

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 222 252
A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 86114942.5

51

Int. Cl. 4: **G03C 1/02**

22 Anmeldetag: 28.10.86

30 Priorität: 09.11.85 DE 3539845

71

Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.87 Patentblatt 87/21

72

Erfinder: **Hoffmann, Klaus, Dr.**
Mettlacherstrasse 19
D-5090 Leverkusen 1(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

54 **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung fotografischer Silberhalogenidemulsionen.**

57 Silberhalogenidemulsionen werden hergestellt durch Fällung, Überführung der Silberhalogenidemulsion aus dem Fällungsraum in ein gesondertes Kreislaufsystem mit einer Reinigungsvorrichtung zur Entfernung von Dispergiermittel und darin löslichen Verbindungen und Austritt in einen Sammelbehälter.

EP 0 222 252 A2

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung fotografischer Silberhalogenidemulsionen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung fotografischer Silberhalogenidemulsionen.

Zur Bildung von lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen ist es bereits bekannt, entsprechende Silbersalze in einem Bindemittel auszufällen. Insbesondere ist es bekannt, Silberhalogenidemulsionen durch Fällung von Silberhalogenid in einem Bindemittel herzustellen, wobei als Bindemittel vorzugsweise Gelatine verwendet wird. Die Fällung des Silberhalogenids kann dadurch erfolgen, daß zu einer Halogenidlösung in Gelatine eine wäßrige Lösung eines Silbersalzes zugefügt wird. Die Größe der erhaltenen Silberhalogenidkörner wird dabei u.a. durch die Temperatur der Lösung, die Einlaufzeit und den Halogenidüberschuß gesteuert. Umgekehrt ist es auch bekannt, zu einer vorgelegten wäßrigen Lösung eines Silbersalzes die wäßrige Lösung eines Halogenids zuzugeben.

Es ist weiter bekannt, die wäßrigen Lösungen eines Silbersalzes und eines Halogenids gleichzeitig in eine Vorlage nach dem sogenannten Doppelpinlaufverfahren einlaufen zu lassen. Geeignete Verfahren dieser Art sind beispielsweise in der britischen Patentschrift 1 027 146 und in der Veröffentlichung von E. MOISAR und S. WAGNER in "Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie", 67 (1963), Seiten 356 bis 359, beschrieben. Doppelpinlaufverfahren sind weiterhin bekannt aus dem britischen Patent 1 302 405 und US-A-3 801 326, 4 046 576, 3 790 386, 3 897 935, 4 147 551 und 4 171 224.

Zur Herstellung von Silberhalogenidemulsionen sind auch Verfahren bekannt, Emulsionen unterschiedlicher Löslichkeit zu mischen und z.B. in Gegenwart von Silberhalogenidlösungsmitteln eine Umlösung zu erwirken. Eine Voraussetzung für derartige Verfahren ist, daß die bei der Umlösung verwendeten Silberhalogenidkristalle unterschiedliche Löslichkeit aufweisen. Derartige Verfahren sind beispielsweise bekannt aus den US-Patentschriften 2 146 938, 3 206 313, 3 317 322 und der deutschen Auslegeschrift 1 207 791.

Um nach dem Beguß das Auskristallisieren von Salzen in den Emulsionsschichten eines Aufzeichnungsmaterials und andere fotografische oder mechanische Nachteile zu vermeiden, müssen die bei der Herstellung entstandenen löslichen Salze und andere lösliche Verbindungen entfernt werden. Hierzu wird allgemein das sogenannte Flockverfahren angewandt, bei dem die Silberhalogenidemulsion ausgeflockt wird und danach gewaschen und gegebenenfalls konzentriert werden kann. Verwiesen wird hierzu auf Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band XVIII, 1979,

Seiten 423 ff. Aus der DE-OS 2 436 461 ist bereits ein Verfahren zur Entsalzung und gegebenenfalls Konzentrierung von Silberhalogenidemulsionen bekannt, bei dem man die fotografischen Emulsionen unter Anwendung einer Druckdifferenz durch Kapillarmembranen filtriert. Die Verwendung der Ultrafiltration bei der Herstellung fotografischer Silberhalogenidemulsionen ist weiterhin bekannt aus der Research Disclosure Nr. 10 208 (1972), Research Disclosure Nr. 13 122 (1975) und 16 351 (1977).

Aus der US-A-4 334 012 und der US-A-4 336 328 ist bereits bekannt, die Ultrafiltration während des Kornwachstums einer Silberhalogenidemulsion einzusetzen.

Die letztgenannten Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß es -insbesondere beim Arbeiten mit kleinen Peptisator-Konzentrationen -beim Einschalten der Ultrafiltrationsvorrichtung schon vor Ende der Fällungskristallisation zu Ablagerungen von vorübergehend existierenden großen Teilchen kommen kann. Solche Teilchen können zu Verstopfungen von Schutzfiltern vor der Ultrafiltrationseinrichtung oder von Strömungskanälen in der Ultrafiltrationseinrichtung führen.

Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, die Ultrafiltrationseinrichtung erst nach Abschluß der Fällungskristallisation oder jedenfalls nach Beendigung der zu Ablagerungen führenden Phase der Fällung einzuschalten.

Andererseits lassen sich die Vorzüge der Ultrafiltration nur dann voll nutzen, wenn die Vorrichtung hierzu in Fließverbindung mit dem Fällungsraum und mit dem Sammelbehälter eingesetzt werden kann. So läßt sich die Emulsion nach Abschluß des Fällungsstadiums vor ihrer weiteren Bearbeitung - (wie Reifen, Erstarren oder Vorlegen als Impfkristall oder als Partner für eine Umlösung) in wirtschaftlicher Weise reinigen und konzentrieren, ohne daß unwirtschaftliche Pausen für den Transport und/oder die Zwischenlagerung der Emulsion entstehen.

