

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: **80102665.9**

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 1/00, G 03 C 7/00,**
B 01 F 17/00

⑲ Anmeldetag: **13.05.80**

③① Priorität: **15.05.79 CH 4503/79**

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG, Patentabteilung Postfach,**
CH-4002 Basel (CH)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **10.12.80**
Patentblatt 80/25

⑦② Erfinder: **Tomka, Ivan Dr., Chalet Breitfeld,**
CH-1722 Bourguillon (CH)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI**

⑦④ Vertreter: **Berg, Wilhelm, Dr. et al, Dr. Berg, Dipl.-Ing.**
Stapf, Dipl.-Ing. Schwabe, Dr. Dr. Sandmair
Mauerkircherstrasse 45, D-8000 München 80 (DE)

⑤④ **Verfahren zur Einarbeitung photographischer Zusatzstoffe in hydrophile Kolloidzubereitungen, so hergestellte Zubereitungen, unter Verwendung dieser Zubereitungen hergestellte photographische Schichten, und diese Schichten enthaltendes photographisches Mater.**

⑤⑦ Verfahren zum Einarbeiten von in Wasser schwerlöslichen bis unlöslichen photographischen Zusatzstoffen in eine ein hydrophiles Kolloid enthaltende fließfähige wässrige Zubereitung zur Herstellung photographischer Schichten, indem man die photographischen Zusatzstoffe mit einer Kombination aus mindestens einem nichtionischen Alkylphenol- oder Diphenolmethan-Alkylendioxydaddukt sowie mindestens einem anionischen Veresterungsprodukt dieser Addukte und gegebenenfalls einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel vermischt und anschliessend in einer wässrigen Lösung des hydrophilen Kolloids, die gegebenenfalls weitere wasserlösliche oder dispergierte wasserunlösliche Bestandteile enthält, fein verteilt.

Man erhält so ohne grossen Aufwand an mechanischer Energie Spontanemulsionen der photographischen Zusatzstoffe mit guter Feinverteilung. Die Emulsionen eignen sich zur Herstellung photographischer Schichten, die in photographischen Materialien mit verbesserten Eigenschaften Verwendung finden.

EP 0 019 800 A1

13. Mai 1980

- 1 -

Verfahren zur Einarbeitung photographischer Zusatzstoffe in hydro-
phile Kolloidzubereitungen

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Einarbeiten von in Wasser schwerlöslichen bis unlöslichen photographischen Zusatzstoffen in fliessfähige wässrige Zubereitungen, die ein hydrophiles Kolloid enthalten und zur Herstellung photographischer Schichten geeignet sind.

Verfahren mit dem Ziel, in Wasser unlösliche photographische Zusatzstoffe in einer wässrigen Kolloidlösung fein zu verteilen, sind aus einer grossen Anzahl von Publikationen bekannt. Die normale Methode, d.h. die Auflösung des wasserunlöslichen photographischen Zusatzstoffes in einem organischen Lösungsmittel und anschliessende Herstellung einer feindispersen Emulsion ist z.B. in den amerikanischen Patentschriften 2 332 027, 2 360 290, 2 728 659, 2 739 888, 3 352 681, 3 676 141, 3 700 543 und 3 860 425, ferner in den Deutschen Offenlegungsschriften 2 619 248, 2 647 487 und 2 820 092 beschrieben.

Dabei ergeben sich allerdings mehr oder weniger grosse Schwierigkeiten.

Vermischt man z.B. Lösungen von wasserunlöslichen photographischen Zusatzstoffen in mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln mit der wässrigen Lösung eines hydrophilen Kolloids, so wird dabei in den meisten Fällen der wasserunlösliche Stoff in unkontrollierbarer Weise ausgefällt, und man erhält dann statt der gewünschten feinen und gleichmässigen Verteilung grobe Agglomerationen, die für die Verwendung in einer photographischen Schicht unbrauchbar sind. Mit Wasser mischbare Lösungsmittel werden deshalb nur in bestimmten Fällen verwendet, wo ihre Wirkung voraussehbar und erwünscht ist, z.B. bei der Einbringung spektraler Sensibilisatoren. Hier erzielt man durch Verwendung sehr verdünnter Lösungen, etwa in Alkoholen oder Aceton, eine gezielte Ausfällung und Adsorption auf dem photographischen Silberhalogenidkorn.

In den meisten Fällen ist man jedoch darauf angewiesen, die wasserunlöslichen Zusatzstoffe in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln zu lösen und in dieser Form der wässrigen Kolloidlösung zuzusetzen. Um in diesem Fall eine feine Verteilung des zugestzten Stoffes zu erreichen, benötigt man in der Regel starke mechanische Kräfte (Scherkräfte), wie sie z.B. in einer Kolloidmühle oder einem Ultraschallgerät erzeugt werden, um die organische, mit Wasser nicht mischbare Phase in der wässrigen Kolloidlösung fein zu verteilen. Damit eine genügend feine und über längere Zeit stabile Dispersion entsteht, müssen im allgemeinen noch zusätzliche Emulgier- bzw. Dispergiermittel zugefügt werden, deren Zusammensetzung den gerade herrschenden Verhältnissen, insbesondere der Zusammensetzung der wässrigen und der organischen Phase optimal angepasst sein muss.

Die verwendeten organischen Lösungsmittel können nichtflüchtige Öle, wie Trikresylphosphat, Gemische alkylierter Triphenylphosphate oder Dibutylphthalat sein, die nach der Trocknung in Form feiner, den gelösten Stoff enthaltender Tröpfchen in der Schicht verbleiben. Es können aber auch flüchtige Lösungsmittel wie Ester, Ketone, Äther oder Alkohole verwendet werden, die beim Trocknungs-

vorgang mit dem Wasser aus der Schicht entfernt werden. In vielen Fällen wird auch nach der Herstellung der feindispersen Emulsion und vor dem Einbringen in die Kolloidlösung, mindestens ein Teil des flüchtigen Lösungsmittels aus der Emulsion durch Verdampfung wieder entfernt. Dies geschieht einestails, um die Rückgewinnung des Lösungsmittels zu erleichtern, andernteils auch, um die Lagerstabilität der Emulsion zu erhöhen und die Schichtzusammensetzung nicht durch zu grosse Volumina inaktiver Substanzen zu belasten.

Die Verwendung spezieller Lösungsmittel, vor allem solcher, die wegen ihrer Zusammensetzung geeignet sind, das Auskristallisieren von darin gelösten Substanzen zu verhindern, ist z.B. in den amerikanischen Patentschriften 3 748 141, 3 779 763, 3 996 094, in den deutschen Offenlegungsschriften 2 447 175, 2 538 889, in den japanischen Patentanmeldungen 51 026 037, 51 149 028, 52 024 715 und 52 093 329, sowie in den Research Disclosures 15 855, 16 755 und 17 127 beschrieben.

Da die Verwendung von Lösungsmitteln an sich aus verschiedenen Gründen unerwünscht ist, wurde auch schon vorgeschlagen, die Feinverteilung der in Wasser unlöslichen organischen Stoffe auf andere Weise zu erreichen. So wird in der deutschen Offenlegungsschrift 2 609 742 vorgeschlagen, wasserunlösliche Zusatzstoffe wie Sensibilisatoren oder Stabilisatoren ohne Zusatz von Lösungsmitteln in Gegenwart von Dispergiermitteln in einer Sandmühle fein zu vermahlen. Dem Vermahlungsvorgang kann in diesem Fall auch eine Zerstäubungs- oder Gefriertrocknung folgen, um ein stabiles Trockenpräparat zu erzielen. In der deutschen Offenlegungsschrift 2 551 841 wird ein Verfahren beschrieben, bei welchem die wasserunlöslichen Stoffe in einer Fettsäure unter Schmelzen aufgelöst und anschliessend durch Einbringen in die wässrige Lösung einer Base dispergiert werden, wobei gegebenenfalls noch weitere Dispergiermittel zugesetzt werden können.

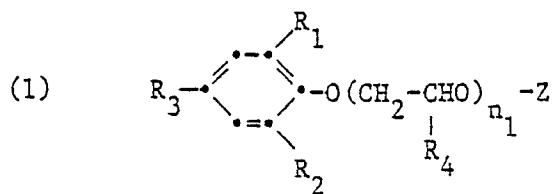
Allen diesen bekannten Verfahren haftet der Nachteil an, dass die Feindispergierung der wasserunlöslichen Stoffe nur unter Anwendung einer beträchtlichen mechanischen Energie so weit getrieben werden kann, dass die Teilchen für photographische Zwecke genügend klein sind. Um eine genügende Aktivität der dispergierten Stoffe zu gewährleisten, dürfen die Teilchen erfahrungsgemäss höchstens von der Grössenordnung der in photographischen Materialien verwendeten Silberhalogenidteilchen sein, d.h. etwa im Bereich zwischen 0,1 und 2 μ . Die Dispersionen müssen ausserdem so stabil sein, dass diese Grössenverteilung über längere Zeit unverändert erhalten bleibt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, ein Verfahren zur Einarbeitung von im Wasser schwerlöslichen bis unlöslichen photographischen Zusatzstoffen in wässrige Kolloidlösungen bereitzustellen, das mit sehr geringem Aufwand an mechanischer Energie zu feindispersen Emulsionen führt, die beliebig lange stabil sind.

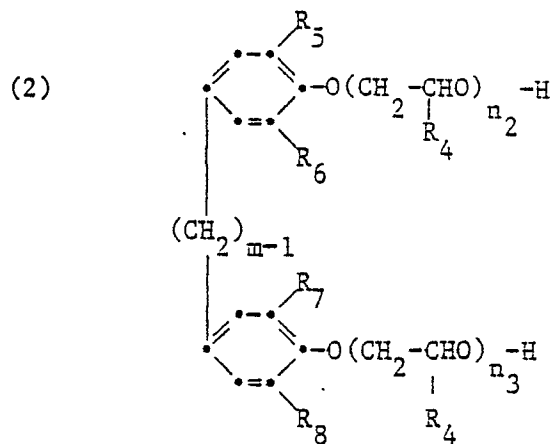
Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass man die photographischen Zusatzstoffe mit einer Kombination von Dispergiermitteln vermischt und anschliessend in einer wässrigen Zubereitung des hydrophilen Kolloids fein verteilt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Einarbeiten von in Wasser schwerlöslichen bis unlöslichen photographischen Zusatzstoffen in eine ein hydrophiles Kolloid enthaltende fliessfähige wässrige Zubereitung zur Herstellung photographischer Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass man die photographischen Zusatzstoffe mit

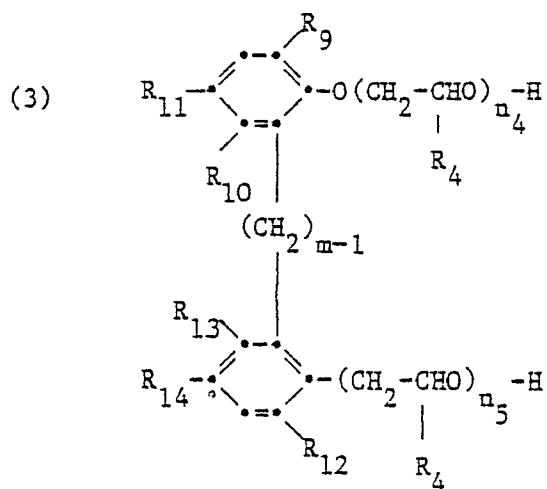
(a) mindestens einem Dispergierhilfsmittel der Formeln



