sollten.

Die mittlere Teilchengröße in den erhaltenen Dispersionen ist eine Funktion von Verweilzeit, Mischleistung und Dispergiertemperatur. Im allgemeinen nimmt der Einfluß der Verweilzeit mit höherer Mischleistung ab. Bei höheren Temperaturen lassen sich im allgemeinen feinere Dispersionen gewinnen als bei niedrigeren Temperaturen. Es lassen sich grundsätzlich beliebige Teilchengrößen erhalten, besonders bevorzugt sind Teilchengrößen von 200 bis 800 nm, insbesondere von 300 bis 350 nm.

Erfindungsgemäß lassen sich auch relativ temperaturempfindliche Substanzen bei hohen Temperaturen in der Dispergiervorrichtung dispergieren.

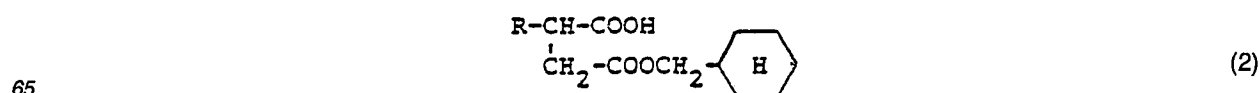
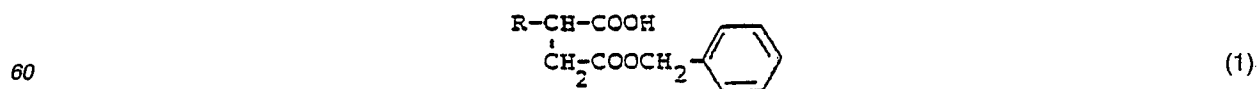
Ein wesentlicher technischer Fortschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß sich so hochkonzentrierte (bis zu 70 %) Dispersionen hoher Feinheit herstellen lassen, während nach dem konventionellen Verfahren nach übereinstimmenden Erfahrungen mit den verschiedenen Systemen die Dispersionsfeinheit um so geringer ist, je höher die Konzentration an disperser Phase ist. Konventionell hergestellte Emulsionen für die fotografischen Bereiche haben daher kaum 20 % disperse Phase.

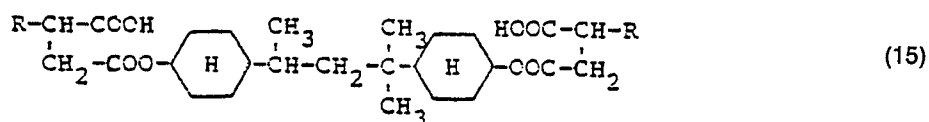
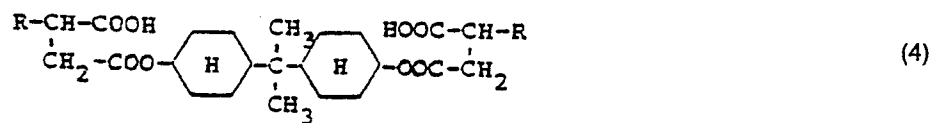
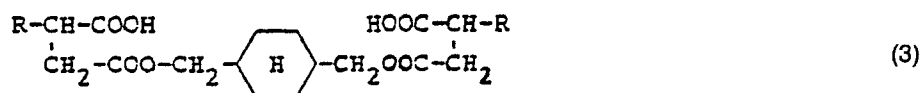
Ein weiterer überraschender technischer Vorteil liegt darin, daß zur Erzielung der geforderten Feinheit (üblicherweise im Bereich zwischen 100 bis 500 nm) wesentlich einfachere Dispergierapparate mit wesentlich geringerem Energieeintrag ausreichend sind.

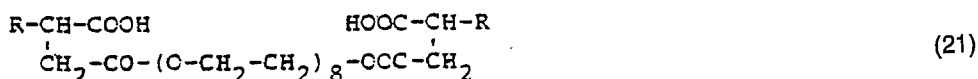
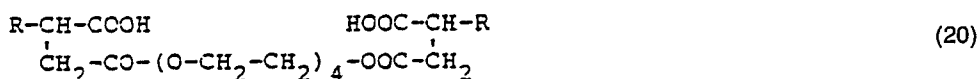
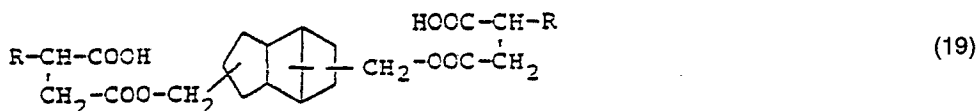
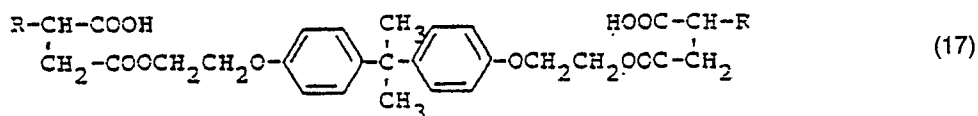
Die Verwendung eines Ölbildners (hochsiedendes Lösungsmittel wie z. B. Trikresylphosphat, Dibutylphthalat) ist nicht unbedingt erforderlich. Vorteilhaft verwendet man, wenn nicht aus anderen Gründen vorgegeben, nur soviel Ölbildner als zur Herstellung einer pumpfähigen Lösung erforderlich ist, bei der bevorzugten Dispergiertemperatur von 50 bis 90 °C.