Hierbei tritt aber eine weitere Schwierigkeit auf: Der für eine optimale Überströmung der Membranen der Ultrafiltrationsvorrichtung erforderliche Volumen-(oder Massen-)Strom ist i.a. größer als die aus anderen verfahrenstechnischen Gründen vorgegebenen oberen Grenzwerte für diesen Strom. So ist die Größe des Emulsionsstromes, welcher durch den Fällungsraum geht, begrenzt durch die Verweilzeiten in diesem Raum, die eingehalten werden müssen, um eine gleichmäßige Korngröße zu erzielen. Die Querschnitte der für diesen Strom durch den Fällungsraum dimensionierten Rohre und Ventile sind oft zu klein für den von der Ultrafiltrationsvorrichtung geforderten

Strom. Unter Volumenstrom wird hierbei das durch jeden Querschnitt einer Rohrleitung strömende Volumen der Flüssigkeit pro Zeiteinheit verstanden, gemessen z.B. in l/min. Der Massenstrom ist entsprechend die Masse pro Zeiteinheit, z.B. gemessen in kg/min. Unter der Verweilzeit wird das Volumen des Fällungsraumes geteilt durch den Volumenstrom durch diesen Raum verstanden.

Zu kleine Volumenströme im Kreislauf, der die Ultrafiltrationsvorrichtung enthält, führen aber zu Schwierigkeiten, weil a) die Permeatleistung zu klein wird und so die abgezogene Menge an Dispergiertmittel pro Zeit nicht ausreicht, um in vernünftigen Zeiten zu reinigen und/oder zu konzentrieren; b) die Strömungskanäle durch Ablagerungen ganz oder teilweise blockiert werden können. Unter Permeatleistung wird hierbei der Volumenstrom an Permeat, bezogen auf die Einheit der Filterfläche verstanden, gemessen z.B. in l/(m²min).

Andererseits kann es in einer bestimmten Phase einer Fällung, der sogenannten Keimbildungsphase, erforderlich sein, die gebildete Ausfällung auf kurzem Weg zu dem Fällungsraum zurückzuführen, um sie vor einer Vermischung mit der Gesamtmenge der Peptisatorlösung oder Emulsion im Sammelbehälter bis zu einer stabilen Korngröße wachsen zu lassen.

Diese Problematik ist aus der DE-OS 25 55 364 bekannt. In dieser OS ist hierfür eine Lösung beschrieben worden für den Fall, daß der Fällungsraum ("Mischkammer") in einem Sammelbehälter ("Reaktionsgefäß") vertikal angeordnet und mit 2 unabhängigen Rührereinrichtungen versehen ist. Diese Lösung hat jedoch den Nachteil, daß die Rückführung der Ausfällung durch die wäßrige Peptisatorlösung des Sammelbehälters unvollständig und schwer zu kontrollieren ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen durch

a) Reaktion wenigstens eines löslichen Silbersalzes mit wenigstens einem löslichen Halogenid in einem diese lösenden Dispergiertmittel und/oder

b) Zusammengeben unterschiedlich löslicher Silberhalogenidemulsionen in einem Dispergiertmittel unter wenigstens teilweise lösenden Bedingungen in einem Reaktionsraum 1

und wenigstens teilweise Entfernung von Dispergiertmittel und gegebenenfalls darin gelösten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß

1) die den Reaktionsraum (1) verlassende Silberhalogenidemulsion kontinuierlich vor Abschluß der unter a) angegebenen Reaktion und/oder dem unter b) angegebenen Zusammengeben aus dem Reaktionsraum (1) in ein gesonder-

tes Kreislaufsystem KS-1 mit einer Reinigungsvorrichtung zur Entfernung von Dispergiertmittel und darin löslichen Verbindungen geführt wird, und

2) nach wenigstens einmaligem Durchlauf durch die Reinigungsvorrichtung 2 aus dem Kreislaufsystem KS-1 austritt in

3) einen Sammelbehälter 3.

Unter "gesondertem Kreislaufsystem" wird ein System von Rohrleitungen, Absperrorganen, Pumpen usw. in Fließverbindung mit dem Reaktionsraum zur teilweisen Rückführung der Emulsion vom Ausgang der Reinigungsvorrichtung auf deren Eingang unter Umgehung des Reaktionsraumes oder unter Umgehung des Sammelbehälters verstanden.

Es können die üblichen Dispergiertmittel verwendet werden. Ein besonders bevorzugtes Dispergiertmittel ist Wasser, bzw. eine im wesentlichen aus Wasser bestehende Lösung.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die lichtempfindliche Silberhalogenidemulsion hergestellt durch Reaktion eines löslichen Silbersalzes, insbesondere Silbernitrat, mit wenigstens einem löslichen Halogenid, insbesondere einem wasserlöslichen Halogenid in wäßriger Lösung.

