(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 29 607 T2** 2004.06.17

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 729 062 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 29 607.1**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 420 040.6**
(96) Europäischer Anmeldetag: **06.02.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.08.1996**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **27.08.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.06.2004**

(51) Int Cl.[7]: **G03C 1/015**
B01F 11/02, B01F 13/10

(30) Unionspriorität:
391747 **21.02.1995** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US

(74) Vertreter:
WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und Rechtsanwälte, 80538 München

(72) Erfinder:
Jagannathan, Seshadri, Rochester, New York 14650-2201, US; Mahar, David F., Rochester, New York 14650-2201, US; Mehta, Rajendrakumar V., Rochester, New York 14650-2201, US

(54) Bezeichnung: **Schall-Mikroreaktionszonen in einem Silberhalogenidemulsions- Fällungsprozesses**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents 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 Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von photographischen Silberhalogenidemulsionen.

[0002] Das Verfahren der Fällung von Silberhalogenidemulsionen ist ein komplexes physiochemisches Phänomen, das gekennzeichnet ist durch zwei konkurrierende, kinetische Prozess: a) die Kinetik der Fällung; und b) die Kinetik des Mischens. Die Kinetik der Fällung kann beschrieben werden als eine komplexe Folge von konkurrierenden und aufeinanderfolgenden chemischen Reaktionen, während die Kinetik des Mischens bestimmt wird durch die physikalischen Charakteristika des Mischers und der Hydrodynamik des Mediums, das vermischt wird. Im Falle der Fällung von Silberhalogenidemulsionen ist das Medium eine kolloidale Suspension aus Wasser, Gelatine und Silberhalogenidteilchen.

[0003] In einem typischen Fällungsprozess einer Silberhalogenidemulsion werden wässrige Lösungen von Silbernitrat und Alkalihalogenid (NaBr, KI, NaCl usw.) unter Verwendung einer mechanischen Pumpe in den Reaktor eingeführt und rasch mittels eines mechanischen Rührers vermischt. Die physikalischen Charakteristika der Silberhalogenidemulsion, die sich aus dem Fällungsprozess ergibt, werden bestimmt durch die Details der Wechselwirkung zwischen den physikalischen (Vermischen) und den chemischen (Fällung) Prozessen. Die inhärente, chemische Kinetik der Fällungsreaktion ist extrem schnell, relativ zur Kinetik des Mischprozesses. Die chemischen Reaktionen, die an dem Fällungsprozess teilnehmen, können betrachtet werden als unmittelbares Phänomen, relativ zu dem trägen Transport der Spezies, die an dem physikalischen Prozess teilnehmen.

[0004] Die Kinetik des Mischens kann beschrieben werden durch zwei Verfahren unterschiedlicher Geschwindigkeit; a) der Kinetik der Mikromischung, die die Zeitspanne bestimmt, die erforderlich ist, um die mikroskopischen Inhomogenitäten zu eliminieren (durch molekulares Vermischen) zwischen Bereichen, die Dimensionen von der Größenordnung der geringsten hydrodynamischen, turbulenten Längenskala in dem Reaktor haben, und b) der Kinetik der Markomischung, die die Zeitspanne bestimmt, die erforderlich ist, um eine homogene (makroskopische) Verteilung der Spezies zu erreichen, die in den Reaktor eingeführt werden. Im Falle der Fällung einer Silberhalogenidemulsion bestimmt die Kinetik der Mikromischung die chemische Identität der Vorläufer des Fällungsprozesses (Keimbildung und Wachstum), während die Kinetik der Makromischung verantwortlich ist für die Homogenität in der Verteilung dieser Vorläufer-Spezies in dem Reaktor. Zusammengefasst sind sowohl die Makromischung als auch die Mikromischung wichtig bezüglich der Erzielung einer gesteuerten Fällung von Silberhalogenidemulsionen.

[0005] Im Allgemeinen werden während der Fällung der Silberhalogenidemulsionen sowohl die Mikromischung als auch die Makromischung durch Verwendung eines einzelnen mechanischen Rührers erreicht. Da die Kinetik der Mikromischung und die Kinetik der Markomischung sehr unterschiedlich sind, führt dieses Verfahren nicht zu einer optimalen Mikromischung und optimalen Makromischung im Reaktor. Dies bedeutet, dass eine einzelne Vorrichtung, die bestimmt ist, um beide Aufgaben gleichzeitig durchzuführen, notwendigerweise eine oder beide der Aufgaben in einer geringeren als optimalen Weise durchführt.