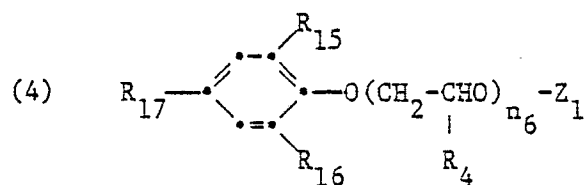
oder



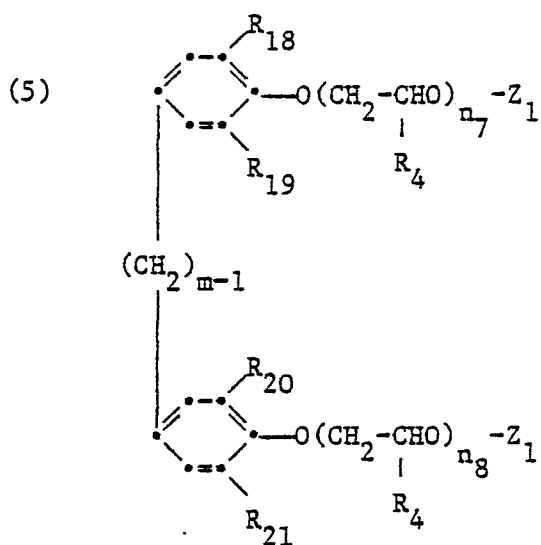
oder



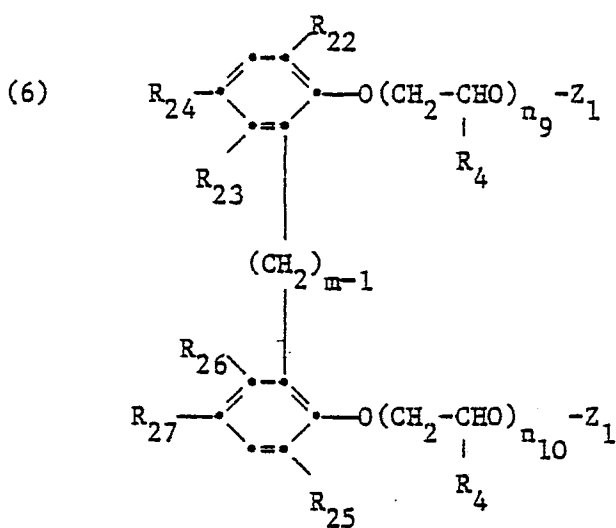
b) mindestens einem Dispergierhilfsmittel der Formeln



oder

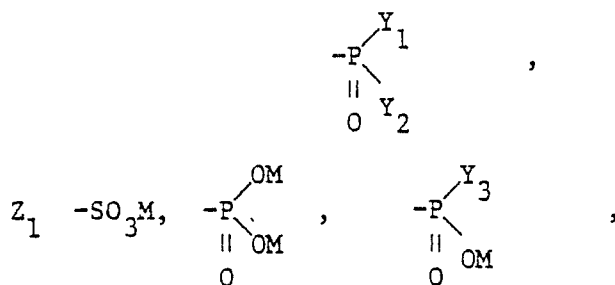


oder

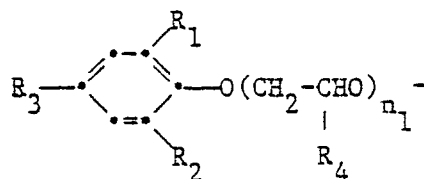


worin R_1 , R_2 und R_3 je Wasserstoff, Chlor, Brom, gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, R_4 Wasserstoff oder Methyl, R_5 bis R_8 je Wasserstoff, Chlor, Brom oder Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R_9 bis R_{14} und R_{22} bis R_{27} je Wasserstoff, Chlor oder Brom und R_{15} bis R_{21} Wasserstoff, Chlor, Brom oder Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen sind, wobei mindestens einer der Reste R_1 , R_2 oder R_3 Alkyl mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, min-

destens einer der Reste R_{15} bis R_{17} und je mindestens zwei der Reste R_5 bis R_8 und R_{18} bis R_{21} Alkyl mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen sind, die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R_5 bis R_8 und R_{18} bis R_{21} mindestens je 8 beträgt und in den Formeln (1) bis (6) mindestens 50 % aller Reste R_4 Wasserstoff sind, Z Wasserstoff oder



Y_1 , Y_2 und Y_3 je ein Rest der Formel



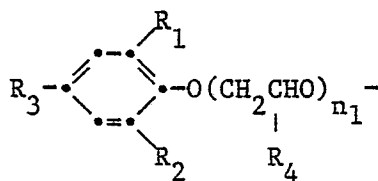
M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Ammonium, m eine ganze Zahl von 1 bis 5 und n_1 eine ganze Zahl von 4 bis 100 ist, n_2 bis n_5 ganze Zahlen sind, wobei die Summe (n_2+n_3) und (n_4+n_5) je 8 bis 200 beträgt, n_6 eine ganze Zahl von 1 bis 60 ist und n_7 bis n_{10} ganze Zahlen sind, wobei die Summe (n_7+n_8) und (n_9+n_{10}) je 2 bis 40 beträgt, und gegebenenfalls

(c) einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel vermischt und anschliessend in einer wässrigen Lösung des hydrophilen Kolloids, die gegebenenfalls weitere wasserlösliche oder dispergierte wasserunlösliche Bestandteile enthält, fein verteilt.

Gegenstand der Erfindung sind ferner die hergestellten photographischen Schichten sowie photographische Materialien, die diese Schichten enthalten.

Der photographische Zusatzstoff kann u.a. ein Farbstoff (z.B. ein Bild-, Filter-, Antihalo- oder Schirmfarbstoff), eine einen Farbstoff liefernde Substanz für das Farbdiffusionstransferverfahren, ein chromogener Farbkuppler, eine DIR-Verbindung, ein Stabilisierungsmittel, ein spektraler Sensibilisator, ein Desensibilisator, ein UV-Absorber, ein Lichtschutzmittel, ein optischer Aufheller, ein Lösungsvermittler, ein Bleichkatalysator für das Silberfarbbleichverfahren, ein Entwickler oder ein Vernetzungsmittel sein.

Bevorzugte Dispergierhilfsmittel der Formel (1) sind solche, in denen R_1 , R_2 und R_3 je Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl oder Phenylalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen im Alkylrest sind, wobei mindestens einer dieser Reste Alkyl mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen ist, und die Summe der Kohlenstoffatome in diesen Resten mindestens 4 beträgt, R_4 Wasserstoff oder Methyl und Z Wasserstoff oder $-P(O)Y_1Y_1$ ist, worin Y_1 ein Rest der Formel



ist, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die angegebenen Bedeutungen haben und n_1 eine ganze Zahl von 4 bis 100, vorzugsweise 4 bis 60 ist.

Bevorzugte Dispergierhilfsmittel der Formel (2) sind solche, in denen R_5 bis R_8 je Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sind, wobei mindestens zwei dieser Reste Alkyl mit mindestens je 3 Kohlenstoffatomen sind und die Summe der Kohlenstoffatome in diesen Resten mindestens 8 beträgt, und R_4 Methyl oder vorzugsweise Wasserstoff und m 2 ist und die Summe (n_2+n_3) 8 bis 200, vorzugsweise 8 bis 80 oder 20 bis 80 beträgt.

Bei den Alkylresten in den bevorzugten Verbindungen der Formeln (1) und (2) handelt es sich insbesondere um geradkettige und

verzweigte Alkylreste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Methyl, Aethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, t-Butyl, Amyl, Isoamyl oder tert.-Amyl.

Bevorzugte Dispergierhilfsmittel der Formel (3) sind solche, in denen R_9 bis R_{14} je Chlor oder Brom sind R_4 Methyl oder vorzugsweise Wasserstoff und $m \geq 2$ ist und die Summe $(n_4 + n_5)$ 8 bis 200, vorzugsweise 8 bis 40 oder 20 bis 40 beträgt.

Bevorzugte Dispergierhilfsmittel der Formel (4) sind solche, in denen R_{15} bis R_{17} je Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind, wobei mindestens einer dieser Reste Alkyl mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen ist, und die Summe der Kohlenstoffatome in diesen Resten mindestens 4 beträgt und R_4 Methyl oder vorzugsweise Wasserstoff und $Z_1 - SO_3M$ ist, n_6 eine ganze Zahl von 1 bis 50 oder 1 bis 20 ist und M die angegebene Bedeutung hat.

Die Alkylreste R_{15} bis R_{17} sind beispielsweise Methyl, Aethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Amyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl sowie die entsprechenden Isomeren mit sekundären und tertiären Kohlenstoffatomen.

Bevorzugte Dispergierhilfsmittel der Formel (5) sind solche, in denen R_{18} bis R_{21} je Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei mindestens zwei dieser Rest Alkyl mit mindestens je 3 Kohlenstoffatomen sind und die Summe der Kohlenstoffatome in diesen Resten mindestens 8 beträgt, und R_4 Wasserstoff oder Methyl und m gleich 2 ist, die Summe $(n_7 + n_8)$ 2 bis 40 beträgt und $Z_1 - SO_3M$ ist, worin M die angegebene Bedeutung hat.

Beispiele für die Alkylreste R_{18} bis R_{21} sind diejenigen die für die Verbindungen der Formel (2) bereits angegeben wurden.

Bevorzugte Dispergierhilfsmittel der Formel (6) sind solche, in denen R_{22} bis R_{77} je Chlor oder Brom sind, R_4 Wasserstoff oder Methyl, m gleich 2 und Z_1 $-\text{SO}_3\text{M}$ ist, die Summe (n_9+n_{10}) 2 bis 40 beträgt, und M die angegebene Bedeutung hat.

Bei den Verbindungen der Formeln (1) bis (6) handelt es sich um Verbindungen, die nach bekannten Methoden hergestellt werden können (z.B. Aethoxylierung/Propoxylierung von Phenolen oder Bisphenolen, gegebenenfalls gefolgt von einer Veresterung) (vgl. z.B. die US-Patenschriften 3 583 486, 3 659 650 und die deutschen Patentschriften 2 300 860 und 1 287 556).

Falls sowohl Aethylenoxyd als auch Propylenoxyd angelagert werden, ist es vorteilhaft, die beiden Alkylenoxyde in zeitlich getrennten Phasen anzulagern, so dass die an den Phenolgruppen entstehenden Alkenoxyketten getrennt, aus einer bis mehreren Aethenoxy- bzw. Propenoxy-Einheiten bestehende "Blöcke" aufweisen. Durch Wahl der Kettenlänge und des Verhältnisses der Menge von angelagertem Aethylen- bzw. Propylenoxyd sowie durch die Kettenlänge, die Anzahl und die Position der Alkylsubstituenten am Phenylkern können die Eigenschaften der entstehenden nichtionogenen Dispergatoren in weiten Grenzen gesteuert werden. Wasserlöslichkeit und Dispergatoreigenschaften hängen in weitem Masse von der Länge der Alkenoxyketten und der Anzahl der Kohlenwasserstoffatome in den Alkyl-Substituenten ab. Damit die Verbindungen genügend hydrophil sind, soll zudem die Anzahl der angelagerten Propenoxy-Einheiten höchstens gleich gross sein, vorzugsweise jedoch weniger als die Hälfte der Zahl der Aethenoxyeinheiten betragen.

Die Verbindungen der Formeln (4) bis (6) werden durch Veresterung der Verbindungen der Formeln (1) (sofern Z in Formel (1) Wasserstoff ist) bis (3) mit vorzugsweise Schwefel- oder Phosphorsäure hergestellt. Die Herstellung der Schwefelsäureester durch Umsetzung mit Sulfaminsäure oder Schwefeltrioxyd ist z.B. beschrieben

in N. Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Aethylenoxyaddukte", Stuttgart 1976, S. 919 ff.

Die Dispergatoren der Formeln (1) bis (3) (nichtionogene Dispergatoren) einerseits und diejenigen der Formeln (4) bis (6) (saure Ester) andererseits werden in Gewichtsverhältnissen zwischen 1:0,01 bis 1:1, vorzugsweise 1:0,05 bis 1:0,2 verwendet; das Gewichtsverhältnis zwischen zu dispergierendem Stoff und Dispergator (total der Verbindung der Formeln (1) bis (6)) wird zwischen etwa 1:0,1 und 1:4 gewählt.

Besonders bevorzugt sind Mischungen aus Dispergatoren der Formel (1) und der Formel (4).

Das Gewichtsverhältnis zwischen wasserunlöslicher Phase (photographische Zusatzstoff/Dispergierhilfsmittel, gegebenenfalls Lösungsmittel) und wässriger Kolloidlösung liegt in der Regel zwischen 1:5 und 1:100.

Zur Herstellung der Dispersionen wird zuerst die ölige Phase hergestellt, indem man die wasserunlöslichen photographischen Zusätze wie z.B. Farbstoffe, Kuppler oder UV-Absorber in einem Gemisch von mindestens einem Dispergator der Formeln (1) bis (3) und mindestens einem Dispergator der Formeln (4) bis (6), insbesondere der Formel (4) bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen (20 bis 50°C) löst. In fester Form vorliegende Dispergatoren werden hierzu geschmolzen, z.B. bei 40 bis 120°C. Um den Lösungsvorgang zu erleichtern, muss in vielen Fällen noch ein Lösungsmittel zugegeben werden. Als solches eignen sich in erster Linie mit Wasser im wesentlichen nicht mischbare Lösungsmittel mit einem Löslichkeitsparameter von weniger als 13. Zur Bestimmung und Definition des Löslichkeitsparameter siehe J. Brandrup und E.H. Immergut "Polymer Handbook", Interscience Publishers, New York/London/Sidney, 3. Auflage 1967, S. IV-341 ff.

Geeignete Lösungsmittel sind z.B. Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, höhere Alkohole, Ester, Aether, Nitrile, oder Ketone, insbesondere Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan, Dekan, Tetrahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol Chlorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Nitrobenzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Butanol, Pentanol, Hexanol, Cyclohexanol, Aethylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Amylacetat, Aethylpropionat, Cyclohexanon, Methylisobutylketon, Acetonitril, Aethoxyäthanol, Trikresylphosphat oder Dibutylphthalat.

Lösungsmittel sind im allgemeinen als Ballaststoffe zu betrachten, da sie keine photographische Funktion erfüllen; man wird deshalb nur soviel davon verwenden als nötig ist, um den zu dispergierenden Stoff in der Oelphase zu lösen, oder sein Auskristallisieren in der Dispersion zu verhindern. Die etwa zehnfache Gewichtsmenge des zu dispergierenden Stoffs dürfte dabei praktisch kaum überschritten werden.