Vorzugsweise ist der Massen- oder Volumenstrom der im Kreislaufsystem KS-1 umlaufenden Silberhalogenidemulsion größer, vorzugsweise mindestens um den Faktor 1,2, als bei Eintritt in den Sammelbehälter 3.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion zwischen den Silbersalzen und Halogeniden in einem vom Sammelbehälter gesonderten Fällungsraum durchgeführt.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Silberhalogenidemulsion aus dem Sammelbehälter 3 wenigstens teilweise in das Kreislaufsystem KS-1 zurückgeführt.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird zeitweilig während der Fällung die im Fällungsraum 1 gefällte Emulsion unter Umgehung des Kreislaufsystems KS-1 in den Sammelbehälter 3 geführt. Hierbei kann die Reinigungsvorrichtung zeitweilig entleert und gespült werden.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird die Silberhalogenidemulsion nach dem Durchlauf durch die Reinigungsvorrichtung 2 teilweise vor und teilweise hinter den Fällungsraum 1 zurückgeführt. Dabei kann wenigstens zeitweise der Zulauf in den Sammelbehälter 3 unterbrochen sein.

Geeignete Reinigungsvorrichtungen sind solche, mit denen in einem Durchlaufverfahren Dispergiertmittel und in diesem gelöste Moleküle aus der Emulsion abgezogen werden können.

Dabei handelt es sich beispielsweise um eine Kombination von Dialyse oder Elektrodialyse zur Entfernung von Salzen und einer Osmose oder Umkehrosmose zur Entfernung von Wasser. Solche Permeationsverfahren durch Membranen aufgrund von Konzentrations- oder Druckdifferenzen über die Membran sind beispielsweise in dem Buch von R. Rautenbach und R. Albrecht: Membrantrennverfahren, Otto Salle Verlag Frankfurt und Verlag Sauerländer Aarau 1981, beschrieben worden. Da Silberhalogenidteilchen und Gelatinemoleküle, welche zurückgehalten werden sollen, groß sind im Vergleich zu Wasser- oder Salzmolekülen oder -ionen, welche entfernt werden sollen, können auch Mikrofiltrationsverfahren mit Mikro-Porenfiltern eingesetzt werden.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Reinigungsvorrichtung um eine Ultrafiltrationseinrichtung. Die Ultrafiltrationsvorrichtung enthält vorzugsweise Membranen aus inerten, nichtionischen Polymeren. Diese sind geeignet, lösliche Salze aus fotografischen Emulsionen zu entfernen und gegebenenfalls auch diese Emulsionen durch eine Reduktion des Volumens zu konzentrieren, indem Dispergiermittel entzogen wird.

Die Wirkungsweise bevorzugter Membranen ist in der britischen Patentschrift 1 307 331 beschrieben. Es handelt sich hierbei um substituierte Olefine oder aromatische Polymere, die anisotrope, semipermeable Membranen darstellen und mechanisch, thermisch und chemisch sehr beständig und fotografisch inaktiv sind. Geeignete Membrane können z.B. aus Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylformiat oder Polyvinylethern, wie z.B. Polyvinylmethyl- oder -ethylethern, ferner aus Polyamiden, Polyimiden, Polyvinylidenchlorid, aromatischen Polymeren, wie aromatischen Polyestern, oder Polytetrafluorethylen hergestellt sein.

Bevorzugt sind beispielsweise Membranen aus Polyamiden, Polyvinylchlorid und Polytetrafluorethylen.

Auch Membranen aus regenerierter Cellulose oder Celluloseestern, wie Celluloseacetat oder gemischten Celluloseester sind für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt einsetzbar.

Die Membranen haben vorzugsweise eine Durchlässigkeit für Moleküle mit relativen Molekülmassen bis etwa 300 000, insbesondere bis etwa 50 000. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zu reinigenden Gelatine-Silberhalogenid-Emulsionen können bezüglich Konzentration an Silberhalogenid, Gelatinegehalt, Salzgehalt und pH-Wert in weiten Grenzen variieren. Im allgemeinen beträgt der Gehalt an löslichen Salzen 0,1 bis 3 Mol pro Liter Emulsion, je nach Hestellungsbedingungen. Der Gehalt an Silberhalogenid kann 0,1 bis

3 Mol, vorzugsweise 0,1 bis 1 Mol pro 1 Emulsion betragen. Die Gelatinekonzentration kann von 0,01 % bis auf 12 %, vorzugsweise bis auf 8 % erhöht werden, wobei Temperaturen zwischen 20°C und 75°C, vorzugsweise 30 bis 50°C, eingehalten werden.

Die Druckdifferenz an der Membran liegt vorzugsweise zwischen 0,3 und 4 bar.

Weiterhin wurde eine geeignete Vorrichtung zur Herstellung fotografischer Silberhalogenidemulsionen gefunden, welche

1) einen Reaktionsraum 1,

2) einen Sammelbehälter 3 zum Auffangen der Silberhalogenid-Emulsion und

3) eine Vorrichtung 2 zum Entfernen löslicher Verbindungen und Dispergiermittel aufweist.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß

a) die Reinigungsvorrichtung 2 in einem gesonderten Kreislauflsystem KS-1 vorliegt,

b) der Reaktionsraum 1 und der Sammelbehälter 3 nicht Teil des Kreislauflsystem KS-1 sind aber

c) mit Zuleitungsrohren an das Kreislauflsystem KS-1 angeschlossen sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Reinigungsvorrichtung 2 um eine Ultrafiltrationsvorrichtung.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung wird nachstehend unter Bezugnahme auf die Abbildungen erläutert:

Fig. 1 zeigt schematisch eine erfindungsgemäße Vorrichtung mit einem Reaktionsraum 1, einer Reinigungsvorrichtung 2 und einem Sammelbehälter 3, wobei die Reinigungsvorrichtung 2 in einem Kreislauflsystem KS-1 liegt, welches neben der Reinigungsvorrichtung die Dreiweg-Hähne 17 und 18, eine Pumpe 6 und ein Vorfilter 4 umfaßt.