[0006] Die US-A-4 289 733 hat sich dieses Problems angenommen durch Anordnung einer polygonalen Mischkammer innerhalb eines Reaktionsgefäßes und Verwendung von zwei unabhängig voneinander gesteuerten, konzentrischen Rotationsmischern innerhalb der Mischkammer. Eine dieser Rotationsmischer wird zur Erzielung einer optimalen Mikromischung verwendet und frische Lösungen von Reaktionskomponenten werden in naher Umgebung dieses Mischers eingeführt. Der andere Mischer ist geringfügig oberhalb des ersten Mischer angeordnet und wird für eine optimale Makromischung verwendet. Ein wesentliches Merkmal dieser Konfiguration besteht darin, dass eine starke Zirkulation der Inhalte des Reaktorgefäßes durch den Bereich der Einführung der Reaktionskomponenten stattfindet. Einerseits ist die Einführung von Reaktionskomponenten in den Bereich hoher Turbulenz wünschenswert, andererseits jedoch kann in vielen Fällen die hohe Zirkulation von Emulsionskristallen durch den Bereich nachteilig sein, da Emulsionskristalle Bereichen von hohen Konzentrationen von nicht umgesetzten Reaktionskomponenten exponiert werden und auch Bereichen, die stark ungesättigt sind. Das Exponieren von Emulsionskristallen gegenüber Bereichen einer hohen Konzentration von nicht-umgesetzter Silbersalzlösung kann zu einer unbeabsichtigten Formation von Schleierzentren führen. In entsprechender Weise kann eine Exponierung gegenüber Bereichen einer hohen Ungesättigheit zu unerwünschten, morphologischen Veränderungen führen, wie einem Dickenwachstum von tafelförmigen Kristallen. Die EP 0619 139 A1 beschreibt ein Verarbeitungsgefäß, das ein Flügelrad in einer Haube aufweist, um eine Zirkulation zu induzieren. Ein Kanal erstreckt sich von dem Basisteil dieses Gefäßes mit drei Ultraschall-Modulen, die den Kanal umgeben. Eine Zirkulation erfolgt von dem Gefäß nach unten durch die Haube in den Kanal und zurück in das Gefäß.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren und einer Vorrichtung zur Verbesserung der Probleme des Standes der Technik bereit. Dies erfolgt durch Anordnung von Reaktions-Einführungspunkten weiter entfernt von dem Makromischungs-Rührer, wobei dennoch eine wirksame Mikromischung der Reaktionskomponenten durch ein nicht-rotierendes Mischmittel herbeigeführt wird.

[0008] Die vorliegende Erfindung ist gerichtet auf

ein Verfahren zur Herstellung einer photographischen Silberhalogenidemulsion. Das Verfahren umfasst die Stufen der Einführung einer wässrigen Silbernitratlösung in eine erste Zone und die Einführung eines wässrigen Halogenidsalzes in die erste Zone. In der ersten Zone erfolgt eine Mischung unter Anwendung von Ultraschallenergie, wobei die Fällung von Silberhalogenidteilchen stattfindet. Eine Bulk-Zone, die die erste Zone umgibt, die die Mischung von Silberhalogenidteilchen enthält, wird mittels eines mechanischen Rührers gemischt, wie einem Rotationsrührer, einem Propeller oder einer Zentrifugalpumpe.

[0009] Die vorliegende Erfindung führt zu einer überlegenen Steuerung der Mikromischung im Vergleich zu den Lehren des Standes der Technik. Die Erfindung bewirkt ferner eine verbesserte Steuerung der Morphologie der Emulsionskristalle. Schließlich wird eine verbesserte Skalierung erreicht, das Mikromisch- und Makromischprozesse durch zwei separate Vorrichtungen erfolgen.

[0010] **Fig.** 1 zeigt die Vorrichtung, die zur Durchführung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

[0011] Zum Zwecke eines besseren Verständnisses der vorliegenden Erfindung zusammen mit anderen Gegenständen und Vorteilen wird Bezug genommen auf die folgende detaillierte Beschreibung und die beigefügten Ansprüche in Verbindung mit der oben angegebenen Zeichnung.