Der nächste Schritt bei der Herstellung der Dispersionen besteht in der Verteilung der Oelphase in der wässrigen Phase, derart, dass schliesslich eine feinverteilte Oel-in-Wasser-Emulsion entsteht. Erfindungsgemäss wird dieser Schritt ohne Aufwand von wesentlichen Mengen mechanischer Energie durchgeführt, d.h. ohne Verwendung der sonst üblichen Kolloidmühlen, Hochdruckdispergierpumpen oder Ultraschall-Vorrichtungen. Sofern die Dispergatoren der Formeln (1) bis (6) und das Lösungsmittel, sowie die Mengenverhältnisse der Komponenten wie angegeben ausgewählt worden sind, erfolgt die Feinverteilung der Oelphase praktisch spontan und kann z.B. durch einfaches Schütteln oder Rühren mittels eines statischen Mixers, oder auch mittels eines Niederfrequenz-Vibrators herbeigeführt werden. Erfahrungsgemäss wird dabei mit Vorteil die wässrige Phase zur öligen Phase allmählich hinzugeführt; es kann jedoch auch umgekehrt verfahren werden.

Die wässrige Phase enthält dabei mit Vorteil ein Schutzkolloid. Bei der vorgesehenen Verwendung für die Herstellung von photographischen Schichten wird man vorzugsweise Gelatine einsetzen. Es können jedoch auch andere Schutzkolloide, in erster Linie wasserlösliche hochmolekulare Stoffe wie Casein, wasserlösliche Derivate der Cellulose und anderer hochmolekularer Kohlehydrate, Alginat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylether oder Propf-Copolymere der Gelatine mit wasserlöslichen Estern der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure, verwendet werden.

Die wässrige Phase kann ausserdem weitere für den Aufbau photographischer Schichten benötigte Substanzen wie Silberhalogenide, Kolloidsilber, wasserlösliche Bestandteile wie Stabilisatoren oder Härter, Netzmittel, ferner feindisperse wasserunlösliche Polymere, wie z.B. Polyacrylester, enthalten; in etwas abgeänderter Arbeitsweise kann aber auch die ölige Phase in Wasser, welches einen Teil der für den Schichtaufbau benötigten Gelatine enthält, erfindungsgemäss dispergiert werden, wobei die so erhaltene Dispersion nachträglich mit dem Rest der wässrigen Phase vermischt wird.

Die erfindungsgemäss hergestellten Oel-in-Wasser-Emulsionen unterscheiden sich von konventionell mit mechanischen Mitteln hergestellten Emulsionen nicht nur durch erhöhte Stabilität, sondern auch durch die besondere Art der entstehenden Teilchengrössenverteilung. Während bei konventionell hergestellten Emulsionen die Teilchengrössenverteilung meist einer Gauss'schen Normalverteilung oder logarithmisch normalen Verteilung folgt, deren Verteilungsparameter wesentlich von den verwendeten mechanischen Mitteln und der aufgewendeten Energie abhängen, folgt die Verteilung der erfindungsgemässen, praktisch spontan entstehenden Emulsionen im allgemeinen einer Poisson-Funktion und ist von der aufgewendeten mechanischen Energie unabhängig. (vgl. W. Feller, An Introduction to Probability Theory and its Applications, Vol. I, Second Edition, Seite 146 ff., John Wiley and Sons, New York/London/Sydney). Insbesondere ist es möglich, mittels des erfindungsgemässen Verfahrens eine Feinverteilung mit durchschnittli-

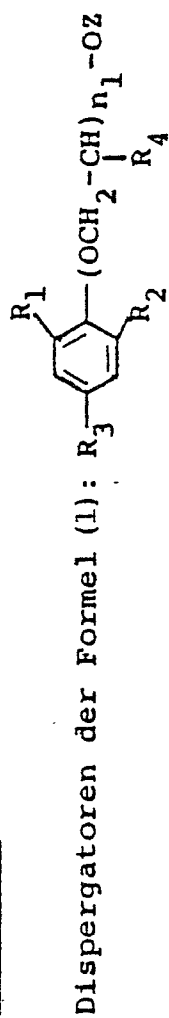
chen Partikelgrößen weit unter einem μm zu erzeugen, die nach dem konventionellen Verfahren nur mit sehr hohem technischem Aufwand und entsprechend hohen Kosten zu erreichen wäre.

Zur Messung der Teilchengrößenverteilung können die üblichen Messverfahren wie Sedimentationsanalyse, Trübungsmessung oder die Auszählung licht- oder elektronenmikroskopischer Bilder verwendet werden. Das Auftreten einer Poisson-Verteilungsfunktion, deren charakteristisches Merkmal die vollständige Bestimmung durch einen einzigen Parameter (in diesem Fall die durchschnittliche Teilchengröße bzw. das Teilchenvolumen) ist, kann als sicherer Nachweis dafür dienen, dass eine erfindungsgemäss hergestellte Spontanemulsion vorliegt. Mechanisch hergestellte Emulsion mit Gauss'scher Normal oder log-Normal-Verteilung benötigen im Gegensatz dazu für die Beschreibung der Verteilungscharakteristik zwei Parameter, nämlich die mittlere Teilchengröße und die Standardabweichung.

Flüchtige Lösungsmittel, die bei der Herstellung der Oelphase mitverwendet werden, entweichen spätestens bei der Trocknung mit dem verdampfenden Wasser aus der Schicht. Im allgemeinen wird man es jedoch vorziehen, die Lösungsmittel schon vor der Herstellung der photographischen Schichten wieder zurückzugewinnen. Dies kann entweder durch teilweises Eindampfen der Oelphase vor der Emulgierung, oder auch durch teilweises Eindampfen der Oel-in-Wasser-Emulsion erfolgen, wobei im letzteren Fall das Lösungsmittel zusammen mit einem Teil des in der äusseren Phase enthaltenen Wassers entweicht und nach Abtrennung von letzterem wieder zurückgewonnen werden kann. Nichtflüchtige Lösungsmittel verbleiben zusammen mit dem darin gelösten Stoff als feinverteilte Emulsionströpfchen in der Schicht.

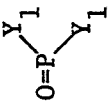
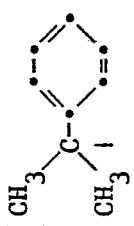
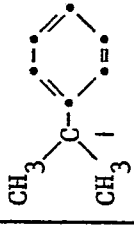
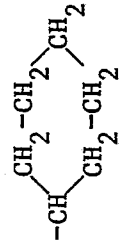
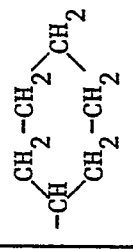
Nachfolgend sind einige Dispergierhilfsmittel der Formeln (1) bis (6) sowie einige übliche photographische Zusatzstoffe, die im erfindungsgemässen Verfahren eingesetzt werden können, zusammengestellt.

Tabelle 1

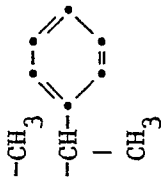


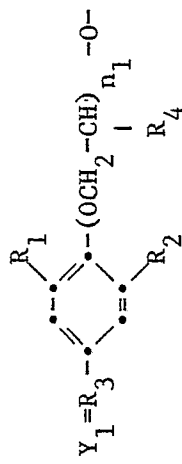
Verb. No.	R_1	R_2	R_3	R_4	Z	n_1
101	H	H	t - C ₄ H ₉	H	H	30
102	H	H	t - C ₅ H ₁₁	H	H	4
103	H	H	t - C ₅ H ₁₁	H	H	30
104	H	t - C ₄ H ₉	H	H	H	4
105	H	t - C ₄ H ₉	H	H	H	30
106	t - C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	H	4
107	t - C ₄ H ₉	H	CH ₃	H	H	30
108	t - C ₄ H ₉	t - C ₄ H ₉	H	H	H	4
109	t - C ₄ H ₉	t - C ₄ H ₉	H	H	H	30
110	t - C ₄ H ₉	H	t - C ₄ H ₉	H	H	4
111	t - C ₄ H ₉	H	t - C ₄ H ₉	H	H	30
112	t - C ₅ H ₁₁	H	t - C ₅ H ₁₁	H	H	4
113	t - C ₅ H ₁₁	H	t - C ₅ H ₁₁	H	H	30
114	-CH ₃	H	t - C ₄ H ₉	H	H	4

Fortsetzung Tabelle 1

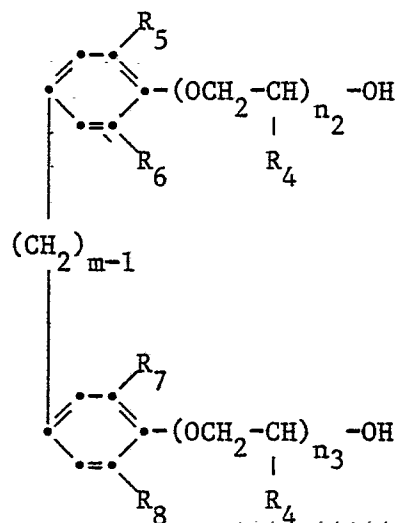
115	-CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	H	10
116	-CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	H	20
117	-CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	H	30
118	-CH ₃	H	t-C ₄ H ₉	H	40
119	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	4
120	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	30
121	H	H	t-C ₄ H ₉	H(80%)CH ₃ (20 %)	60
122	H	H	t-C ₄ H ₉		30
123	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	8
124	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	6
125	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₅ H ₁₁	H	H	30
126			H	H	30
127			H	H	30
128	t-C ₅ H ₁₁	t-C ₄ H ₉	H	H	30

Fortsetzung Tabelle 1

129	$t-C_4H_9$		$t-C_4H_9$ H	H	H	30
130	$t-C_5H_{11}$		H	H	H	30
131	$S-C_4H_9$	$t-C_5H_{11}$	H	H	H	30
132	$S-C_4H_9$	$i-C_3H_7$	$t-C_4H_9$	H	H	30



Dispergatoren der Formel (2)



Verb. No.	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₄	n ₂ +n ₃	m
201	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	20	2
202	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	30	2
203	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	70	2

Dispergatoren der Formel (3)

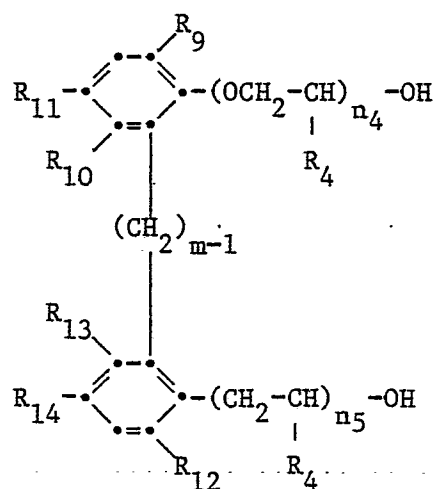
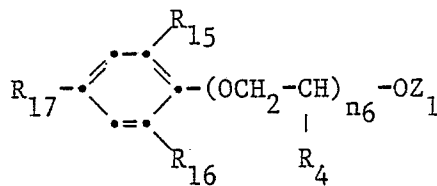
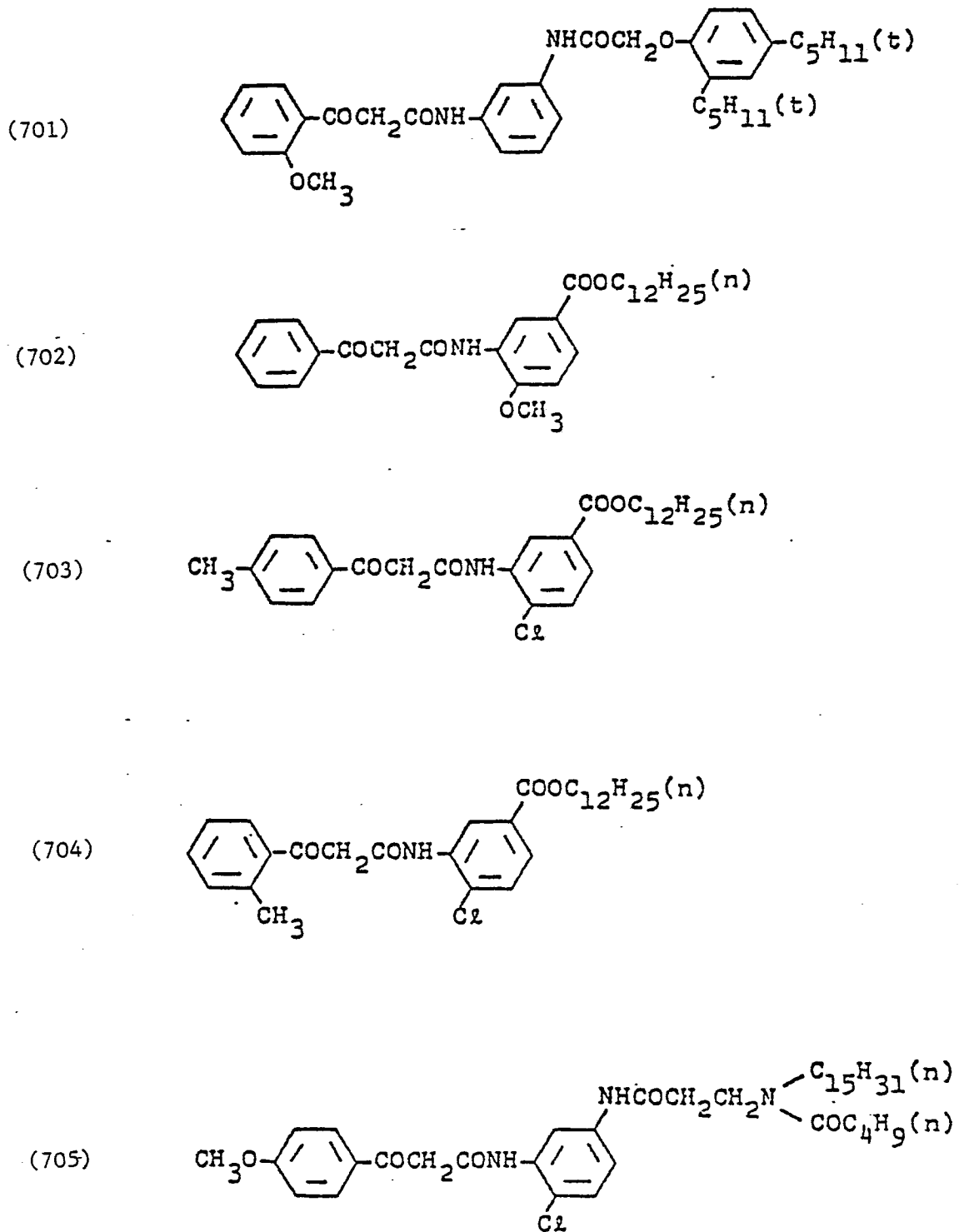
[illegible]