Fig. 2 zeigt eine andere erfindungsgemäße Vorrichtung, bei der zusätzlich zu der in Figur 1 dargestellten Vorrichtung ein Vorratsgefäß 14 vorhanden ist, welches beispielsweise mit einer wäßrigen Gelatinelösung gefüllt werden kann und bei der mittels des Mehrwegehahnes 12 die Reinigungsvorrichtung 2 in der einen oder anderen Richtung durchströmt werden kann. Weiterhin sind in Figur 2 gesonderte Ab- bzw. Zulaufventile 19 und 20 und das Absperrorgan 21 angeordnet, mit denen die Reinigungsvorrichtung 2 mit anderen Medien zur Reinigung durchspült und entlüftet werden kann.

Fig. 3 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung, bei der ein Teil der Silberhalogenidemulsion nach Austritt aus dem Kreislauflsystem KS-1 hinter und ein anderer Teil vor dem Reaktionsraum 1 zurückgeführt wird.

Im folgenden wird Figur 1 näher erläutert. Die Vorrichtung umfaßt einen Zulauf 7 für die Zuführung wasserlöslicher Silbersalze und eine Zuführung 8 für die Zuführung wasserlöslicher Halogenide in den Reaktionsraum 1. Aus diesem wird die Emulsion mit dem gefällten Silberhalogenid mittels der Pumpe 5 nach Durchtritt durch den Hahn 18 in das Kreislaufsystem KS-1 gefördert, welches eine zusätzliche Pumpe 6 aufweist, mit der die Durchlaufgeschwindigkeit erhöht werden kann. Die Silberhalogenidemulsion tritt nach Durchlauf des Vorfilters 4 in die Reinigungsvorrichtung 2- (vorzugsweise eine Ultrafiltrationsvorrichtung) ein und wird am Hahn 17 zum Teil über den Zulauf 10 in den Sammelbehälter geführt und zum anderen Teil zurückgeführt in das Kreislaufsystem KS-1. Das Kreislaufsystem KS-1 umfaßt hierbei die Dreiweg-Hähne 17 und 18 die Pumpe 6, das Vorfilter 4 und die Reinigungsvorrichtung 2. Im Sammelbehälter 3 ist eine Rührvorrichtung 9 vorgesehen, aus dem Sammelbehälter kann die Emulsion wieder in den Reaktionsraum 1 zurückgeführt werden.

Eine Vorrichtung gemäß Figur 1 kann aber auch verwendet werden zur Herstellung von Silberhalogenidemulsionen durch Zusammengeben unterschiedlich löslicher Silberhalogenidemulsionen. Hierzu können die unterschiedlich löslichen Silberhalogenidemulsionen durch die Zuführungen 7 und 8 in den Reaktionsraum gegeben werden. Es ist auch möglich, wenigstens eine dieser Silberhalogenidemulsionen im Reaktionsraum 1 vorzulegen.

Zusätzlich zu der in Figur 1 dargestellten Vorrichtung umfaßt die in Figur 2 dargestellte Vorrichtung folgende Merkmale:

Aus einem Vorratsgefäß 14 kann zusätzlich mittels des Zulaufs 11 ein Reaktionspartner oder das Dispergiermedium in den Sammelbehälter 3 eingeführt werden. Weiterhin ist es möglich, den Inhalt des Vorratsgefäßes 14 über den Mehrwegehahn 13 in die Vorrichtung zu führen. Die Reinigungsvorrichtung 2 liegt hierbei in einem gesonderten Kreislauf KS-1 welcher den Mehrwegehahn 13, die Pumpe 6, den Mehrwegehahn 12, das Vorfilter 4, die Reinigungsvorrichtung 2 und den Hahn 17 aufweist. Der Mehrwegehahn 12 kann so gestellt werden, daß zuerst das Vorfilter 4 und dann die Reinigungsvorrichtung 2 oder zuerst die Reinigungsvorrichtung 2 und dann das Vorfilter 4 durchlaufen werden. Mittels des Mehrwegehahnes 13 kann das im Fällungsraum 1 gefällte Silberhalogenid in das Kreislaufsystem KS-1 geführt werden, es ist aber auch möglich, das gefällte Silberhalogenid unter Umgehung des Kreislaufsystems KS1 direkt über den Zulauf 10 in den Sammelbehälter 3 zu geben, wobei das Absperrorgan 21 geschlossen

wird; bei einer derartigen Regelung ist es möglich, die Reinigungsvorrichtung 2 ohne Unterbrechung der Fällung über die Ventile 19 und 20 zu reinigen.

Fig. 3

Die in Figur 3 angegebene Vorrichtung entspricht weitgehend der Vorrichtung aus Figur 1, sie enthält zusätzlich die Drosselventile 15, 16, 23 und 24 und bietet die Möglichkeit, mittels des Verbindungsstückes 22 einen den Füllungsraum 1 einschließenden Kreislauf unter Ausschluß des Sammelbehälters 3 zu schaffen.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung einer Reinigungsvorrichtung, insbesondere einer Ultrafiltrationsvorrichtung, in einem gesonderten Kreislaufsystem KS-1 ist es möglich, während der Fällung, in Fällungspausen und nach der Fällung wasserlösliche Verbindungen, insbesondere wasserlösliche Salze zu entfernen und die Silberhalogenidemulsion durch Entzug von Wasser zu konzentrieren.