[0012] Die vorliegende Erfindung erreicht eine Steuerung der Makromischung durch ein Rührwerk, das nicht in einer Mischkammer eingeschlossen ist. Die Lösungen der Reaktionskomponenten werden jedoch in den Reaktor sehr nahe zur Spitze von einem oder mehreren Ultraschalltrichtern eingeführt, die weg von dem Rührwerk platziert sind, d.h. dem Bereich von relativ höherer Zirkulationsgeschwindigkeit. Die Ultraschalltrichter (ultrasonic horns) sind wirksame Ursprünge für die Erzeugung von Bereichen von hohen lokalen Energiezerstreuungsgeschwindigkeiten in einem flüssigen Medium. Infolgedessen dienen sie als nicht-rotierende Mittel der Steuerung der Mikromischung. Durch Lokalisierung des Ultraschalltrichters weg von dem Rührwerk werden die oben erwähnten Nachteile des Standes der Technik beträchtlich minimiert.

[0013] Schallwellen sind mechanische Störgrößen, die sich durch Flüssigkeiten ausbreiten, durch Induzierung von lokalisierten Dichte-Fluktuationen in dem Medium. Die Größenordnung und die Frequenz dieser Dichte-Fluktuationen werden bestimmt durch die Energie und die Frequenz der Schallquelle, die normalerweise ein festes Material in Kontakt mit der Flüssigkeit ist. Die Schallquelle verhält sich wie eine Punktquelle von sphärischen Wellen, die mechanischen Störgrößen (Dichte-Fluktuationen) werden in alle Richtungen von der Quelle ausgestrahlt. Die Übertragung dieser mechanischen Störgrößen durch die Flüssigkeit erfolgt mit Schallgeschwindigkeit im Medium, die 2000 m/Sek. in einem wässrigen Medium beträgt. Infolgedessen machen die Bereiche in der Umgebung der Ultraschallquelle unmittelbare Dichte-Fluktuationen durch, deren Größenordnung sich kontinuierlich verändert, mit der Frequenz der Schallwelle. Die Schwingungen und lokalisierten Dichte-Fluktuationen in der Flüssigkeit führen zu einer Turbulenz in dem Bereich, was wiederum das Mikromischen fördert.

[0014] Die Wirksamkeit dieses Schall-Mikromisch-Phänomens hängt von dem Volumen der Reaktionszone ab, die Mikromischen erfordert, wie auch von der Energie und der Frequenz der Schallwelle. Eine optimale Mikromischung kann erreicht werden durch Minimieren des Volumens der Mikroreaktionszonen (MRZs) unter Maximierung der Energie und der Frequenz der Schallwelle innerhalb der Grenzwertzwänge innerhalb des Silberhalogenidemulsions-Fällungsprozesses. Es ist ferner wichtig, die Dimensionen der Schallquelle relativ zu der MRZ zu minimieren, um ihr Leistungsvermögen als Punktquelle der Turbolenz in der MRZ zu optimieren. Das Ergebnis dieses Ultraschall-Mikromisch-Verfahrens ist die Entwicklung einer gut gemischten Mikroreaktionszone in dem Silberhalogenid-Fällungsprozess. Da die Mikromischung und die Makromischung in dem Reaktor durch zwei unabhängige Prozesse erzielt werden, lässt sich eine verbesserte Steuerung bezüglich der Erzeugung der Vorläufer für die Fällung in der Schall-Mikroreaktionszone erzielen, wie auch eine verbesserte Steuerung der Homogenität und der mikroskopischen Verteilung der Spezies in dem Reaktor. Infolgedessen wird der gesamte Silberhalogenid-Fällungsprozess verbessert. Die Skalierung dieses Prozesses wird bestimmt durch die Skalierung von zwei voneinander relativ unabhängigen Phänomenen, die Skalierung der Schall-Mikroreaktionszone und die Skalierung der Makromischung. Infolgedessen ist die Skalierung des Prozesses linearer und voraussehbarer als die Skalierung üblicher Silberhalogenidemulsions-Herstellungsver-fahren.