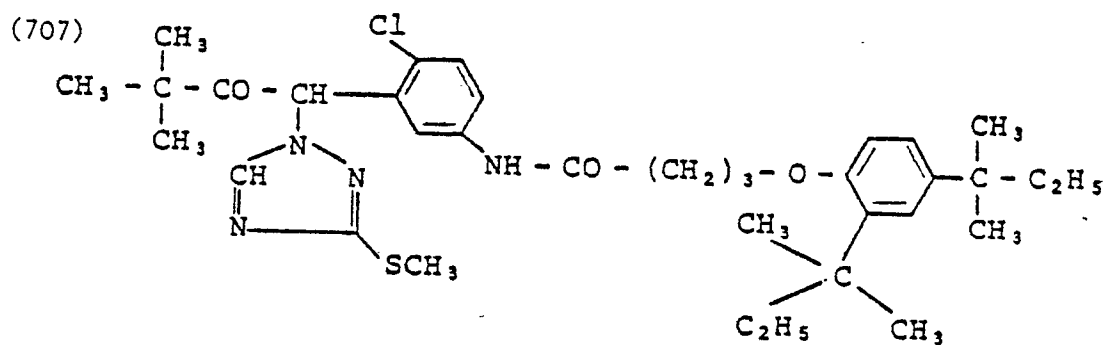
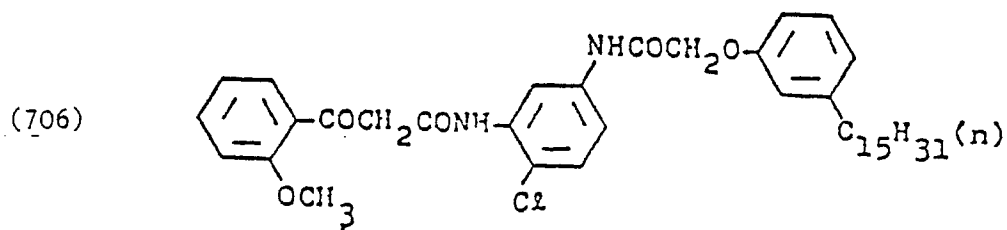
Tabelle 4

Dispergatoren der Formel (4)

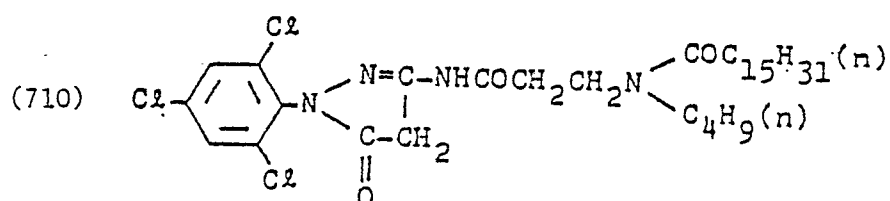
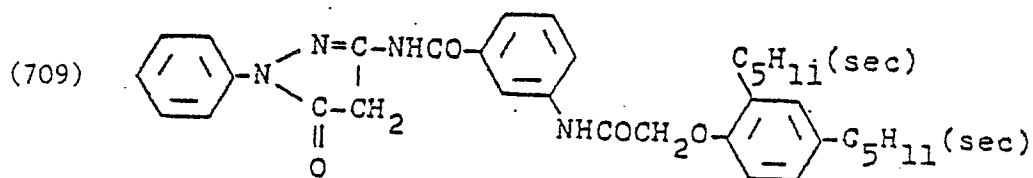
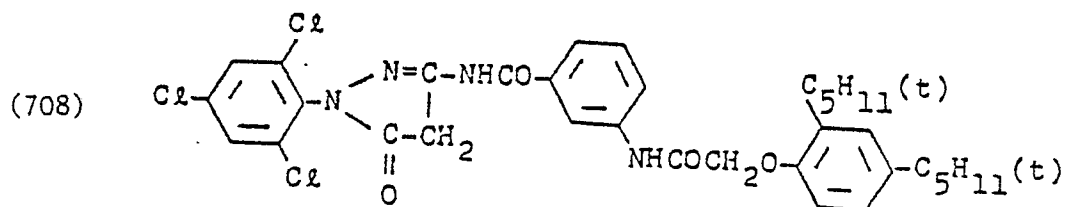


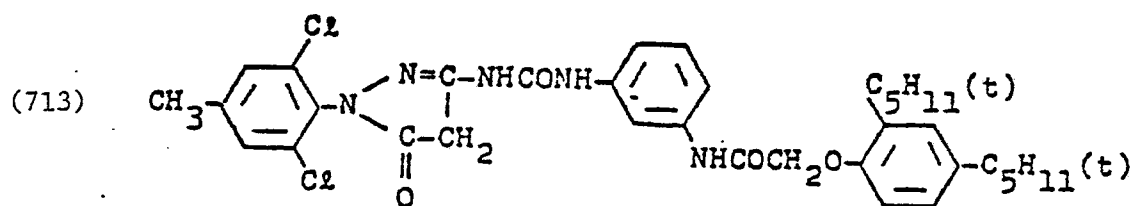
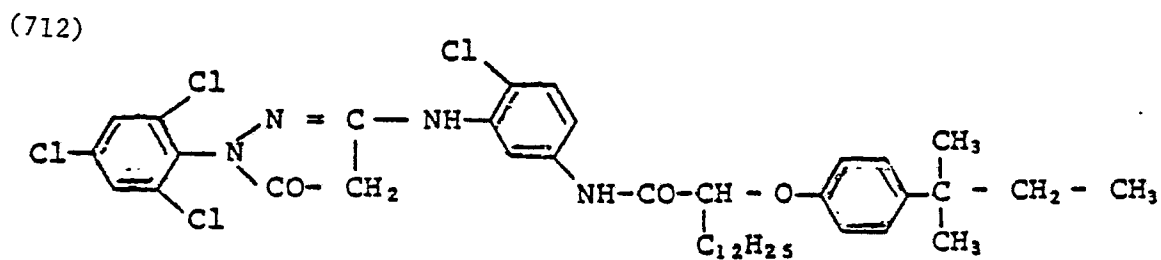
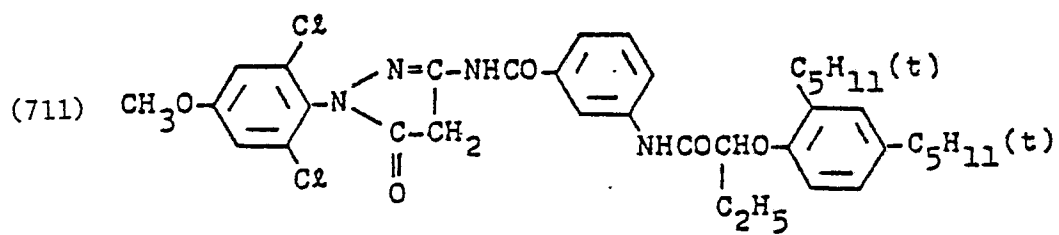
Verb. No.	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₄	Z ₁	n ₆
401	H	H	i-C ₈ H ₁₇	H	-SO ₃ Na	3
402	H	H	i-C ₈ H ₁₇	H	-SO ₃ Na	5
403	H	H	i-C ₈ H ₁₇	H	-SO ₃ Na	7
404	H	H	C ₉ H ₁₉	H	-SO ₃ Na	3
405	H	H	C ₉ H ₁₉	H	-SO ₃ Na	5
406	H	H	C ₉ H ₁₉	H	-SO ₃ Na	7
407	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	-SO ₃ Na	2
408	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	-SO ₃ Na	3
409	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	-SO ₃ Na	4
410	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	-SO ₃ Na	5
411	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	-SO ₃ Na	7
412	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	-SO ₃ Na	50
413	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	O=P(ONa) ₂	6
414	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	O=P(ONa) ₂	8
415	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	O=P(ONa) ₂	10
416	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	O=P(ONa) ₂	13
417	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	O=P(ONa) ₂	18
418	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	H	O=P(ONa) ₂	30

Photographische ZusatzstoffeGelbkupler

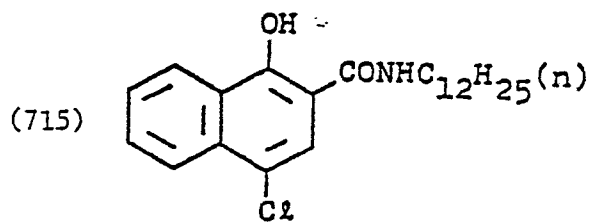
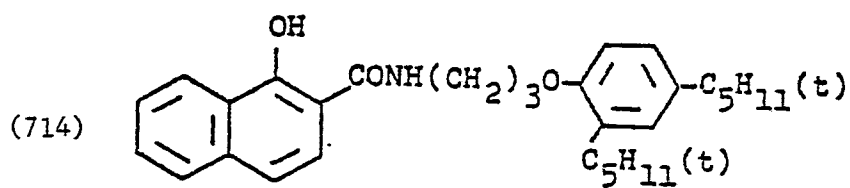


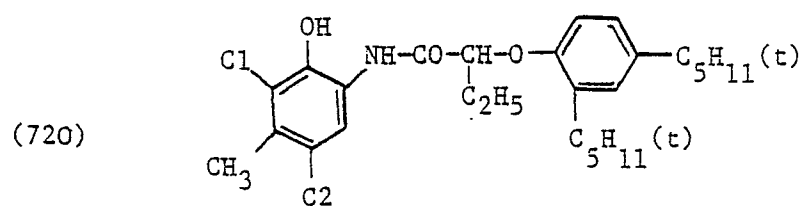
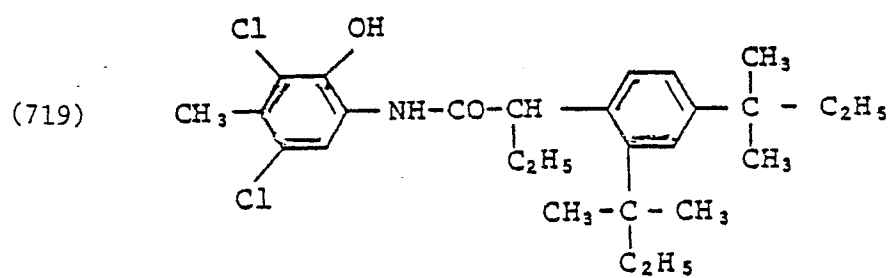
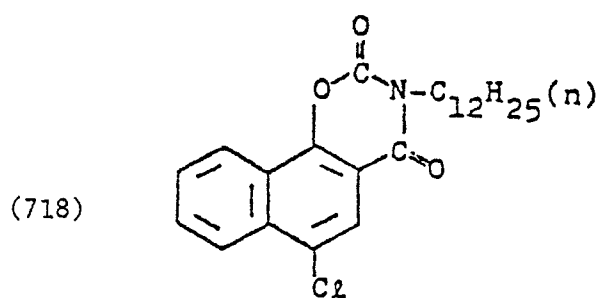
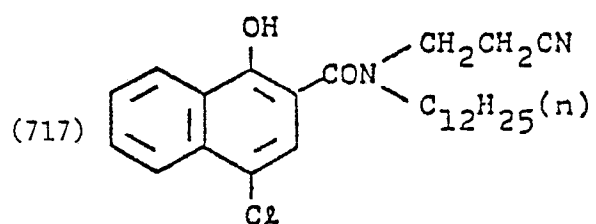
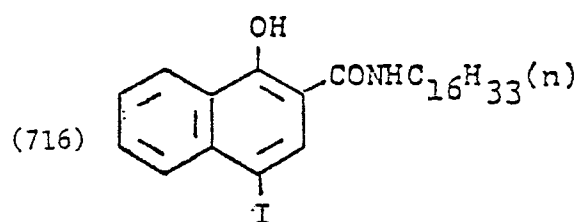
Magentakuppler