Die Fällung wird in einer bevorzugten Ausführungsform in Gegenwart eines Schutzkolloids bzw. Bindemittels durchgeführt. Hierfür sind die üblichen Mittel geeignet, z.B. Proteine, insbesondere Gelatine, Alginsäure oder deren Derivate wie Ester, Amide oder Salze, Cellulose-Derivate wie Carboxymethylcellulose und Cellulosesulfate, Stärke oder deren Derivate oder hydrophile synthetische Bindemittel wie Polyvinylalkohol, teilweise verseiftes Polyvinylacetat und Polyvinylpyrrolidon. Die Bindemittel können im Gemisch mit den hydrophilen Bindemitteln auch andere synthetische Bindemittel in gelöster oder dispergierter Form enthalten, wie Homo- oder Copolymerisate von Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Derivaten wie Estern, Amiden oder Nitrilen, ferner Vinylpolymerisate wie Vinylester oder Vinylether. Verwiesen wird hierzu beispielsweise auf Research Disclosure Nr. 22 534, 1983, Seite 23. Es ist aber auch möglich, die Silberhalogenidemulsionen in Abwesenheit von Peptisationsmitteln zu fällen. Bei der Fällung in Anwesenheit von Gelatine wird am Ende der Fällung bevorzugt ein Gelatine/Silberverhältnis von 0,01 bis 1 eingehalten.

Bei den lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen können als Halogenid Chlorid, Bromid und Iodid bzw. Mischungen davon verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich um überwiegend kompakte Kristalle, die z.B. kubisch oder oktaedrisch sind oder Übergangsformen aufweisen. Sie lassen sich dadurch kennzeichnen, daß sie am Ende der Fällung im wesentlichen eine Dicke von mehr als

0,2 μm aufweisen. Das durchschnittliche Verhältnis von Durchmesser zu Dicke ist bevorzugt kleiner als 8:1, wobei gilt, daß der Durchmesser eines Kornes definiert ist als der Durchmesser eines Kreises mit einem Kreisinhalt entsprechend der projizierten Fläche des Kornes. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können alle oder einzelne Emulsionen aber auch im wesentlichen tafelförmige Silberhalogenidkristalle aufweisen, bei denen das Verhältnis von Durchmesser zu Dicke größer als 8:1 ist.

Die Emulsionen können chemisch sensibilisiert sein. Zur chemischen Sensibilisierung der Silberhalogenidkörner sind die üblichen Sensibilisierungsmittel geeignet. Besonders bevorzugt sind -schwefelhaltige Verbindungen, beispielsweise Allylisothiocyanat, Allylthioharnstoff und Thiosulfate. Geeignet als chemische Sensibilisatoren sind auch Edelmetalle bzw. Edelmetallverbindungen wie Gold, Platin, Palladium, Iridium, Ruthenium oder Rhodium. Diese Methode der chemischen Sensibilisierung ist in dem Artikel von R. Koslowsky, Z.Wiss.Phot. 46, 65-72 (1951), beschrieben. Es ist ferner möglich, die Emulsionen mit Polyalkylenoxid-Derivaten zu sensibilisieren. Verwiesen wird weiter auf die Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt III.

Die Emulsionen können in an sich bekannter Weise optisch sensibilisiert werden, z.B. mit den üblichen Polymethinfarbstoffen, wie Neutrocyaninen, basischen oder sauren Carbocyaninen, Rhodacyaninen, Hemicyaninen, Styrylfarbstoffen, Oxonolen und ähnlichen. Derartige Sensibilisatoren sind von F.M. Hamer in "The Cyanine Dyes and related Compounds", (1964), beschrieben. Verwiesen sei diesbezüglich insbesondere auf Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 18, Seiten 431 ff und auf die Research Disclosure Nr. 17 643, Abschnitt IV.

Es können die üblichen Antischleiermittel und Stabilisatoren verwendet werden. Als Stabilisatoren sind besonders geeignet Azaindene, vorzugsweise Tetra- oder Pentaazaindene, insbesondere solche, die mit Hydroxyl- oder Aminogruppen substituiert sind. Derartige Verbindungen sind z.B. in dem Artikel von Birr, Z.Wiss.Phot. 47, 1952), S. 2-58, beschrieben. Weitere geeignete Stabilisatoren und Antischleiermittel sind in der Research Disclosure Nr. 17 643 in Abschnitt IV angegeben.

Die Emulsionen können in der üblichen Weise gehärtet sein, beispielsweise mit Härtern des Epoxidtyps, des heterocyclischen Ethylenimins und des Acryloyltyps. Weiterhin ist es auch möglich, gemäß dem Verfahren der deutschen Offenlegungsschrift 2 218 009 zu härten, um farbfotografische Materialien zu erzielen, die für eine Hochtemperaturverarbeitung geeignet sind. Es ist ferner möglich, mit Härtern der Diazin-, Triazin-

oder 1,2-Dihydrochinolin-Reihe zu härten oder mit Härtern vom Vinylsulfon-Typ. Weitere geeignete Härtungsmittel sind aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 439 551, 2 225 230, 2 317 672 und aus der Research Disclosure 17 643, Abschnitt XI bekannt.

Weitere geeignete Zusätze werden in der Research Disclosure 17 643 und in "Product Licensing Index" von Dezember 1971, Seiten 107-110, angegeben.

Es ist möglich, Lösungsmittel, chemische Sensibilisatoren und spektrale Sensibilisatoren bereits zur Fällung zuzugeben.