[0015] Ein Ausführungsverfahren der vorliegenden Erfindung verwendet eine einzelne Ultraschallsonde. Der Spitzendurchmesser der Sonde kann in entsprechender Weise ausgewählt werden. Die Sonde kann hohl oder fest sein. Im Falle einer hohlen Sonde kann eine oder können mehrere Reagenz-Lösungen und/oder die Suspension in dem Reaktor durch die Ultraschallsonde gepumpt werden.

[0016] In **Fig.** 1 ist die Vorrichtung dargestellt, die zur Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Ein Reaktorgefäß **10** wurde dazu verwendet, um die Silbernitrat- und Halogenidsalzlösungen miteinander zur Reaktion zu bringen. Ein Rührwerk **11**, wie ein Propeller-Rührer oder eine Zentrifugalpumpe, angeschlossen an einen Motor **12** über einen Schaft **13**, wurde dazu verwendet, um die Inhalte des Reaktorgefäßes zu rühren. Ein Ultraschalltrichter **15** (entweder hohl oder fest) wurde dazu verwendet, um eine Mikroreaktionszone zu erzeugen. Silbernit-

rat wurde in den Trichter **15** über die Zufuhrleitung **17** eingeführt und die Halogenidlösung wurde in den Trichter über die Zufuhrleitung **19** eingeführt. Das Massen-Strömungsmuster im Reaktorgefäß wird ganz allgemein durch die Pfeile dargestellt. Die Bewegung des Inhaltes des Reaktorgefäßes kann auch erreicht werden durch andere Mittel als dem Rührwerk. Beispielsweise kann ein Propeller oder kann eine Zentrifugalpumpe dazu verwendet werden, um die Inhalte des Reaktorgefäßes zu bewegen.

Beispiel 1

[0017] Stufe **1**: Ein **18** Liter fassendes Reaktorgefäß, enthaltend 5 Liter einer Lösung, die ungefähr 0,06 molar bezüglich Natriumbromid war und 0,2% Gelatine enthielt, wurde bei 55°C gehalten und mit einem Turbinen-artigen Rotations-Schnellrührer mit einer Geschwindigkeit von 3000 Umdrehungen pro Minute gerührt.

[0018] Stufe **2**: Zu der Lösung der Stufe **1** wurden 0,5 molare Lösungen von Silbernitrat und Natriumbromid zugegeben mit einer Geschwindigkeit von 20 cm^3/Min. während 30 Min. Die Reaktionskomponenten wurden in den hochturbulenten Bereich des Misch-Rührers eingeführt.

[0019] Stufe **3**: 5 Liter einer Lösung, enthaltend 2,6% Gelatine wurden der Suspension der Stufe **2** zugegeben.

[0020] Stufe **4**: 1,8 Liter von jeweils einer 2 molaren Silbernitratlösung und einer 2 molaren Silberbromidlösung wurden der Suspension der Stufe **3** innerhalb eines Zeitraumes von einer Stunde zugegeben. Die Reagenzien wurden wiederum in den gleichen Bereich wie in Stufe **2** eingeführt.

[0021] Stufe **5**: Die Silberbromid-Tafelkornemulsion, die nach diesem Verfahren erhalten wurde, hatte einen mittleren äquivalenten Kreisdurchmesser (ECD) von 1,30 Mikron und eine mittlere Dicke von 0,66 Mikron.

Beispiel 2

[0022] Die Emulsion dieses Beispiels wurde in gleicher Weise wie die Emulsion von Beispiel **1** hergestellt, jedoch wurden die Reagenzien in den Massenbereich (bulk region) zugegeben, der gekennzeichnet war durch einen relativ niedrigen Turbulenzgrad des Reaktors. Die Silberbromidemulsion, die nach diesem Verfahren erhalten wurde, enthielt eine große Population von dreidimensionalen Teilchen und die tafelförmige Kristallpopulation war stark polydispergiert.

Beispiel 3

[0023] Die Emulsion dieses Beispieles wurde in gleicher Weise wie die Emulsion von Beispiel 2 hergestellt, jedoch wurde die Reagenz-Einführung mit ungefähr 25 Watt Ultraschallenergie bestrahlt. Die Natriumbromidlösung wurde durch den hohlen Ultraschalltrichter gepumpt. Die Silbernitratlösung wurde am Ausgang des Trichters eingeführt. Die tafelförmige Silberbromidemulsion, die bei diesem Verfahren erhalten wurde, hatte einen mittleren ECD-Wert von 1,8 Mikron und eine mittlere Dicke von 0,066 Mikron.