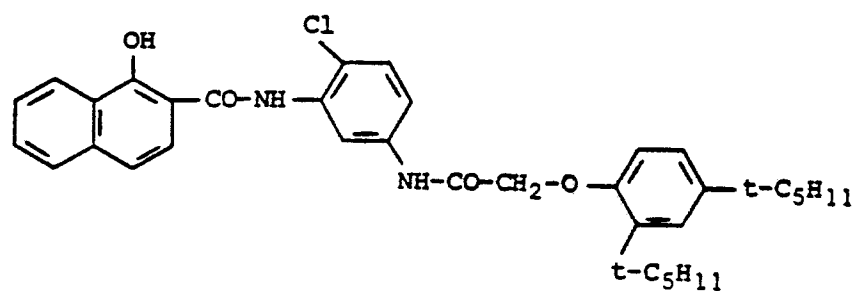


Cyankuppler

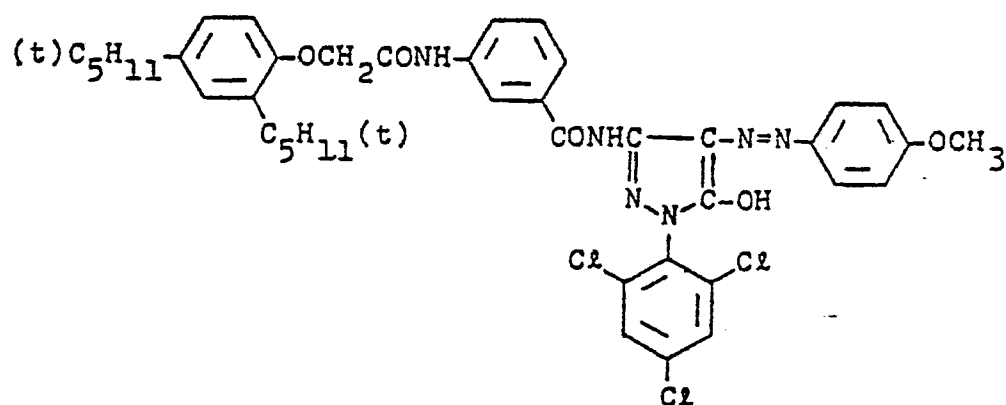




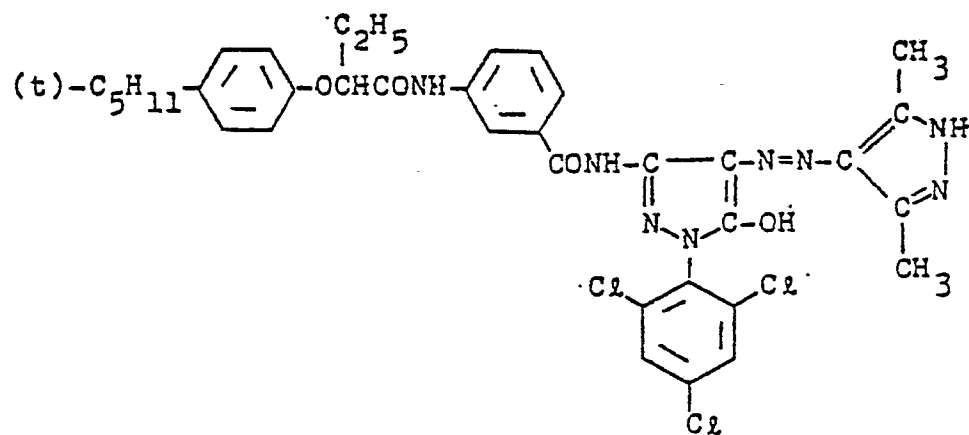
(721)

Gefärbte Maskenkuppler

(722)



(723)

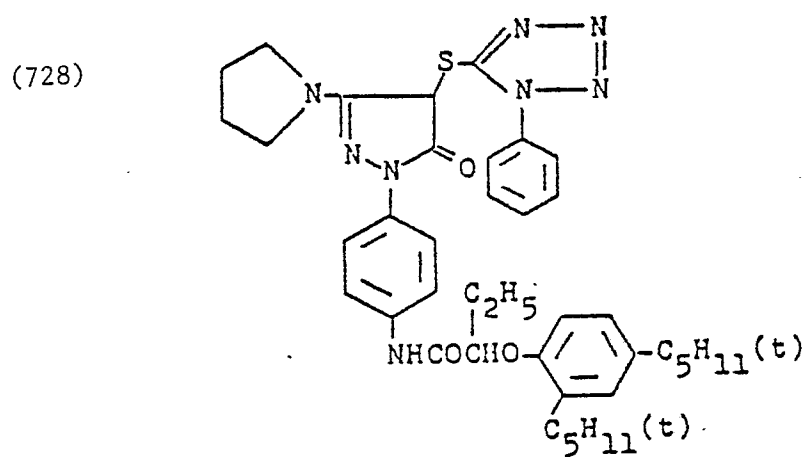
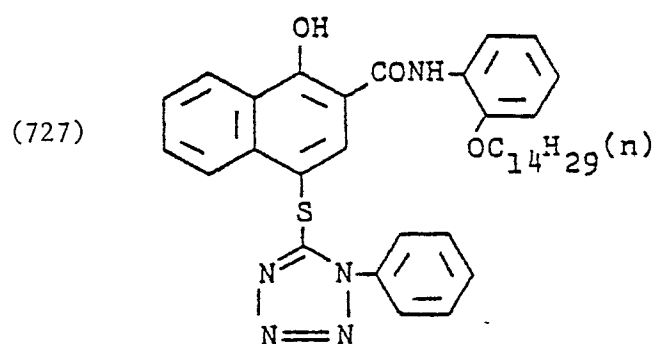


CCCCNC(=O)c1cc(O)c2ccccc12N#Nc3ccccc3C(=O)OCC

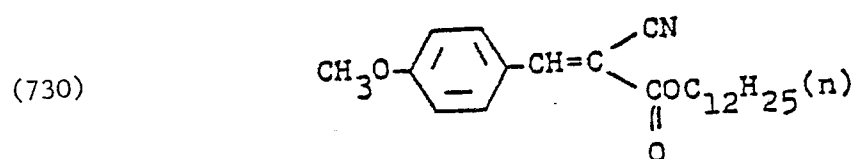
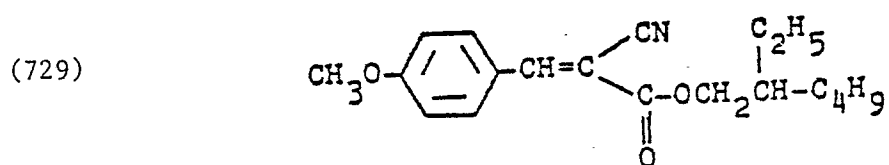
Chemical structure of compound 10: 1-(4-(dodecoyloxy)phenyl)-4-hydroxy-2-((phenylazo)amino)naphthalene. The structure shows a naphthalene ring with a hydroxyl group at position 4, a (phenylazo)amino group at position 2, and a 4-(dodecoyloxy)phenyl group at position 1. The dodecoyloxy group is represented as $\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}(n)$.

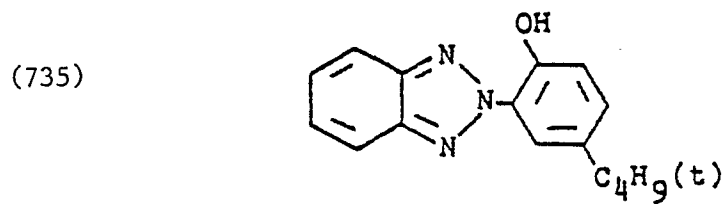
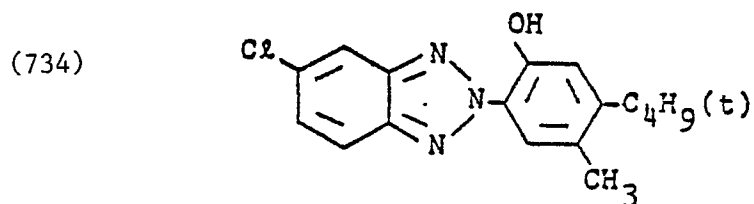
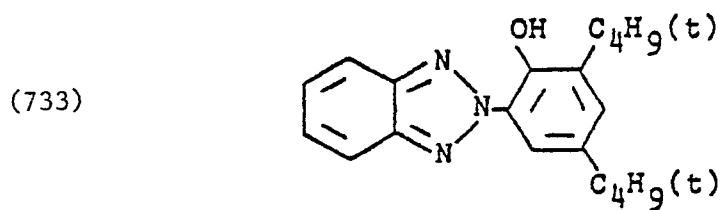
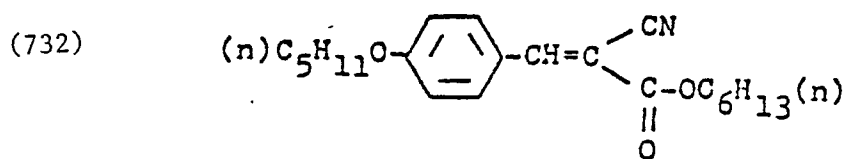
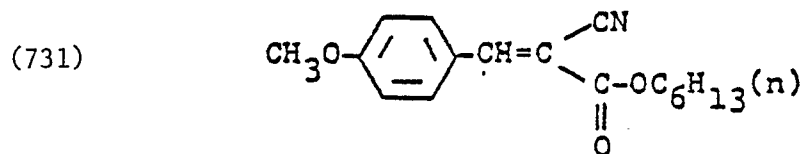
DIR-(Development-Inhibitor-Releasing)-Kuppler

CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCOc1ccc(cc1)C(=O)C(=O)Nc2ccc(cc2)OCC
CN1C2=CC=CC=C2S1=N3C4=CC=CC=C4N=CN3

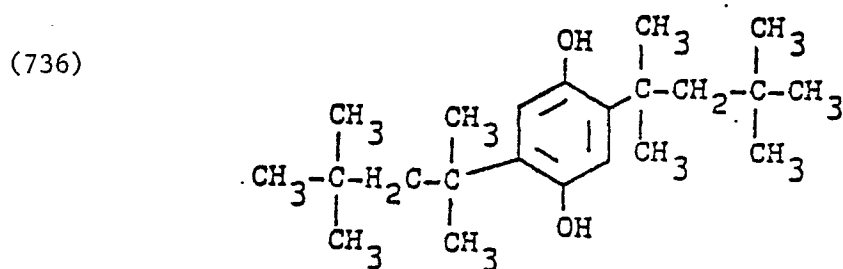


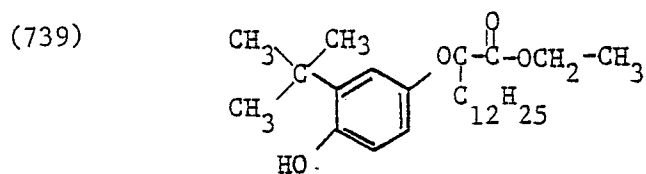
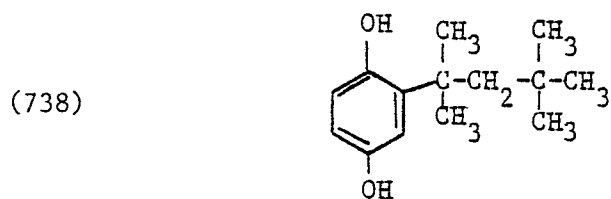
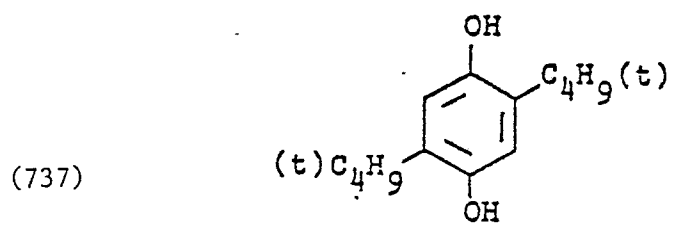
UV-Absorber