Das Verhältnis organische Substanz (Farbkuppler, UV-Absorber etc.) zu Ölbildner ist keine für das Gelingen des Verfahrens kritische Größe. Der Ölbildner (hochsiedendes Lösungsmittel) ist nicht unbedingt erforderlich, allerdings ist es vorteilhaft, bei der bevorzugten Dispergiertemperatur die Viskosität von 1 000 mPas nicht zu überschreiten. Eine entsprechende Einstellung ist durch Ölbildnerzugabe möglich.

Bei den Ölbildnern handelt es sich um Substanzen, die im allgemeinen über 180 °C siedend und für die zu dispergierende hydrophobe Substanz ein gutes Lösungsvermögen haben. Hierunter werden die Ester von Glutarsäure, Adipinsäure, Phthalsäure, Sebacinsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Phosphorsäure oder die Ester von Glycerin, sowie Paraffin und fluoriertes Paraffin bevorzugt verwendet, weil diese Verbindungen chemisch beständig und sehr leicht zugänglich sind, sehr leicht gehandhabt werden können und bei Verwendung der Dispersionen für fotografische Zwecke keinen nachteiligen Einfluß auf die lichtempfindlichen Materialien haben. Als Ölbildner werden erfindungsgemäß besonders bevorzugt die folgenden verwendet: Trikresylphosphat, Triphenylphosphat, Dibutylphthalat, Di-n-octylphthalat, Di-2-ethylhexylphthalat, Glycerintributyrat, Glycerintripropionat, Dioctylsebacat. Paraffin und fluoriertes Paraffin. Beispiele der bevorzugten Ölbildner sind im folgenden angegeben.







Die Weiterverarbeitung der bindemittelhaltigen Dispersion kann nach konventionellen Verfahren erfolgen, z. B. kann sie auf Kühlbändern geliert werden und durch ein Lochgitter in Nudelform überführt und in Kühlkellern gelagert werden. Selbstverständlich bedingt auch bei diesen Verfahrensschritten die hohe Konzentration der fotografisch wirksamen dispersen Phase eine entsprechende Erhöhung der Raum/Zeit-Ausbeute sowie eine Verringerung des Lagervolumens und der Kühlkosten.

Man kann aber auch das erhaltene hochkonzentrierte Dispergat mit wäßriger bindemittelhaltiger Lösung und/oder silberhalogenidhaltiger fotografischer Emulsion unter Beibehaltung der Teilchengröße verdünnen. Weiterhin hat sich überraschenderweise gezeigt, daß diese Dispersionen sich in Trockenemulgaten mit guter Lagerstabilität sowie guter Löslichkeit und Redispersierbarkeit, z. B. nach den üblichen Trockenverfahren für Gelatine mit einem Bandtrockenverfahren, z. B. entsprechend einem Verfahren wie in der US-A-2 801 171 beschrieben, überführen lassen, besonders dann, wenn die Konzentration des hydrophilen Bindemittels, bezogen auf eine wäßrige Phase, zwischen 10 und 25 % liegt. Der wirtschaftliche Vorteil, solch hochkonzentrierte und damit wasserarme Emulgaten zu trocknen, liegt auf der Hand.

Die Apparate zur Durchführung des Verfahrens sind Rührkessel, wie sie in chemischen Betrieben üblich sind. Die Fig. 1 zeigt eine brauchbare Vorrichtung mit einem Rührkessel 1, in dem eine Lösung aus Gelatine, Wasser und Emulgator hergestellt wird. In einem Rührkessel 2 wird eine Lösung von Farbkuppler und Ölformier bei 100 bis 140 °C hergestellt. Dieser Rührkessel 2 dient gleichzeitig als Vorlagekessel und ist mit einer Kotthoffmischsirene 3 ausgerüstet. Der Kessel 1 ist mit einem Rührer 4 ausgerüstet. In dem Kessel 1 können über die Zuleitungen 5, 6 und 7 Gelatine, Wasser und Emulgator zugegeben werden. In den Kessel 2 können über die Zuleitungen 8 und 9 Ölformier und Kuppler zugegeben werden. Über die Ventile 10 kann der Zu- und Abfluß geregelt werden. Nach Zugabe der Gelatinelösung und Durchführung der Phasenumkehr kann das Emulgate unter Umständen vorteilhaft über eine nachfolgende Hochdruckhomogenisiermaschine zur Verwendung abgelassen werden; dies ist jedoch nicht in jedem Fall erforderlich.