Grundsätzlich können erfindungsgemäß Silberhalogenidemulsionen praktisch jeden Typs ausgefällt werden. Insbesondere können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl homodisperse als auch heterodisperse Silberhalogenidemulsionen hergestellt werden.

Unter homodispersen Emulsionen versteht man dabei solche mit enger Korngrößenverteilung; vorzugsweise haben dabei wenigstens 95 % der Silberhalogenidkörner einen Durchmesser, der nicht mehr als 40 %, oder vorzugsweise nicht mehr als 30 %, vom mittleren Korndurchmesser abweicht. Die Silberhalogenidkörner können eine beliebige der bekannten Formen, z.B. kubisch, oktaedrisch oder auch eine tetradekaedrische Mischform aufweisen.

Unter heterodispersen Emulsionen sind insbesondere solche zu verstehen, bei denen mindestens 10 %, vorzugsweise aber mindestens 20 %, der Silberhalogenidkörner einen Durchmesser haben, der zumindest um 40 % vom mittleren Korndurchmesser abweicht.

Der Absolutwert der mittleren Korngröße der erfindungsgemäß hergestellten Metallsalze, insbesondere der erfindungsgemäß hergestellten Silberhalogenidemulsionen, kann innerhalb weiter Grenzen schwanken. Beispielsweise können sowohl feinkörnige Silberhalogenidemulsionen mit einem mittleren Durchmesser von unter 0,5 μm , vorzugsweise unter 0,3 μm , als auch grobkörnige mit mittleren Korndurchmessern zwischen 0,5 und 4 μm hergestellt werden.

Erfindungsgemäß können grundsätzlich Emulsionen für die verschiedensten fotografischen Materialien hergestellt werden wie z.B. negativarbeitende Emulsionen mit hoher Oberflächenempfindlichkeit, negativarbeitende Emulsionen mit hoher Innenempfindlichkeit, direktpositivarbeitende Emulsionen, die oberflächlich verschleiert oder oberflächlich unverschleiert sein können, print-out-Emulsionen, Umkehrmulsionen, Emulsionen für Schwarz/Weiß- und für Colormate-

rialien, Emulsionen mit definierter Kornverteilung und Halogenidtopografie, insbesondere mit definiertem Halogenid-, insbesondere Iodidgradienten.

Beispiel 1:

Eine monodisperse AgBr-Emulsion von vorwiegend kubischer Kristalltracht wird unter Verwendung der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung in 2 Schritten (Impfkristallfällung und Auffällung) wie folgt hergestellt:

Reinigungsvorrichtung 2 ist ein Ultrafiltrationsmodul mit Membranen aus Polysulfon einer Trenngrenze von 50 000 und einer Filterfläche von 1,4m². Als Vorfilter 4 dient ein Edelstahlsieb. 5 und 6 sind Zentrifugalpumpen. Die Pumpe 5 hat eine Förderleistung von 40 l/min, Pumpe 6 eine solche von 100 l/min.

1.1: Impfkristallfällung:

Im Sammelbehälter werden vorgelegt: Eine Lösung (1) bestehend aus 9 l Wasser und 260 g einer inerten Knochengelatine. Als Partner für die Fällungskristallisation dienen: Eine Lösung (2) aus 3670 g Silbernitrat und 6 l Wasser und eine Lösung (3) aus 2570 g Kaliumbromid und 6,1 l Wasser. Lösungen (2) und (3) werden über die Leitungen 7 und 8 in den Reaktionsraum 1 dosiert, und zwar zu Beginn mit einem Volumenstrom von 120 ml/min. Nach 5 min wird der Einlauf-Volumenstrom auf ca. 60 ml/min reduziert. Mit Hilfe der Pumpe 5 wird, während die Einläufe 7 und 8 geöffnet sind, durch den Kreislauf 3/1/5/18/17/10 ein Volumenstrom von ca. 40 l/min aufrecht erhalten. Die nicht benutzten Teile des gesonderten Kreislaufs sind in dieser Zeit mit Wasser gefüllt.

Der pAg-Wert im Sammelbehälter wird während der Fällung durch Feinregelung des Einlaufes 8 auf dem Wert 6,9 gehalten. Die Temperatur im Sammelbehälter wird bei 50°C gehalten.

Nach vollständigem Einlaufen der Lösung (2) werden die Einläufe 7 und 8 geschlossen und der gesonderte Kreislauf dadurch in Betrieb genommen, daß die Pumpe 6 eingeschaltet und die Absperrorgane 17 und 18 so umgeschaltet werden, daß die Emulsion mit dem für die Ultrafiltration optimalen Volumenstrom von 90 l/min durch die Reinigungsvorrichtung 2 strömt, und zwar bei gleichbleibend niedrigem Strom (40 l/min) durch den Sammelbehälter 3. Man erreicht so einen Permeatfluß von anfänglich 1 l/min. Durch Abziehen von 15 l Permeat wird die Emulsion aufkonzentriert und anschließend bei konstantem Volumen diafiltriert, indem das abfließende Permeat durch vollentsalztes Wasser ersetzt wird. 20 l von diesem

Wasser werden zum Entsalzen benötigt. Während dieser Reinigungsphase sind nur noch ca. 3 l im Sammelbehälter. Trotzdem entsteht in dem offenen Behälter kein Schaum. Nach Ende des Waschprozesses werden die Kreisläufe entleert und die Emulsion im Sammelbehälter zusammengeführt.

Man hat eine Emulsion mit einer mittleren Korngröße von 0,17 µm; einer Silberbromidkonzentration von 406 g AgBr pro kg Emulsion und einem Gelatine zu Silberbromid-Massenverhältnis von 0,06.