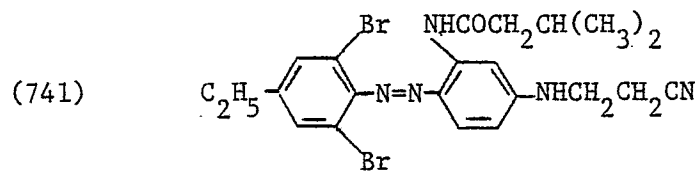
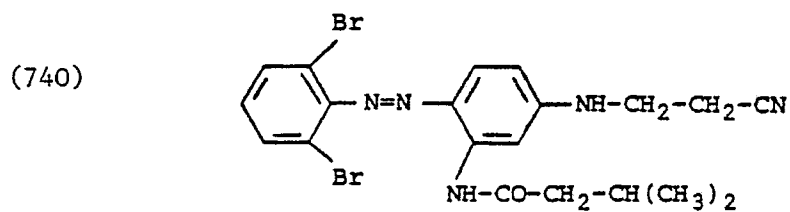


Antioxidantien bzw. Lichtschutzmittel



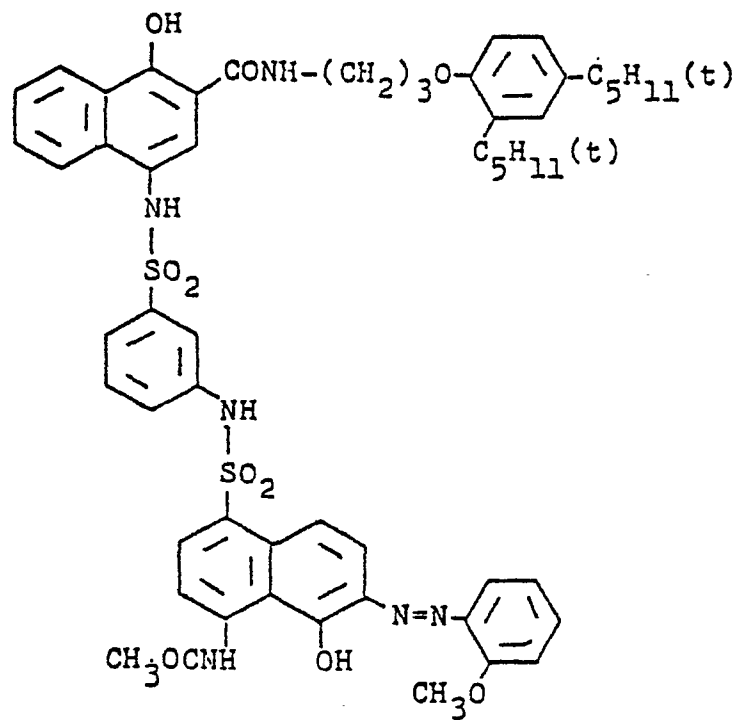


Bildfarbstoffe

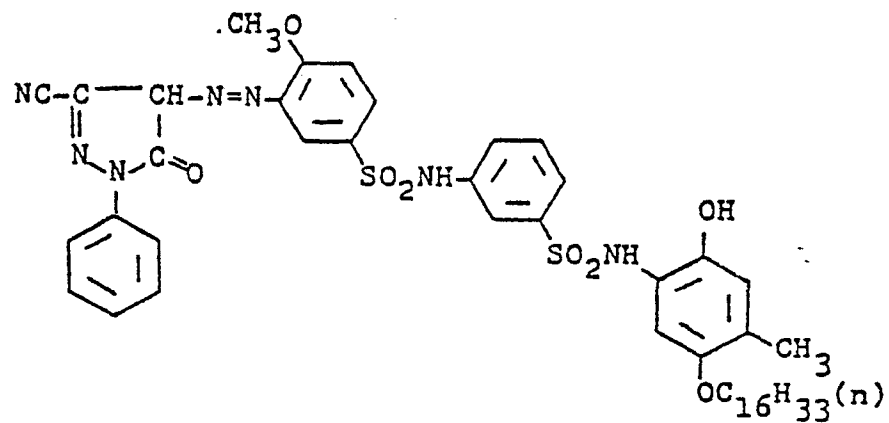


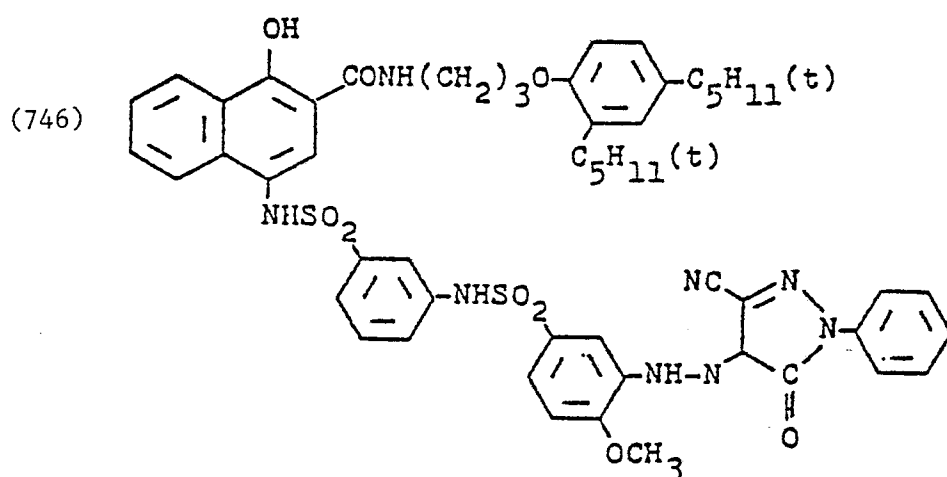
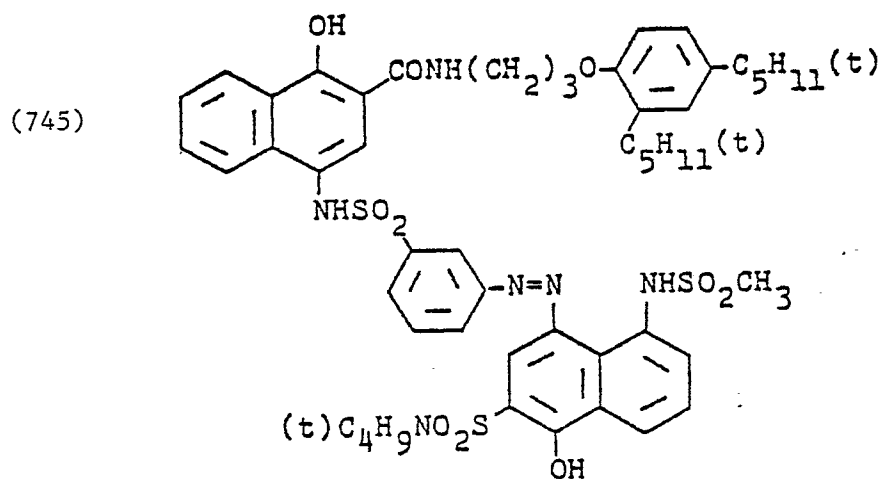
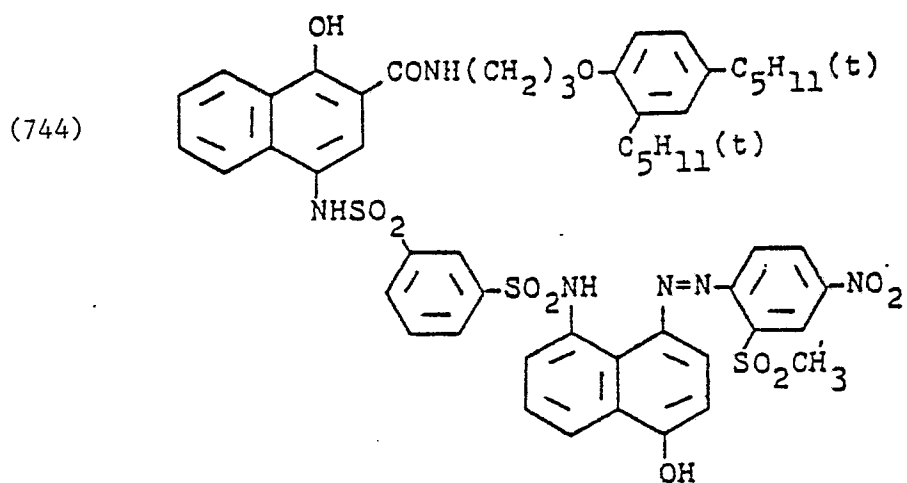
Farbstoff freisetzende Redoxverbindungen

(742)



(743)





In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich die Teile und Prozente auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Beispiel 1:

Mit dem öllöslichen Purpurkuppler der Formel (712) werden drei Emulsionsansätze mit verschiedenen Dispergator-Kuppler-Verhältnissen, entsprechend den folgenden Zusammensetzungen hergestellt:

	A	B	C
Farbkuppler	320	260	200
Verbindung (120)	170	170	170
Verbindung (411)	25	25	25
Gelatine	250	250	250
Wasser	5235	5295	5355
	6000 Teile	6000 Teile	6000 Teile

Der Kuppler und die beiden Dispergatoren der Formeln (120) und (411) werden bei einer Temperatur von 50°C zusammengeschmolzen und dann unter leichtem Rühren mit der wässrigen Gelatinelösung bei einer Temperatur von 40°C zusammengemischt. Das Vermischen der beiden Phasen kann auch mit Vorteil mittels eines statischen Mischers durchgeführt werden. Ein solcher Mischer besteht z.B. aus einem zylindrischen Rohr, in welchem eine Reihe spiralförmiger Umlenkelemente eingebaut sind, die in kurzen Abschnitten jeweils um 90°C gegeneinander verdreht sind. Solche Mischer eignen sich zur homogenen Vermischung von miteinander mischbaren Phasen. Versucht man, mit einem solchen Gerät Emulsionen nichtmischbarer Flüssigkeiten herzustellen, so erhält man im Normalfall höchstens eine grobdisperse, sich innerhalb kurzer Zeit wieder auf-trennende Emulsion, während mit dem erfindungsgemässen Verfahren eine feindisperse stabile Emulsion entsteht.

Zum Vergleich mit dem erfindungsgemässen Verfahren wird unter Verwendung des gleichen Kupplers eine Emulsion D in konventioneller Weise und mit der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

Purpurkuppler der Formel (712)	320
Trikresylphosphat	460
Aethylacetat	6000
Alkylarylpholyglykoläther sulfat (Tensid)	30
Gelatine	250
Wasser	8000
	15060 Teile

Der Kuppler wird in der Mischung von Trikresylphosphat und Aethylacetat gelöst, darauf in der auf 40°C erwärmten Lösung von Gelatine und dem Tensid in Wasser zuerst grob dispergiert (z.B. mittels eines Rührers oder eines statischen Durchlaufmischers). Danach erfolgt die Feindispergierung, z.B. in 6-maligem Durchgang durch einen Hochdruckhomogenisator bei etwa 300 bar.

In einer Eindampfapparatur, z.B. einem Dünnschichtverdampfer, wird dieser Emulsion das Aethylacetat zusammen mit einem Teil des Wassers praktisch vollständig entzogen und danach das Gewicht mit Wasser auf 6000 Gewichtsteile eingestellt.

Für alle 4 Emulsionen A bis D wird hierauf die Teilchengrößenverteilung bestimmt, z.B. mittels Trübungsmessung oder durch Ausmessen und Zählen einer elektronenmikroskopischen Aufnahme. Man erhält dabei folgende Messterte:

Emulsion	A	B	C	D
Mittlere Teilchengrösse μm	0,12	0,10	0,12	0,20
Spezifische Oberfläche $(\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^3})$	50	57	51	30

Man erhält mittels des erfindungsgemässen Verfahren mit viel geringerem Arbeitsaufwand eine wesentlich feindisperse Kuppleremulsion. Die nach konventionellem Verfahren hergestellte Emulsion D ent-

hält zudem auf einen Gewichtsteil Kuppler noch fast 1,5 Teile Ballaststoff in Form des nichtflüchtigen Trikresylphosphats. Die Hochdruckhomogenisation und das Eindampfen des Lösungsmittels erfordern zudem recht aufwendige Spezialapparaturen, welche das konventionelle Emulgierverfahren nicht unbedeutend verteuern.

Anstelle des Kupplers kann auch einer der anderen zu vor-
genannten photographischen Zusatzstoffe in eine wässrige Emulsion eingearbeitet werden.

Beispiel 2:

Eine zur Emulsion C von Beispiel 1 analoge Emulsion wird hergestellt, indem man anstelle des Purpurkupplers den Blaugrünkuppler der Formel (719) und anstelle der Verbindung (411) die Verbindung (405) verwendet. Mittlere Teilchengrößen und spezifische Oberfläche der dispersen Phase entsprechen den Werten der Emulsion C in Beispiel 1.

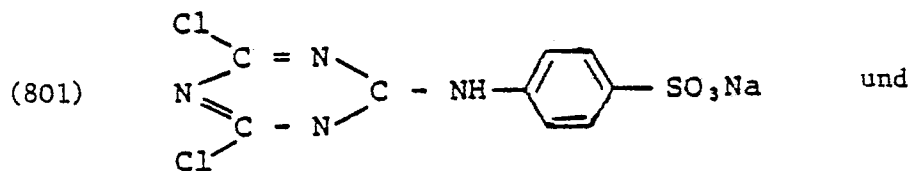
Beispiel 3:

Eine zur Emulsion C in Beispiel 1 analoge Emulsion wird hergestellt, indem man anstelle des Purpurkupplers den Gelbkuppler der Formel (707) und anstelle der Verbindung (411) die Verbindung (405) verwendet. Man erhält auf die gleiche Weise eine feindispere Emulsion mit vergleichbaren Werten für die mittlere Teilchengröße und spezifischen Oberfläche.