Besonders feine Dispersionen werden erhalten, wenn man die Phasenumkehr in die Scherzone verlegt. Dies kann entsprechend Fig. 2 ausgeführt werden. In einem Rührkessel 1, der mit einem Rührer 4 ausgestattet ist, wird die wäßrige Phase aus Wasser 5, Gelatine 6 und Emulgator 7 vorbereitet. In einem Rührkessel 2, der mit einem Rührer 4 ausgerüstet ist, wird die organische Phase aus Ölformier 8 und Farbkuppler 9 vorgelegt. Durch Zugabe der Lösung aus 1 zu 2 wird eine Wasser-in-Öl-Emulsion hergestellt. Diese Wasser-in-Öl-Emulsion wird über eine Dispergiermaschine 11 durch Anwendung entsprechender Scherkräfte in eine Öl-in-Wasser-Emulsion überführt, die in einem Kessel 12 für die weitere Verwendung zur Verfügung steht.

Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen eignen sich in hervorragender Weise zur Herstellung von lichtempfindlichen fotografischen Materialien, die Silberhalogenid enthalten. Die Dispersionen können in an sich bekannter Weise in derartige Materialien eingebracht werden. Die Dispersionen können sowohl in silberhalogenidhaltige als auch in silberhalogenidfreie Schichten eingebracht werden.

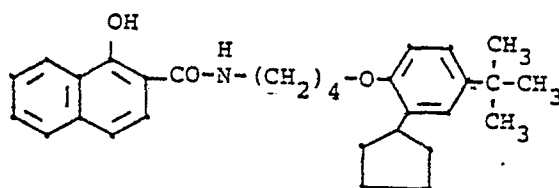
Es können die üblichen Silberhalogenidemulsionen verwendet werden, die nach den üblichen bekannten Methoden hergestellt werden können. Als Bindemittel für die fotografischen Schichten kann Gelatine verwendet werden, welche jedoch ganz oder teilweise durch andere Bindemittel ersetzt werden kann. Als Antischleiermittel können den Emulsionen Stabilisatoren wie z. B. Triazolderivate, Thio-kohlensäurederivate des Thiodiazols oder Azaindene zugesetzt werden. Die Silberhalogenidemulsionen können zusätzlich mit den üblichen chemischen Sensibilisierungsmitteln sensibilisiert werden; zur optischen Sensibilisierung können die üblichen Sensibilisatoren, wie sie beispielsweise beschrieben sind in dem Werk von S.M. Hamer «The Cyanine Dyes and Related Compounds» (1964), Interscience Publishers John Wiley & Sons, verwendet werden.

Die Härtung der fotografischen Schichten erfolgt unter Bedingungen, die sich nicht nachteilig auf den Bildton auswirken, aber eine Schnellverarbeitung der Schichten auch bei höheren Temperaturen ermöglichen. Geeignete Härtungsmittel sind beispielsweise Formalin, Dialdehyde, Divinylsulfon, Triazinderivate, gegebenenfalls in Gegenwart von tertiären Aminen, ferner Soforthärtungsmittel wie Carbamoylpyridiniumverbindungen oder Carbodiimide. Es können die üblichen Schichtträger verwendet werden, z. B. Polyolefin-kaschierte Unterlagen, beispielsweise Polyethylen-beschichtetes Papier, geeignete Polyolefine und Papier, sowie Polyesterunterlagen und Filme auf Triacetatbasis.

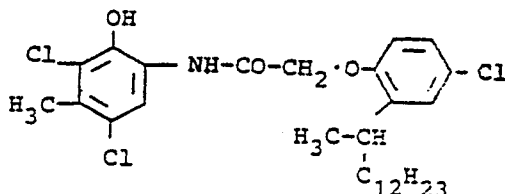
Beispiel 1

In einem Kessel 1 Fig. 1 werden 520 kg 10 %ige Gelatinelösung vorgelegt. In dieser Lösung werden bei einer Temperatur von 60 °C zusätzlich 22,5 kg Triisopropyl-naphthalin-sulfonat gelöst (wäßrige Phase, W).

In einem zweiten Kessel (2) werden 350 kg Kuppler der Formel



150 kg Kuppler der Formel



und 400 kg Trikresylphosphat bei 140 °C gelöst und anschließend auf 80 °C abgekühlt (Ölphase, O).

Unter ständiger Vermischung durch einen im 2. Kessel betriebenen Turbinenrührer vom Typ Kotthoff-Mischsirene 3 wird der Inhalt des 1. Kessels in den 2. Kessel abgelassen. Dabei entsteht zunächst eine Wasser-in-Öl-(W/O)-Dispersion, die bis zum Ende der Zugabe der wäßrigen Phase durch Phasenumkehr in eine Öl-in-Wasser-(O/W)-Dispersion übergeht.

Die mittlere Tröpfchengröße der Dispersion beträgt 350 nm. Es wird eine 35 %ige Dispersion erhalten.