1.2: Auffällung:

90 % der unter 1.1 hergestellten und entsalzten Emulsion werden der Anlage entnommen. Die im Sammelbehälter 3 verbleibenden 10 % vermischt man mit einer Lösung aus 6 l Wasser und 210 g inerte Gelatine. Die Fällungspartner sind nun eine Lösung (4) aus 4900 g Silbernitrat in 8,0 l Wasser und eine Lösung (5) aus 3500 g Kaliumbromid in 8,1 l Wasser.

Diese Lösungen werden über die Leitungen 7 und 8 in den Reaktionsraum 1 geführt mit einem konstanten Einlaufvolumenstrom von 100 ml/min, wobei die Emulsion wie bei 1.1 umgepumpt wird.

Die Temperatur im Sammelbehälter wird auf 60°C, der pAg-Wert auf 6,7 gehalten. Das anschließende Reinigen und Konzentrieren wird wie bei der Impfkristallfällung durchgeführt.

Man erhält eine Emulsion mit einer mittleren Korngröße von 0,48 µm, einer AgBr-Konzentration von 393 g/kg und einem Gelatine/AgBr-Massenverhältnis von 0,04.

Beispiel 2:

Im Sammelbehälter 3 werden nun vorgelegt: Eine Mischung (6) bestehend aus 4 l Wasser, 218 g einer inerten Gelatine und 1,88 kg der Emulsion nach Beispiel 1.2 als Impfkristallfällung.

Als Fällungspartner werden eingesetzt: eine Lösung (7) aus 5000 g Silbernitrat und 8,1 l Wasser und eine Lösung (8) aus 3500 g Kaliumbromid und 8,2 l Wasser. Der Einlaufvolumenstrom ist nunmehr 50 ml/min, der Emulsionsstrom durch den Reaktionsraum wie in Beispiel 1. Die Temperatur im Sammelbehälter wird auf 70°C, der pAg-Wert auf 6,5 gehalten.

Nach 70 min Einlaufzeit wird der gesonderte Kreislauf KS-1 zugeschaltet, welcher bis dahin mit Wasser gefüllt war. Während in diesem Reinigungskreislauf ein Volumenstrom von 100 l/min erzeugt wird, wird der Volumenstrom durch den Sammelbehälter 3 konstant bei 40 l/min gehalten

bis zum Ende der Einläufe 7 und 8 nach insgesamt 160 min Einlaufzeit. Der Transport der Emulsion durch den Reaktionsraum 1 führt gleichzeitig zu ihrer Einspeisung in die Reinigungsvorrichtung 2.

Durch das Zuschalten der Ultrafiltrationsvorrichtung werden der Emulsion pro Minute 100 ml Permeat entzogen, d.h. der Volumenstrom des Permeats wird durch ein (nicht gezeigtes) Drosselventil auf diesen Wert beschränkt.

Nach Ende der Einläufe wird die Emulsion bei einem Permeatstrom von 600 ml/min bei gleichzeitiger Zugabe von vollentsalztem Wasser bei konstantem Volumen mit einem Durchsatz von 25 l gereinigt.

Man erhält eine Emulsion mit der mittleren Korngröße von 1 µm, einer Silberbromidkonzentration von 346 g pro kg Emulsion und einem Gelatine/Silberbromide-Massenverhältnis von 0,04.

Die so in einem Arbeitsgang hergestellte Emulsion bedarf zu ihrer weiteren Verarbeitung keiner zusätzlichen Entsalzung mehr.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen durch

a) Reaktion wenigstens eines löslichen Silbersalzes mit wenigstens einem löslichen Halogenid in einem diese lösenden Dispergiemittel und/oder

b) Zusammengeben unterschiedlich löslicher Silberhalogenidemulsionen in einem Dispergiemittel unter wenigstens teilweise lösenden Bedingungen in einem Reaktionsraum

und wenigstens teilweise Entfernung von Dispergiemittel und darin gelösten Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß

1) die den Reaktionsraum (1) verlassende Silberhalogenidemulsion kontinuierlich vor Abschluß der unter a) angegebenen Reaktion und/oder dem unter b) angegebenen Zusammengeben aus dem Reaktionsraum (1) in ein gesondertes Kreislaufsystem KS-1 mit einer Reinigungsvorrichtung zur Entfernung von Dispergiemittel und darin löslichen Verbindungen geführt wird,

2) die Silberhalogenidemulsion nach wenigstens einmaligem Durchlauf durch die Reinigungsvorrichtung 2 aus dem Kreislaufsystem KS-1 austritt in

3) einen Sammelbehälter (3).

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Massenstrom oder Volumenstrom der im Kreislaufsystem KS-1 umlaufenden Silberhalogenidemulsion größer ist als bei Eintritt in den Sammelbehälter.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Massenstrom oder Volumenstrom im Kreislaufsystem KS-1 mindestens um den Faktor 1,2 größer ist als bei Eintritt in den Sammelbehälter.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispergiemittel Wasser oder eine im wesentlichen Wasser enthaltende Lösung ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion zwischen den löslichen Silbersalzen und den löslichen Halogeniden in einem vom Sammelbehälter (3) gesonderten Füllungsraum (1) durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Silberhalogenidemulsion aus dem Sammelbehälter (3) wenigstens teilweise in das Kreislaufsystem KS-1 zurückgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion nach dem Durchlauf durch die Reinigungsvorrichtung (2) teilweise vor und teilweise hinter den Reaktionsraum (1) zurückgeführt wird.