Beispiel 4:

Aus den Purpurkuppleremulsionen A und D, die gemäß Beispiel 1 hergestellt wurden, wird in folgender Weise je eine photographische Schicht hergestellt, die auf ihre photographischen Eigenschaften geprüft werden:

- 90 g Kuppleremulsion,
 190 g Silberbromidemulsion mit einem Gehalt von 1,4 % Silber und
 6,0 % Gelatine,
 120 g einer 1%-igen Lösung des Härters der Formel



600 g Wasser

 1000 g
 =====

Die Komponenten werden vermischt und bei einer Temperatur von 40°C auf eine substuierte Glasplatte zu einer dünnen Schicht vergossen. Man lässt die Schicht bis 10°C erstarren und trocknet sie anschliessend in einem Luftstrom bei Raumtemperatur.

Ein auf 4,0 cm • 6,5 cm geschnittener Streifen wird unter einem Stufenkeil während 2 Sekunden mit 500 Lux belichtet und anschliessend bei 24°C folgendermassen behandelt:

	Minuten
1. Farbentwicklung	5
2. Wässern	5
3. Erste Fixierung	2
4. Wässern	2
5. Silberbleichen	4
6. Wässern	2
7. Zweite Fixierung	4
8. Wässern	10
9. Trocknen	10

VerarbeitungsbäderEntwicklungsbad

4-Amino-3-methyl-N-äthyl-N-β-(methyl-sulfonamido)äthyl-anilin • 1 l/2

 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10 mmol/l

wasserfreies Natriumsulfit 2,0 g/l

Kaliumbromid 0,5 g/l

Kaliumcarbonat 40,0 g/l

Benzylalkohol 10,0 ml/l

(pH : 10,7)

Fixierbad (pH = 4,5)Natriumthiosulfat • 6 H_2O 80,0 g

wasserfreies Natriumsulfit 5,0 g

Natriumborat (Borax) 6,0 g

Kaliumalaun 7,0 g

Essigsäure 4,0 g

Wasser auf 1000 ml

Silberbleichbad (pH = 7,2)

Kaliumhexacyanoferrat (III) 100,0 g

Borsäure 10,0 g

Natriumborat (Borax) 5,0 g

Wasser auf 1000 ml

Man erhält sowohl aus der erfindungsgemässen Emulsion A als auch der Vergleichsemulsion D je einen klaren purpurfarbenen Stufenkeil. Bei der densitometrischen Ausmessung werden folgende Maximaldichten erhalten:

Verwendete Purpurkuppler-Emulsion	A	D
Maximaldichte des Purpurkeils:	2,66	2,42

Durch Extraktion des gebildeten Farbstoffs wird die Farbausbeute bei der Kupplung bestimmt (molare Extinktion des Farbstoffs $\epsilon = 51\,500$ bis $\lambda_{\max.} = 543\text{ nm}$). Sie beträgt für den Fall der erfindungsgemässen Emulsion A 73%, für die konventionelle Emulsion D dagegen nur 61%. Die höhere Farbstoffausbeute und entsprechend höhere Maximaldichte der photographischen Schicht lässt sich durch das kleinere Volumen der Kupplerpartikel und ein rascheres Eindringen des Farbentwicklers bei der Entwicklung einer Schicht, die die Emulsion A enthält, erklären.

Beispiel 5: a) 305 g des Gelbkupplers der Formel (707) werden mit den beiden Dispergatoren der Formeln (120) und (409) in Gegenwart von 120 g Methylenchlorid bei 50°C zusammengeschmolzen und mit 18 kg einer 5 %igen Gelatinelösung (Gelatine mit isoionischen Punkt bei einem pH-Wert von 8,0) durch einfaches Rühren vermischt, wobei sich spontan eine feindisperse stabile Emulsion bildet.

Die nachfolgenden Mischungen werden wie unter a) angegeben zusammengeschmolzen und mit der angegebenen Gelatinelösung vermischt. Man erhält ebenfalls spontan feindisperse stabile Emulsionen.

b) 187 g des Cyankupplers der Formel (719), 187 g des Dispergators der Formel (123), 33 g des Dispergators der Formel (409), 11 g des Dispergators der Formel (412) und 110 g Essigsäureäthylester.

c) 935 g des Cyankupplers der Formel (719), 935 g des Dispergators der Formel (123) und 130 g des Dispergators der Formel (413).

Anstelle des Dispergators der Formel (413) kann mit gleichem Erfolg einer der Dispergatoren der Formeln (414), (415), (416), (417) oder (418) oder ein Gemisch zweier oder mehrerer dieser Dispergatoren verwendet werden.

d) 160 g des Magentakupplers der Formel (712), 80 g des Lichtschutzmittels der Formel (739), 12 g des Lichtschutzmittels der Formel (736), 115 g des Dispergators der Formel (120), 9 g des Dispergators der Formel (405) und 37 g Essigsäureäthylester.

e) 128 g des UV-Absorbers der Formel (733), 54 g des Dispergators der Formel (124), 22 g des Dispergators der Formel (123), 8 g des Dispergators der Formel (409) und 55 g Essigsäureäthylester.

Die in diesem Beispiel verwendete Gelatine hat einen isonischen Punkt beim pH-Wert 5,1.

f) 230 g des Magentakupplers der Formel (712), 15 g des Dispergators der Formel (405) und je 170 g der Dispergatoren der Formel (405) und je 170 g der Dispergatoren der Formeln (105), (108), (113), (116), (120), (125), (126), (127), (128), (129), (130), (131) und (132) werden durch Zusammenschmelzen bei leicht erhöhter Temperatur vermischt und anschliessend bei 40°C in eine 5%ige wässrige Gelatine-lösung eingerührt. Es bildet sich in jedem Fall spontan eine feindisperse Emulsion des Magentakupplers in der Gelatinelösung. Die Verwendung eines üblichen flüchtigen oder nicht-flüchtigen Kuppler-Lösungsmittels ist bei der Herstellung dieser Emulsionen nicht notwendig.

Beispiel 6: Für ein chromogenes Schwarz-Weiss-Material wird das folgende Farbkupplergemisch mit den genannten Dispergatoren durch Aufschmelzen vermischt:

168 g des Gelbkupplers der Formel (707)
42 g des Cyankupplers der Formel (719)
56 g des Magentakupplers der Formel (708)
14 g des Cyankupplers der Formel (721)
170 g des Dispergators der Formel (120)
10 g des Dispergators der Formel (411)

Das Gemisch wird in 5300 g einer 5 %igen Gelatinelösung bei 40°C unter leichtem Rühren eingetragen. Man erhält dabei ohne weitere mechanische Bearbeitung eine feindisperse Emulsion des Kupplergemisches.

Mit einer lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsion zusammen auf einen Träger aufgebracht, lässt sich daraus ein photographisches Material herstellen, das nach Belichtung, Farbentwicklung und Fixierung ein tiefschwarzes Negativbild von hoher Deckkraft liefert.

Die Beispiele 7 bis 10 betreffen photographische Giesslösungen, die unter Verwendung der in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Spontanemulsionen hergestellt werden. Sie lassen sich zur Herstellung von photographischen Schichten für chromogene Farbmaterialien verwenden.

Beispiel 7: 44 g der gemäss Beispiel (5a) hergestellten Spontanemulsion des Gelbkupplers der Formel (707) werden mit 6,67 g einer photographischen Emulsion vermischt, die 10 % Silberbromid und Gelatine enthält. Das Gemisch wird in einer solchen Menge als gleichmässige Schicht auf einen Polyesterträger vergossen, dass nach dem Trocknen eine Schicht mit 13 mg des Gelbkupplers, 383 mg Silberbromid und 2500 mg Gelatine pro Quadratmeter entsteht.

Beispiel 8: 44 g der gemäss Beispiel (5d) hergestellten Spontanemulsion werden mit 7,7 g einer lichtempfindlichen Emulsion vermischt, die 6 % Gelatine und 10 % Silberbromid enthält. Das Gemisch wird in einer solchen Menge als dünne gleichmässige Schicht auf einen Polyesterträger vergossen, dass nach dem Trocknen eine Schicht mit 382 mg des Magentakupplers, 220 mg des Lichtschutzmittels, 442 mg Silber und 2610 mg Gelatine pro Quadratmeter entsteht.

Beispiel 9: 44 g der gemäss Beispiel (5b) hergestellten Spontanemulsion werden mit 5,75 g einer lichtempfindlichen Emulsion vermischt, die 6 % Gelatine und 10 % Silberbromid enthält. Das Gemisch wird in einer solchen Menge als dünne gleichmässige Schicht auf einen Polyesterträger vergossen, dass nach dem Trocknen eine Schicht mit 444 mg des Cyangrünkuppler, 2480 mg Gelatine und 330 mg Silber pro Quadratmeter entsteht.

Beispiel 10: 42,8 g der im Beispiel (5e) beschriebenen Spontanemulsion und 7,8 g einer 5 %igen Gelatinelösung werden miteinander vermischt. Das Gemisch wird sodann in einer solchen Menge als gleichmässige dünne Schicht auf einen Polyesterträger vergossen, dass nach dem Trocknen eine Schicht entsteht, die pro Quadratmeter 300 mg des UV-Absorbers und 2500 mg Gelatine enthält.

Beispiel 11: (Vergleichsbeispiel) Zum Vergleich werden die in den Beispielen 6 bis 10 beschriebenen Emulsionen in konventioneller Arbeitsweise wiederholt, indem die Kuppler und Lichtschutzmittel jeweils in Trikresylphosphat gelöst und in einer Gelatinelösung in üblicher Weise mittels eines Hochdruckhomogenisators fein dispergiert wurden. Die Vergleichsemulsionen werden gleich wie die Spontanemulsionen mit einer Silberbromidemulsion und zusätzlicher Gelatinelösung vermischt und auf einen Polyesterträger vergossen, so dass nach dem Trocknen photographische Schichten mit den gleichen Flächengewichten an Gelatine und Kuppler bzw. Lichtschutzmittel erhalten werden.

Die in üblicher Weise durchgeführten sensitometrischen Prüfungen ergeben, dass die aus den Spontanemulsionen und den jeweiligen Vergleichsemulsionen erhaltenen Schichten vergleichbare Resultate ergeben, wobei die erfindungsgemäss erhaltenen Spontanemulsionen auf wesentlich einfachere und billigere Weise hergestellt werden konnte und ausserdem sehr stabil sind.

Beispiel 12: a) 25 g des Farbstoffes der Formel (740), 120 g des Dispergators der Formel (302) und 40 g des Dispergators der Formel (418) werden bei leicht erhöhter Temperatur zusammengeschmolzen und in 5000 g einer 5%igen Gelatinelösung eingetragen. Unter leichtem Rühren und ohne weitere mechanische Bearbeitung bildete sich spontan eine feindisperse Emulsion. Anstelle des Dispergators der Formel (302) kann auch eine gleiche Menge des Dispergators der Formel (303) verwendet werden.

b) 25 g des Farbstoffs der Formel (740), 120 g des Dispergators der Formel (302) und 27 g des Dispergators der Formel (418) werden wie unter a) angegeben zusammengeschmolzen und dann in eine Gelatinelösung eingetragen. Man erhält ebenfalls eine feindisperse Emulsion.

Beispiel 13: 27 g des Farbstoff der Formel (741), 120 g des Dispergators der Formel (203), 27 g des Dispergators der Formel (418) und 50 g Methylenchlorid werden bei leicht erhöhter Temperatur zusammengeschmolzen und dann mit 5000 g einer 5%igen Gelatinelösung verrührt.

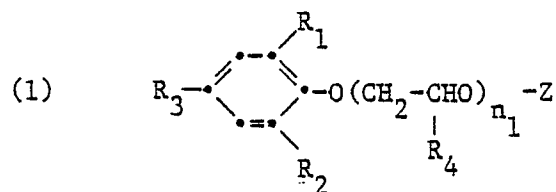
Man erhält ohne weitere mechanische Bearbeitung eine sehr fein disperse Spontanemulsion.

Aus den Emulsionen gemäss den Beispielen 12 und 13 lassen sich durch Vermischen mit Silberhalogenidemulsionen und eventuell weiteren Zusätzen wie z.B. Sensibilisatoren, Weichmachern und/oder Gelatinehärtungsmitteln Giesslösungen herstellen, die in dünnen Schichten auf photographische Träger vergossen und getrocknet werden können. Die so hergestellten photographischen Materialien lassen sich nach dem Silberfarbbleichverfahren zu lichtechten Farbbildern mit guter Farbwiedergabe verarbeiten.