Beispiel 1a

Von der nach Beispiel 1 hergestellten Farbkupplerdispersion werden 67 kg zu 1 000 kg einer geschmolzenen und auf 40 °C temperierten fotografischen Silberhalogenidemulsion gegeben, die in üblicher Weise mit einem optischen Sensibilisator für den roten Spektralbereich und mit weiteren die Haltbarkeit beeinflussenden Zusätzen versehen ist. Diese Emulsion wird nach Zugabe von härtenden Substanzen und den für den Beguß üblichen Netzmitteln zu einer fotografischen Schicht vergossen.

Beispiel 1b

Die nach Beispiel 1 hergestellte konzentrierte Farbkupplerdispersion wird bei 40 °C mit 520 kg 25 %iger Gelatinelösung verschnitten. Das entstandene Emulgat wird mit an sich bekannten Methoden nach der US-PS 2 801 171 getrocknet.

Beispiel 1c

Die nach Beispiel 1 hergestellte konzentrierte Farbkupplerdispersion wird bei 40 °C mit 1 200 kg einer Lösung von 120 kg Gelatine und 4,8 kg Phenol in 1 075,2 kg Wasser versetzt und anschließend durch Abkühlung auf 4 °C in eine Gelform überführt. Nach der Lagerung wird das Gel bei Gebrauch bei 40 °C in 2 680 kg einer Lösung von 78 kg Gelatine und 10,8 kg Phenol in 2 591,2 kg Wasser aufgelöst.

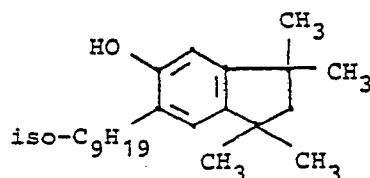
Beispiel 1d

Die nach Beispiel 1 hergestellte konzentrierte Farbkupplerdispersion wird bei 40 °C mit 3 879,5 kg einer Lösung von 198 kg Gelatine und 12,5 kg Phenol in 3 669 kg Wasser versetzt. Die Lösung kann direkt weiter verarbeitet werden durch Zusatz zu einer fotografischen Silberhalogenidemulsion oder durch Abkühlung in die Gelform überführt und bis zum Gebrauch gelagert werden.

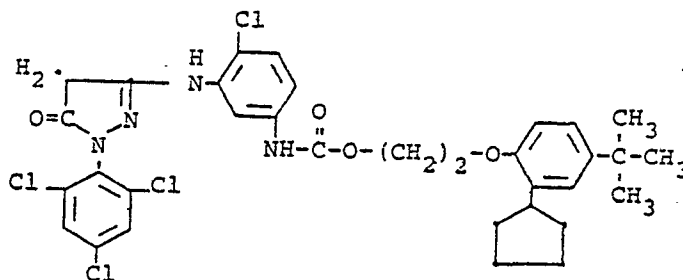
Beispiel 2

In einem Lösekessel 1, Fig. 1 werden 268,1 kg 10 %ige Gelatinelösung nach bekannter Verfahrensweise hergestellt, bei 60 °C vorgelegt und 9,325 4 kg Emulgator (75 %) vom Typ eines geradkettigen Alkylbenzolsulfonats eingeführt (wäßrige Phase).

In einem zweiten Kessel (2) werden 105 kg Dibutylphthalat, 35 kg Verbindung der Formel



auf 140 °C angeheizt und 70 kg Kuppler der Formel



eingerührt. Nachdem eine klare Lösung entstanden ist, wird auf 80 °C abgekühlt und der Inhalt von Kessel 1 zum Inhalt von Kessel 2 gegeben (organische Phase).

Aus der anfänglichen Wasser/Öl-Dispersion entsteht eine Öl/Wasser-Dispersion, die 30 Minuten mittels Hochdruckhomogenisator vom Typ Knollenberg mit 3 000 l/h bei 200 bar rezirkuliert wird.

Die mittlere Teilchengröße beträgt 310 nm. Es wird eine 14 %ige Dispersion erhalten.

Beispiel 2a

Die nach Beispiel 2 hergestellte konzentrierte Farbkupplerdispersion wird mit der entsprechenden Menge einer Silberhalogenidemulsion zur gießfertigen fotografischen Emulsion vermischt und nach Zugabe der üblichen Zusätze vergossen.

Beispiel 2b

Die nach Beispiel 2 hergestellte konzentrierte Farbkupplerdispersion wird bei 40 °C mit 324 kg 25 %iger Gelatinelösung verschnitten. Das entstandene Emulgat wird mit an sich bekannten Methoden getrocknet.