Beispiel 4

[0024] Zu der Suspension, die am Ende der Stufe **3** in Beispiel 1 erhalten wurde, wurden Lösungen zugegeben, die 3,6 Mole Silbernitrat, 3,24 Mole Natriumbromid und 0,36 Mole Kaliumiodid enthielten, wobei die Zugabe während eines Zeitraumes von einer Stunde erfolgte. Die Reagenzien wurden ähnlich denen von Beispiel 1 zugegeben. Die Silberbromoiodid-Tafelkornemulsion, die nach diesem Prozess erhalten wurde, hatte einen mittleren ECD-Wert von 1,14 Mikron und eine mittlere Dicke von 0,087 Mikron.

Beispiel 5

[0025] Die Emulsion dieses Beispieles wurde in gleicher Weise wie die Emulsion von Beispiel 4 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Lösungen, enthaltend 3,6 Mole Silbernitrat, 3,24 Mole Natriumbromid und 0,36 Mole Kaliumiodid über einen Zeitraum von einer Stunde ähnlich wie die des Beispiels 2 zugesetzt wurden. Die Silberbromoiodidemulsion, die nach diesem Prozess erhalten wurde, enthielt eine große Population von dreidimensionalen Teilchen.

Beispiel 6

[0026] Die Emulsion dieses Beispieles wurde in gleicher Weise wie die Emulsion von Beispiel 5 hergestellt, jedoch erfolgte die Zufuhr der Reagenzien ähnlich denen des Beispiels 3. Die Natriumbromid- und Kaliumiodidlösungen wurden während eines Zeitraumes von einer Stunde zugegeben und durch den hohlen Ultraschalltrichter gepumpt. Die Silberbromoiodid-Tafelkornemulsion, die nach diesem Prozess erhalten wurde, hatte einen mittleren ECD-Wert von 1,29 Mikron und eine mittlere Dicke von 0,057 Mirkon.

Beispiel 7

[0027] Die Emulsion dieses Beispieles wurde in gleicher Weise wie die Emulsion von Beispiel 3 hergestellt mit der Ausnahme, dass ein fester oder kompakter (solid) Ultraschalltrichter verwendet wurde. Infolgedessen wurden die Halogenidsalzlösung und die Silbernitratslösung nahe der Spitze des Trichters zugegeben. Die Silbernitratlösung wurde ferner von der Spitze des Ultraschalltrichters zugegeben. Die Silberbromid-Tafelkornemulsion, die nach diesem Verfahren erhalten wurde, hatte einen mittleren ECD-Wert von 1,02 Mikron und eine mittlere Dicke

von 0,064 Mirkon.

Beispiel 8

[0028] Die Emulsion dieses Beispieles wurde in gleicher Weise wie die Emulsion von Beispiel 6 hergestellt, jedoch wurden sämtliche Reagenzien in den Reaktor nahe der Spitze des festen oder kompakten Ultraschalltrichters zugesetzt, der eine Ausbreitgeschwindigkeit entsprechend einer Energie von ungefähr 25 Watt lieferte. Eine 0,2% Gelatine-Lösung wurde ferner in den Einspeisbereich der Reagenzien mit den Reagenzien eingepumpt. Die Silberbromoiodid-Tafelkornemulsion, die nach diesem Prozess erhalten wurde, hatte einen mittleren ECD-Wert von 1,10 Mirkon und eine mittlere Dicke von 0,054 Mikron.