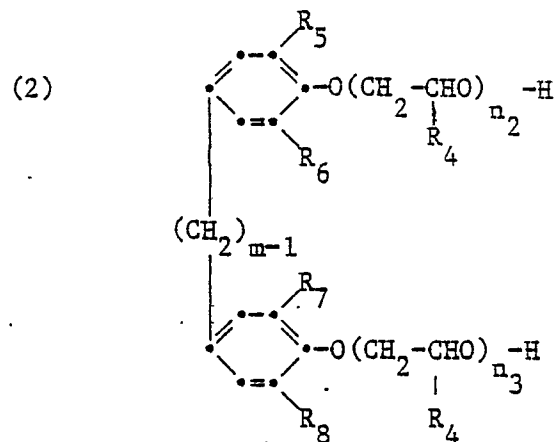
Patentansprüche

1. Verfahren zum Einarbeiten von in Wasser schwerlöslichen bis unlöslichen photographischen Zusatzstoffen in eine ein hydrophiles Kolloid enthaltende fließfähige wässrige Zubereitung zur Herstellung photographischer Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass man die photographischen Zusatzstoffe mit

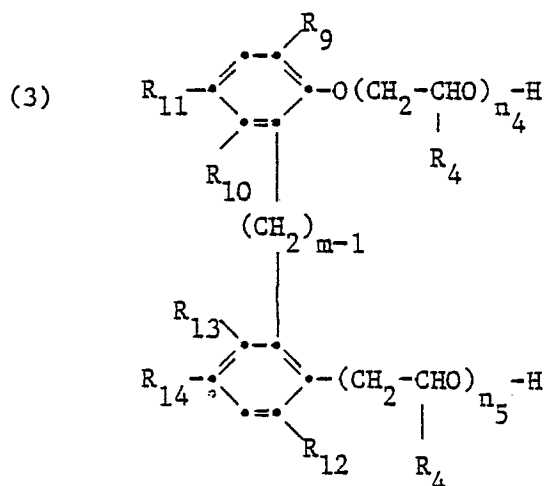
(a) mindestens einem Dispergierhilfsmittel der Formeln



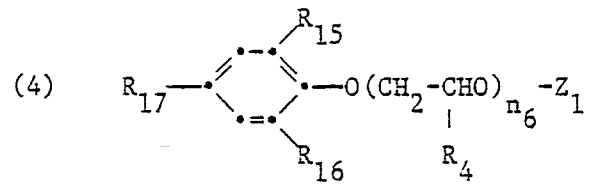
oder



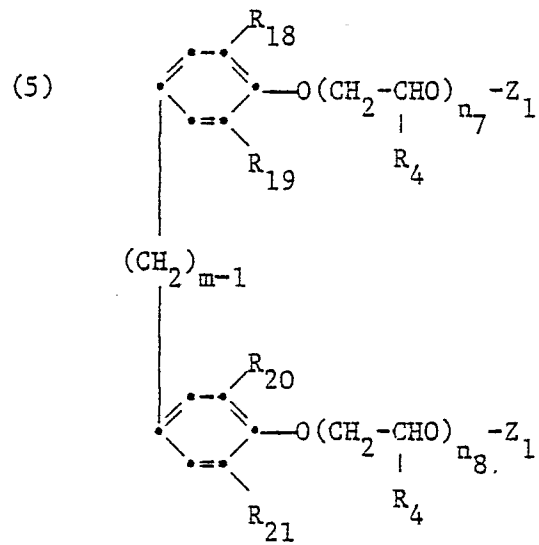
oder



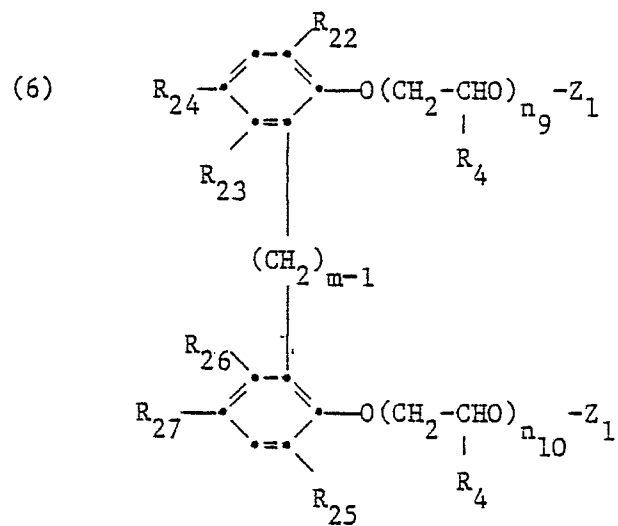
b) mindestens einem Dispergierhilfsmittel der Formeln



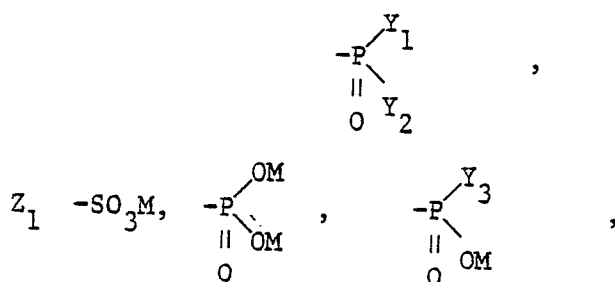
oder



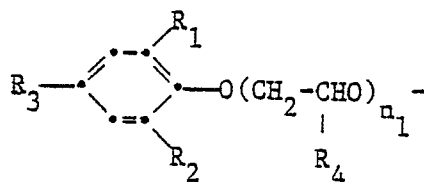
oder



worin R_1 , R_2 und R_3 je Wasserstoff, Chlor, Brom, gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, R_4 Wasserstoff oder Methyl, R_5 bis R_8 je Wasserstoff, Chlor, Brom oder Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, R_9 bis R_{14} und R_{22} bis R_{27} je Wasserstoff, Chlor oder Brom und R_{15} bis R_{21} Wasserstoff, Chlor, Brom oder Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen sind, wobei mindestens einer der Reste R_1, R_2 oder R_3 Alkyl mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, mindestens einer der Reste R_{15} bis R_{17} und je mindestens zwei der Reste R_5 bis R_8 und R_{18} bis R_{21} Alkyl mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen sind, die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R_5 bis R_8 und R_{18} bis R_{21} mindestens je 8 beträgt und in den Formeln (1) bis (6) mindestens 50 % aller Reste R_4 Wasserstoff sind, Z Wasserstoff oder



Y_1 , Y_2 und Y_3 je ein Rest der Formel

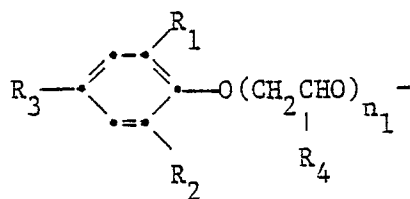


M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder Ammonium, m eine ganze Zahl von 1 bis 5 und n_1 eine ganze Zahl von 4 bis 100 ist, n_2 bis n_5 ganze Zahlen sind, wobei die Summe (n_2+n_3) und (n_4+n_5) je 8 bis 200 beträgt, n_6 eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist und n_7 bis n_{10} ganze Zahlen sind, wobei die Summe (n_7+n_8) und (n_9+n_{10}) je 2 bis 40 beträgt, und gegebenenfalls

(c) einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel vermischt und anschliessend in einer wässrigen Lösung des hydrophilen Kolloids, die gegebenenfalls weitere wasserlösliche oder dispergierte wasserunlösliche Bestandteile enthält, fein verteilt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der photographische Zusatzstoff ein Farbstoff, eine einen Farbstoff liefernde Substanz für das Farbdiffusionstransferverfahren, ein chromogener Farbkuppler, eine DIR-Verbindung, ein Stabilisierungsmittel, ein Antioxidans, ein spektraler Sensibilisator, ein Desensibilisator, ein UV-Absorber, ein Lichtschutzmittel, ein optischer Aufheller, ein Lösungsvermittler, ein Bleichkatalysator für das Silberfarbbleichverfahren, ein Entwickler oder ein Vernetzungsmittel ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Dispergierhilfsmitteln der Formel (1) R_1 , R_2 und R_3 je Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sind, wobei mindestens einer dieser Reste Alkyl mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen ist, und die Summe der Kohlenstoffatome in diesen Resten mindestens 4 beträgt, R_4 Wasserstoff oder Methyl und Z Wasserstoff, oder $-P(O)Y_1Y_1$ ist, worin Y_1 ein Rest der Formel



ist, R_1 , R_2 , R_3 und R_4 die angegebenen Bedeutungen haben und n_1 eine ganze Zahl von 4 bis 100 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Dispergierhilfsmitteln der Formel (2) R_5 bis R_8 je Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen sind, wobei mindestens zwei dieser Reste Alkyl mit mindestens je 3 Kohlenstoffatomen sind und die Summe der Kohlenstoffatome in diesen Resten

mindestens 8 beträgt, und R_4 Wasserstoff oder Methyl und $m \geq 2$ ist, und die Summe (n_2+n_3) 8 bis 200 beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Dispergierhilfsmitteln der Formel (3) R_9 bis R_{14} je Chlor oder Brom sind und R_4 Wasserstoff oder Methyl und $m \geq 2$ ist und die Summe (n_4+n_5) 8 bis 200 beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Dispergierhilfsmitteln der Formel (4) R_{15} bis R_{17} je Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind, wobei mindestens einer dieser Reste Alkyl mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen ist, und die Summe der Kohlenstoffatome in diesen Resten mindestens 4 beträgt, R_4 Wasserstoff oder Methyl, $Z_1 -SO_3M$ und n_6 eine ganze Zahl von 1 bis 50 ist und M die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Dispergiermitteln der Formel (5) R_{18} bis R_{21} je Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wobei mindestens zwei dieser Reste Alkyl mit mindestens je 3 Kohlenstoffatomen sind und die Summe der Kohlenstoffatome in diesen Resten mindestens 8 beträgt, und R_4 Wasserstoff oder Methyl und m gleich 2 ist, die Summe (n_7+n_8) 2 bis 40 beträgt und $Z_1 -SO_3M$ ist, worin M die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Dispergiermitteln der Formel (6) R_{22} bis R_{77} je Chlor oder Brom sind, R_4 Wasserstoff oder Methyl, m gleich 2 und $Z_1 -SO_3M$ ist, die Summe (n_9+n_{10}) 2 bis 40 beträgt und M die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispergierhilfsmittel der Formeln (1) bis (3) und diejenigen der Formeln (4) bis (6) im Gewichtsverhältnis von (1:0,01) bis (1:1) eingesetzt werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis zwischen dem photographischen Zusatzstoff und der Menge der Dispergierhilfsmittel der Formeln (1) bis (3) und (4) bis (6) (1:0,1) bis (1:4) beträgt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel (c) ein mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel mit einem Lösungsparameter von höchstens 13 verwendet.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösungsmittel Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Nonan, Dekan, Tetrahydronaphthalin, Dekahydronaphthalin, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Brombenzol, Dichlorbenzol, Nitrobenzol, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Butanol, Pentanol, Hexanol, Cyclohexanol, Äthylacetat, Propylacetat, Butylacetat, Amylacetat, Äthylpropionat, Cyclohexanon, Methylisobutylketon, Acetonitril, Äthoxyäthanol, Trikresylphosphat oder Dibutylphthalat verwendet.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als wasserlösliches hydrophiles Kolloid Gelatine, Casein, wasserlösliche Derivate der Cellulose und andere hochmolekularer Kohlenhydrate, Alginate, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylmethylether oder Propf-Copolymere der Gelatine mit wasserlöslichen Estern der Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure oder Itaconsäure verwendet.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis zwischen wasserunlöslicher Phase (photo-

graphische Zusatzstoff/Dispergierhilfsmittel, gegebenenfalls Lösungsmittel) und wässriger Kolloidlösung zwischen (1:5) und (1:100) liegt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man die Feinverteilung der wasserunlöslichen (öiligen) Phase in der wässrigen Phase durch einfaches Rühren, Schütteln, mittels eines statischen Mixers oder mittels eines Niederfrequenzmischers vornimmt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man flüchtige Lösungsmittel aus der wasserunlöslichen (öiligen) Phase vor oder nach deren Feinverteilung in der wässrigen Phase durch Eindampfen wiedergewinnt.

17. Die gemäss den Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16 hergestellten fliessfähigen wässrigen Zubereitungen zur Herstellung photographischer Schichten.

18. Wässrige Zubereitungen nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchengrössenverteilung der in ihnen enthaltenen photographischen Zusatzstoffe einer Poisson-Funktion folgt.

19. Die unter Verwendung der Zubereitungen gemäss Anspruch 17 und 18 hergestellten photographischen Schichten.

20. Photographisches Material, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Schichten nach Anspruch 19 enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0019800
Nummer der Anmeldung
EP 80102665.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	Es konnte kein einschlägiges Material ermittelt werden.		G 03 C 1/00 G 03 C 7/00 B 01 F 17/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
			G 03 C B 01 F
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Reserchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
WIEN	17-07-1980		SALTEN