Beispiel 2c

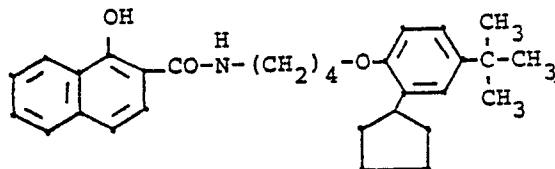
Parallel zum Emulgierprozeß wird in dem Kessel 1 eine Lösung aus 809,9 kg 10 %iger Gelatinelösung, 541,8 kg Wasser und 2,8 kg 50 %iger Phenollösung bei 40 °C vorgelegt. Die in der Endfeinheit hergestellte konzentrierte Stammemulsion wird mittels einer Kreiskolbenpumpe und einem Hochdruckhomogenisator in den Kessel 1 gedrückt, dort auf Endkonzentration verdünnt und wieder über Kessel 2 und Homogenisierkreislauf abgelassen, der dabei gleichzeitig vorgereinigt wird.

0 046 247

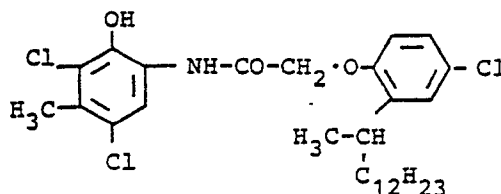
Der Ansatz wird durch Abkühlung auf 4 °C in eine Gelform überführt und bis zur Verwendung bei 10 °C gelagert.

Beispiel 3a

In einem rühr- und heizbaren Kessel wird eine Farbkupplerschmelze aus 350 g Kuppler der Formel



150 g Kuppler der Formel



und 400 g Trikresylphosphat bei 140 °C hergestellt und anschließend auf 60 °C abgekühlt.

In diese Lösung wird innerhalb 2 Minuten eine 60 °C warme Lösung aus 300 g Wasser und 22,5 g Triisopropyl-naphthalinsulfonat gegeben. Es entsteht zunächst eine Wasser-in-Öl-Dispersion, dann nach Phasenumkehr eine Öl-in-Wasser-Dispersion. Die Emulsion wird 15 Minuten mit einem Hochdruckhomogenisator vom Typ Ganpumpe bei 150 bis 200 bar homogenisiert. Man erhält eine 74 %ige Dispersion mit einer Teilchengröße von 310 nm.

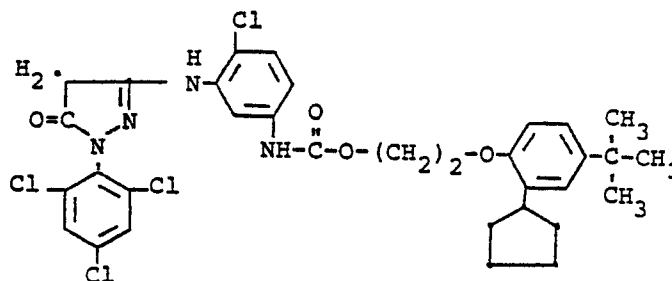
Beispiel 3b

Wie in Beispiel 3a wird eine organische Phase hergestellt.

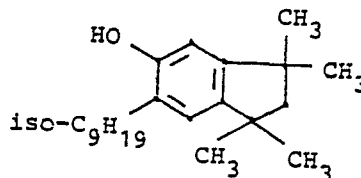
In diese Lösung wird innerhalb von 2 Minuten eine 60 °C warme Lösung aus 250 g 10 %iger Gelatinelösung mit 22,5 g Triisopropyl-naphthalinsulfonat gegeben. Es entsteht zunächst eine Wasser-in-Öl-Dispersion, dann nach Phasenumkehr eine Öl-in-Wasser-Dispersion. Die Emulsion wird 15 Minuten mit einem Hochdruckhomogenisator vom Typ Ganpumpe bei 150-200 bar homogenisiert. Man erhält eine Dispersion mit einer Teilchengröße von 270 nm.

Beispiel 4

In einem heiz- und rührbaren 10 l Druckkessel wird eine Farbkupplerschmelze aus 0,75 kg Dibutylphthalat ; 0,5 kg Kuppler der Formel



und 0,25 kg Verbindung der Formel



bei 120 °C gelöst und vorgelegt. Als Rührorgan wird ein Scheibenrührer mit einem Durchmesser von 60 mm bei einer Drehfrequenz von $1\,000\text{ min}^{-1}$ verwendet. In diesem Kessel wird aus einer beheizten und gerührten offenen Vorlage mittels Zahnradpumpen eine 95 °C heiße Mischung aus 2,0 kg Gelatinelösung 10 %ig und 0,07 kg Triisopropyl-naphthalinsulfonat mit einem Stoffstrom von 20 kg/h eindosiert.

5 Bei einer Temperatur von 120 °C und einem Überdruck von 1 bar entsteht aus einer anfänglichen W/O-Dispersion eine O/W-Dispersion, die noch 20 Minuten unter diesen Bedingungen nachgerührt wird. Dann wird auf 60 °C abgekühlt, entspannt und in Vorratsgefäße abgelassen oder direkt der Weiterverarbeitung zugeführt.

Es entsteht eine feinteilige Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 550 nm und einer
10 Konzentration von 14 %.