Beispiel 9

[0029] Stufe **1**: Ein **18** Liter fassendes Reaktionsgefäß, enthaltend 5 Liter 0,06 molares Natriumbromid und 0,2% Gelatine von 55°C wurde mit einer Geschwindigkeit von 3000 Umdrehungen pro Minute unter Verwendung eines Turbinen-artigen Rührwerks gerührt. In das Gefäß wurden 0,5 molares Silbernitrat und 0,5 M Natriumbromid mit einer Geschwindigkeit von 20 cm^3/Min. während eines Zeitraums von einer Minute nahe der Ansaugseite des Rührwerks zugegeben.
[0030] Stufe **2**: Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 6000 Umdrehungen pro Minute erhöht und es wurden 1,8 Liter einer 2 molaren Silbernitratlösung, 504 cm^3 einer 1,98 molaren Natriumbromidlösung, 658 cm^3 einer 0,5 molaren Natriumbromidlösung und 1,3 Liter einer Lösung, die 1,38 molar bezüglich Natriumbromid war und 0,6 molar bezüglich Kaliumiodid zugegeben, und zwar über einen Zeitraum von einer Stunde nahe der Ansaugseite des Rührwerks.
[0031] Stufe **3**: Die Silberbromoiodid-Tafelkornemulsionen, die nach diesem Verfahren erhalten wurden, hatten einen mittleren ECD-Wert von 0,98 Mikron und eine mittlere Dicke von 0,15 Mikron.

Beispiel 10

[0032] Die Emulsion dieses Beispieles wurde in gleicher Weise wie die Emulsion von Beispiel 9 hergestellt, jedoch wurden die Reagenzien, die während der Stufe **2** des Prozesses zugesetzt wurden, in den Bulk-Bereich eingeführt und der Einführbereich für Reagenzien wurde bestrahlt mit ungefähr 25 Watt Ultraschallenergie unter Verwendung eines festen oder kompakten Ultraschalltrichters. Die Silberbromoiodid-Tafelkornemulsion, die nach diesem Verfahren hergestellt wurde, war dadurch gekennzeichnet, dass sie einen mittleren ECD-Wert von 0,77 Mikron und eine mittlere Dicke von 0,13 Mikron hatte.

Beispiel 11

[0033] Stufe **1**: Das 6 Liter fassende Reaktionsgefäß, enthaltend 2 Liter einer Lösung von 0,2% Gelatine und eine 0,1 molare Konzentration von Natriumbromid wurde bei 40°C gehalten und mit einer Geschwindigkeit von 500 Umdrehungen pro Minute unter Verwendung einer flachen Blattturbine gerührt.
[0034] Stufe **2**: Zu der Lösung von Stufe **1** wurden Lösungen zugegeben, die 2 molar bezüglich Silbernitrat und 2 molar bezüglich Natriumbromidl waren, wobei die Zugabe mit einer Geschwindigkeit von 10 cm^3/Min. über einen Zeitraum von einer Minute erfolgte, und zwar in den Bulk-Bereich, wobei mit ungefähr 25 Watt Ultraschallenergie unter Verwendung eines festen oder kompakten Ultraschalltrichters bestrahlt wurde.
[0035] Stufe **3**: Die Temperatur des Reaktors von Stufe **2** wurde auf 60°C erhöht.
[0036] Stufe **4**: 250 cm^3 einer Lösung, die 10%-ig bezüglich Gelatine und 0,1 molar bezüglich Natriumbromid war, wurde zu der Suspension von Stufe **3** zugegeben.
[0037] Stufe **5**: Zu der Suspension von Stufe **4** wurden 0,78 Mole einer 2 molaren Silbernitratlösung und einer 2 molaren Natriumbromidlösung innerhalb eines Zeitraumes von einer Stunde zugegeben unter den gleichen Ultraschall- und Bestrahlungsbedingungen wie in Stufe **3**.
[0038] Stufe **6**: Die Silberbromid-Tafelkornemulsion, die nach diesem Verfahren erhalten wurde, hatte einen ECD-Wert von 1,87 Mikron und eine Dicke von 0,121 Mikron.

Beispiel 12

[0039] Die Emulsion dieses Beispieles wurde in gleicher Weise wie die Emulsion von Beispiel 5 hergestellt mit der Ausnahme, dass der Reaktor mit einer Geschwindigkeit von 750 Umdrehungen pro Minute gerührt wurde. Die nach diesem Prozess erhaltene Silberbromid-Tafelkornemulsion hatte einen mittleren ECD-Wert von 1,86 Mikron und eine Dicke von 0,123 Mikron.