8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Reinigungsvorrichtung (2) eine Ultrafiltrationsvorrichtung verwendet wird.

9. Vorrichtung zur Herstellung von lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen durch Fällung von Silberhalogeniden, wobei die Vorrichtung einen Reaktionsraum (1), einen Sammelbehälter (3) zum Auffangen der Silberhalogenidemulsion und eine Reinigungsvorrichtung (2) zum Entfernen wasserlöslicher Verbindungen und Wasser aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß

1) die Reinigungsvorrichtung (2) in einem gesonderten Kreislaufsystem KS-1 vorliegt,

2) der Füllungsraum (1) und der Sammelbehälter (3) nicht Teil des Kreislaufsystems KS-1 sind aber

3) mit Zuleitungsrohren an das Kreislaufsystem KS-1 angeschlossen sind.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsvorrichtung (2) eine Ultrafiltrationsvorrichtung ist.

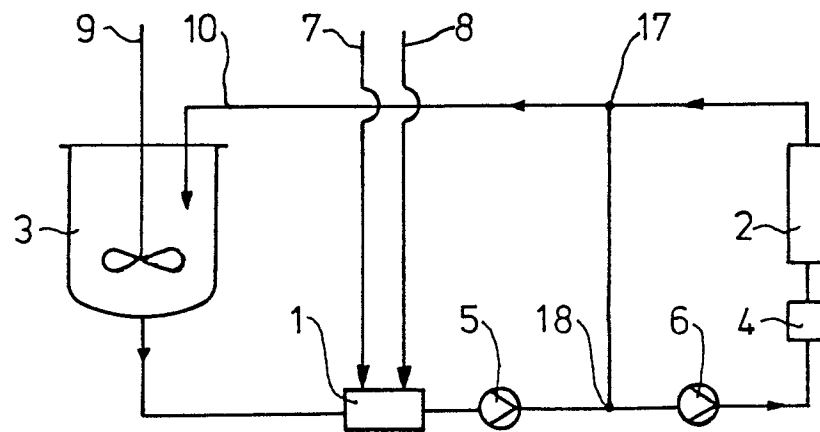


FIG. 1

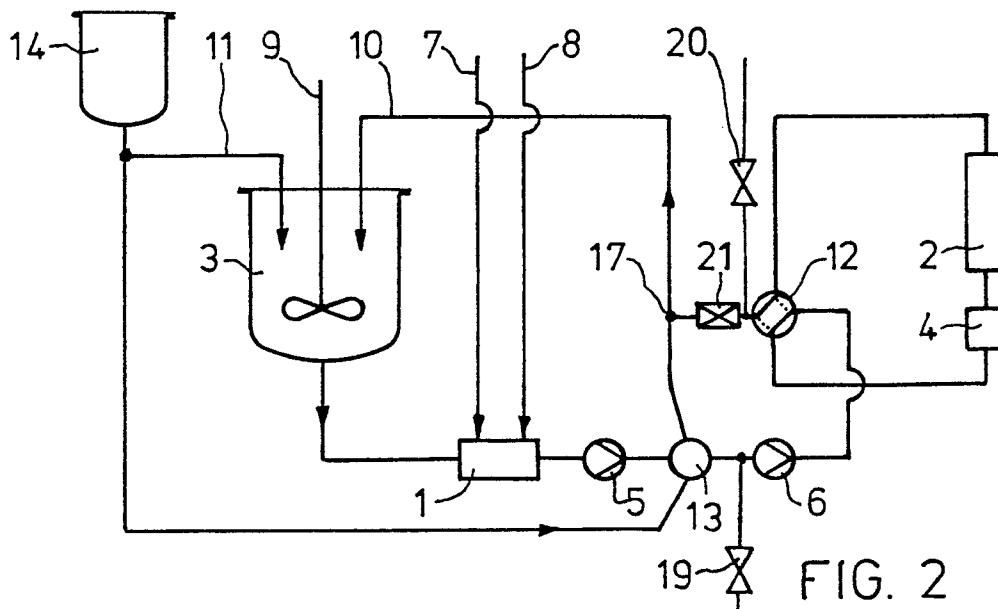


FIG. 2

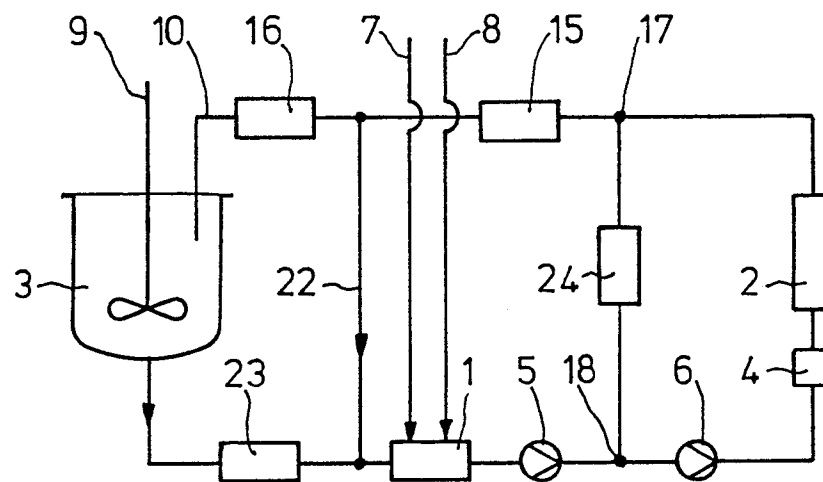


FIG. 3