Beispiel 5

In einem Lösekessel 1, Fig. 1 werden 900 g Gelatine 10 %ig mit 66 g geradkettigem Alkylbenzolsulfonat 75 %ig bei 60 °C vorgelegt.

In einem 2. Kessel werden 300 g Trikresylphosphat auf 140 °C aufgeheizt und 300 g 1-(2',4',6'-Trichlorphenyl)-3-(3'-γ-[2'',4''-di-tert.-amylphenoxy]-butyramido)-benzamido-5-pyrazolon; 300 g 1-(2',4',6'-Trichlorphenyl)-3-[2''-Chlor-5''-cetyloxycarbonylamido]-anilino]-5-pyrazolon eingerührt und gelöst.

20 Nachdem eine klare Lösung entstanden ist, wird auf 80 °C abgekühlt und der Inhalt von Kessel 1 unter Rühren zum Inhalt von Kessel 2 gegeben und 12 Minuten mittels Hochdruckhomogenisator 3 vom Typ Manton Gaulin bei 200 bis 250 bar rezirkuliert. Es wird eine Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 350 nm und einer Konzentration von 38 % erhalten.

Danach wird die so hergestellte feinteilige konzentrierte Dispersion in einen weiteren temperierten
25 und gerührten Kessel abgelassen, in dem bei 40 °C ein Gemisch aus

3 600 g Gelatinelösung 10 %ig ;
1 350 g H₂O und
112,5 g Phenollösung 20 %ig

30 vorgelegt ist.

Danach wird das so hergestellte Emulgat auf einem Kühlband geliert und bis zur weiteren Verarbeitung bei + 10 °C gelagert.

Zu einer Silberhalogenidemulsion mit 60 g/l Silberhalogenid wird in an sich bekannter Weise das
35 erhaltene Dispergat zugefügt. Die so erhaltene Dispersion wird mit Härtings- und Netzmitteln versehen und in bekannter Weise auf eine Unterlage vergossen. Das erhaltene Material wird bildmäßig belichtet und in einem üblichen Farbentwickler entwickelt.

Zum Vergleich wird ein entsprechendes fotografisches Material hergestellt aus der gleichen Silberhalogenidemulsion mit den gleichen dispergierten Verbindungen, wobei aber die Dispergierung
40 nicht erfindungsgemäß, sondern folgendermaßen durchgeführt wurde :

Die oben angegebenen Mengen an Kuppler und Trikresylphosphat werden in 1 200 g Essigester gelöst. Durch Einfließenlassen in 4 500 g 10 %ige Gelatinelösung, die mit der oben angegebenen Menge Netzmittel versetzt wurde, wird unter Rühren eine Mischung hergestellt. Diese Mischung wird mehrfach durch eine Mischsirene geschickt und dabei dispergiert. Anschließend wird das Lösungsmittel im
45 Vakuum abgedampft. Das erhaltene Emulgat wird der Silberhalogenidemulsion zugesetzt.

Das Vergleichsmaterial wurde in der gleichen Weise verarbeitet wie das erfindungsgemäße.

Die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten sensitometrischen Daten zeigen, daß erfindungsgemäß eine höhere Empfindlichkeit, Gradation und Maximaldichte erhalten wird.

50	Gradation	Empfindlichkeit	D _{max}
Erfindung	1,14	4,22	2,33
Vergleich	1,03	4,17	2,17

55

Eine Steigerung der Empfindlichkeit um 0,301 0 Einheiten entspricht einer Verdopplung der Empfindlichkeit.

60

Beispiel 6a

In einem Lösekessel werden 15 kg Verbindungen nach der DE-A-2 036 719 und 15 kg Verbindung nach der DE-A-1 772 192 durch Aufheizen auf 80 °C hergestellt.

Zu dieser organischen Phase werden 40 kg 12 %ige Gelatinelösung und 0,628 kg Emulgator vom Typ
65 eines geradkettigen Alkylbenzolsulfonats (10 %ig) zugegeben. Die Zugabe erfolgt unter Rühren mit einem

Mischgerät mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 5 m/s. Dabei erfolgt der Vorgang der Herstellung einer Wasser-in-Öl-Emulsion. Die Dispersion hat eine Teilchengröße von 572 nm.

Beispiel 6b

5

Wie in Beispiel 6a wird eine organische Phase bereit. Es werden jedoch mit der 12 %igen Gelatinelösung 1,884 kg Emulgator verwendet. Die resultierende Dispersion hat eine Teilchengröße von 475 nm.

10

Beispiel 6c

Wie im Beispiel 6a wird eine organische Phase bereit. Es werden jedoch eine 20 %ige Gelatinelösung verwendet und 1,884 kg Emulgator. Die resultierende Dispersion hat eine Teilchengröße von 404 nm.

15

Beispiel 6d

Wie im Beispiel 6a wird eine organische Phase bereit. Es werden eine 20 %ige Gelatinelösung verwendet und 1,884 kg Emulgator. Die Phasenumkehr erfolgt jedoch bei Umfangsgeschwindigkeiten von 23 m/s. Die resultierende Dispersion hat eine Teilchengröße von 385 nm.