Beispiel 13

[0040] Die Emulsion dieses Beispieles wurde in gleicher Weise wie die Emulsion von Beispiel 6 hergestellt mit der Ausnahme, dass der Reaktorinhalt mit einer Geschwindigkeit von 1000 Umdrehungen pro Minute gerührt wurde. Die nach diesem Prozess erhaltene Silberbromid-Tafelkornemulsion hatte einen mittleren ECD-Wert von 1,90 Mikron und eine Dicke von 0,114 Mikron.

Beispiel 14

[0041] Die Emulsion dieses Beispieles wurde in gleicher Weise wie die Emulsion von Beispiel 5 her-

gestellt mit der Ausnahme, dass die 2 molare Natriumbromidlösung ersetzt wurde durch eine Lösung, die bezüglich Natriumbromid 1,8 molar war und bezüglich Kaliumiodid 0,2 molar. Die Silberbromoiodid-Tafelkornemulsion, die nach diesem Prozess erhalten wurde, hatte einen ECD-Wert von 1,10 Mikron und eine Dicke von 0,119 Mikron.

Beispiel 15

[0042] Die Emulsion dieses Beispieles wurde in gleicher Weise wie die von Beispiel 8 hergestellt mit der Ausnahme, dass der Reaktorinhalt mit einer Geschwindigkeit von 750 Umdrehungen pro Minute gerührt wurde. Die Silberbromoiodid-Tafelkornemulsion, die nach diesem Prozess erhalten wurde, hatte einen ECD-Wert von 1,29 Mikron und eine Dicke von 0,104 Mikron.

Beispiel 16

[0043] Die Emulsion dieses Beispieles wurde in gleicher Weise wie die des Beispiels 9 hergestellt mit der Ausnahme, dass der Reaktorinhalt mit einer Geschwindigkeit von 1000 Umdrehungen pro Minute gerührt wurde. Die Silberbromoiodid-Tafelkornemulsion, die nach diesem Prozess erhalten wurde, war gekennzeichnet durch einen ECD-Wert von 1,28 Mikron und eine Dicke von 0,104 Mikron.

[0044] Wie sich den obigen Beispielen entnehmen lässt, ist eine wichtige Folge des Ultraschall-MRZ-Verfahrens die Möglichkeit, einen Ultraschall-Mikro-Dualzonen-Prozess mit guter Vermischung in einem üblichen Fällungsreaktor herbeizuführen. Die Schall-MRZ kann als Keimbildner oder Nukleator bezeichnet werden (Zone **1**) unter Erzeugung der subkritischen Keime, die einer Ostwald-Reifung in dem Bulk-Bereich (Zone **2**) des Reaktors unterliegen. Im Prinzip kann die Ultraschall-Mikro-Dualzone sämtliche der gefestigten Prozessvorteile des "Makro-Dualzonen" Prozesses herbeiführen. Ein besonderes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Fähigkeit, multiple Keimbildner in dem Fällungsreaktor zu erzeugen, weshalb das vorliegende Verfahren als Mehrzonenprozess verwendet werden kann. Überdies hat die Geschwindigkeit des Rührers oder Rührflügels einen geringen Effekt auf die Erzeugung von Silberhalogenidkörnern, wie es in den Beispielen 15 und 16 gezeigt wird.

[0045] Der Wert dieses Verfahrens auf den Silberhalogenidemlusions-Fällungsprozess wird in den Beispielen gezeigt. Die Daten zeigen, dass Iodid kein merkliches Dickenwachstum in den tafelförmigen AgBrI-Körnern induziert, die unter Anwendung des vorliegenden Verfahrens hergestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer photographischen Silberhalogenidemulsion, das umfasst:
die Einführung einer wässrigen Silbernitratlösung in eine erste Zone;
die Einführung einer wässrigen Halogenidsalzlösung in die erste Zone, in der eine Ausfällung von Silberhalogenidteilchen erfolgt;
das Mischen der ersten Zone, in der die Ausfällung von Silberhalogenidteilchen erfolgt unter Anwendung von Ultraschallenergie unter Erzeugung einer Mischung von Silberhalogenidteilchen;
das Mischen einer Hauptmassen-Zone, die die erste Zone umgibt, in die die Mischung von Silberhalogenidteilchen aus der ersten Zone eingeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Mischen der Hauptmassen-Zone durch einen mechanischen Rührer erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, in dem der mechanische Rührer ein Propeller ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, in dem der mechanische Rührer eine Zentrifugalpumpe ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