20

Ansprüche

25

1. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen aus wenigstens einer flüssigen organischen Phase, die eine hydrophobe, fotografisch wirksame Substanz enthält und wenigstens einer flüssigen wäßrigen Phase durch Zusammengeben der Phasen unter Dispergierung in einer Dispergiervorrichtung, dadurch gekennzeichnet, daß man die organische Phase vorlegt und zu dieser die wäßrige Phase unter Dispergierung zugibt bis nach Überschreiten eines Maximums der Viskosität eine Phasenumkehr zu einer Dispersion der organischen Phase in der wäßrigen Phase erhalten wird.

30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase die reine Schmelze einer fotografisch wirksamen Substanz ist und daß die Dispergierung oberhalb der Verflüssigungstemperatur dieser fotografisch wirksamen Substanz erfolgt.

35

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Phase die Lösung einer fotografisch wirksamen Substanz in einem Ölbildner (hochsiedendes Lösungsmittel) ist und daß die Dispergierung oberhalb der Verflüssigungstemperatur dieser Lösung erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Phase gelöste Bindemittel enthält und daß die Dispergierung oberhalb der Verflüssigungstemperatur dieser Bindemittellösung erfolgt.

40

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Phase eine Gelatinelösung ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispergierung der organischen Phase und der wäßrigen Phase, in der Bindemittel gelöst sind, bei einer Temperatur oberhalb der Verflüssigungstemperaturen beider Phasen erfolgt.

45

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fotografisch wirksame Substanz ein Farbkuppler ist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fotografisch wirksame Substanz ein UV-Absorber ist.

50

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fotografisch wirksame Substanz ein Stabilisierungsmittel ist.

10. Fotografisches Material aus einem Schichtträger, wenigstens einer Silberhalogenidemulsionschicht und gegebenenfalls weiteren Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer Schicht eine nach Anspruch 1 hergestellte Dispersion enthalten ist.

55

Claims

1. A process for the production of dispersions of at least one liquid organic phase containing a hydrophobic, photographically active substance and at least one liquid aqueous phase by combining the phases with dispersion in a dispersion unit, characterised in that the organic phase is initially introduced and the aqueous phase is added thereto with dispersion until, after a viscosity maximum has been exceeded, phase reversal into a dispersion of the organic phase in the aqueous phase is obtained.

60

2. A process as claimed in Claim 1, characterised in that the organic phase is the pure melt of a photographically active substance and in that dispersion is carried out above the liquefaction temperature of the photographically active substance.

65

3. A process as claimed in Claim 1, characterised in that the organic phase is the solution of a photographically active substance in an oil former (a high-boiling solvent) and in that dispersion is carried out above the liquefaction temperature of that solution.

5 4. A process as claimed in Claim 1, characterised in that the aqueous phase contains dissolved binders and in that dispersion is carried out above the liquefaction temperature of this binder solution.

5. A process as claimed in Claim 1, characterised in that the aqueous phase is a gelatin solution.

6. A process as claimed in Claims 1 to 5, characterised in that dispersion of the organic phase and of the aqueous phase in which binders are dissolved is carried out at a temperature above the liquefaction temperatures of the two phases.

10 7. A process as claimed in Claim 1, characterised in that the photographically active substance is a colour coupler.

8. A process as claimed in Claim 1, characterised in that the photographically active substance is a UV-absorber.

15 9. A process as claimed in Claim 1, characterised in that the photographically active substance is a stabiliser.

10. A photographic material consisting of a layer support, at least one silver halide emulsion layer and, optionally, further layers, characterised in that at least one of the layers contains a dispersion of the type claimed in Claim 1.

20 Revendications

1. Procédé de préparation de dispersions à partir d'au moins une phase organique liquide contenant une substance hydrophobe photographiquement active, ainsi que d'au moins une phase aqueuse liquide en chargeant ensemble les phases avec formation d'une dispersion dans un dispositif de dispersion, caractérisé en ce qu'on dépose préalablement la phase organique et on ajoute la phase aqueuse à cette dernière avec formation d'une dispersion jusqu'à ce que, après avoir dépassé un maximum de viscosité, on obtienne une inversion de phases en une dispersion de la phase organique dans la phase aqueuse.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la phase organique est la masse fondue pure d'une substance photographiquement active, tandis que la dispersion a lieu au-delà de la température de liquéfaction de cette substance photographiquement active.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la phase organique est la solution d'une substance photographiquement active dans un agent formateur d'huile (solvant à point d'ébullition élevé), tandis que la dispersion a lieu au-delà de la température de liquéfaction de cette solution.

35 4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la phase aqueuse contient des agents liants dissous, tandis que la dispersion a lieu au-delà de la température de liquéfaction de cette solution d'agent liant.

5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la phase aqueuse est une solution de gélatine.

40 6. Procédé suivant les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la dispersion de la phase organique et de la phase aqueuse dans laquelle sont dissous des agents liants, a lieu à une température supérieure aux températures de liquéfaction des deux phases.

7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la substance photographiquement active est un copulant chromogène.

45 8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la substance photographiquement active est un agent absorbant les rayons ultraviolets.

9. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la substance photographiquement active est un agent stabilisant.

50 10. Élément photographique constitué d'un support de couche, d'au moins une couche d'émulsion à l'halogénure d'argent et éventuellement d'autres couches, caractérisé en ce qu'au moins une couche contient une dispersion préparée conformément à la revendication 1.

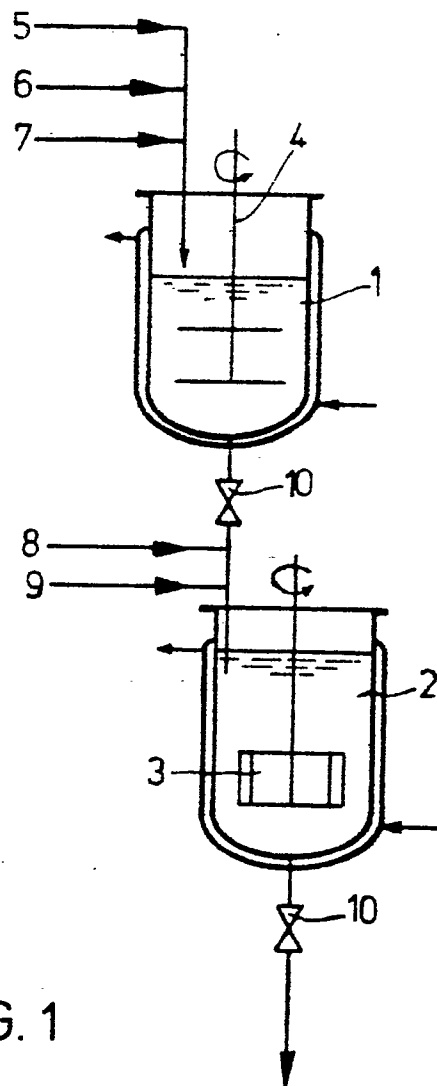


FIG. 1

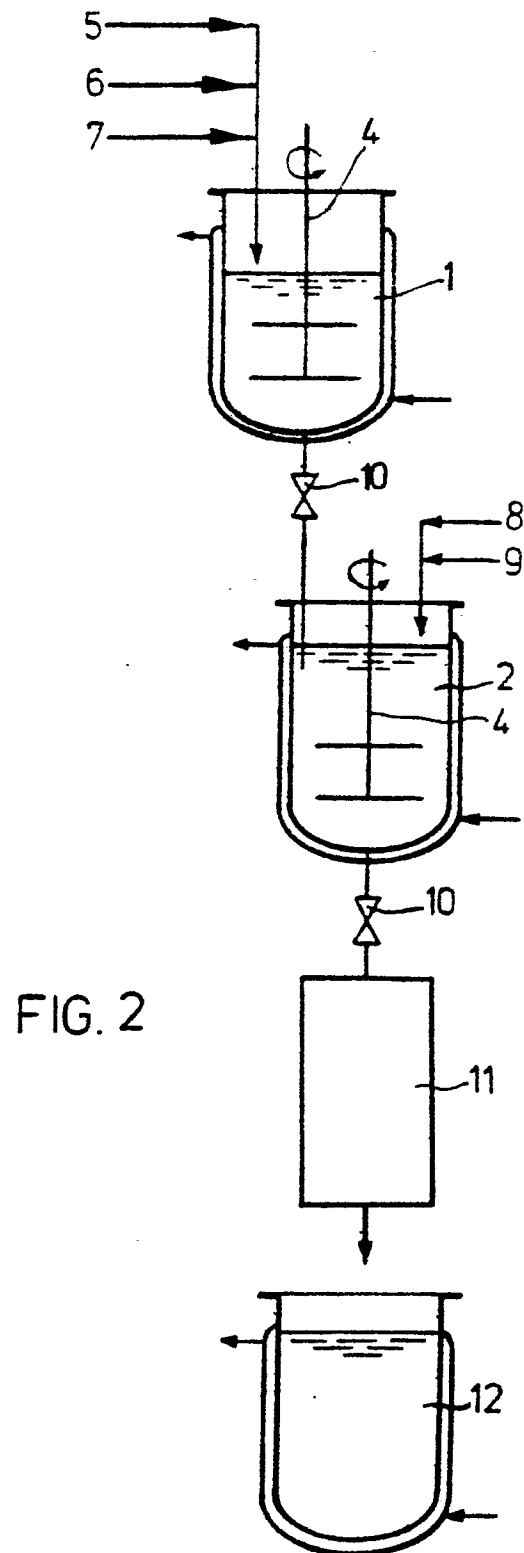


FIG. 2