



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 060 438
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82101610.2

51 Int. Cl.³: G 03 C 1/84

22 Anmeldetag: 03.03.82

30 Priorität: 14.03.81 DE 3109931

71 Anmelder: AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft,
D-5090 Leverkusen 1 (DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.09.82
Patentblatt 82/38

72 Erfinder: Helling, Günter, Dr., In der Hildscheid 16,
D-5068 Odenthal Glöbusch (DE)
Erfinder: Öhlschläger, Hans, Dr., Am Katterbach 34,
D-5060 Bergisch Gladbach 2 (DE)
Erfinder: Langen, Hans, Dr., Weidengarten 16,
D-5300 Bonn (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB LI

54 Farbstoffzubereitung.

57 Eine Farbstoffzubereitung besteht aus einem wasserlöslichen sauren Farbstoff und einem wasserunlöslichen basischen Träger für den sauren Farbstoff. Der Träger besteht aus vernetzten Polymerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser kleiner als 1 µm und einem Gehalt an quaternären Ammonium- oder Phosphoniumgruppen von mindestens 2 mVal/g. Der Farbstoff ist in einer Ionenaustauschreaktion auf die Polymerteilchen aufgezogen. Das so behandelte Polymerisat läßt sich leicht isolieren, lagern und wieder redispergieren unter Bildung von Farbstoff-Polymer-Latices und eignet sich für die Herstellung gefärbter Schichten, z.B. in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien.

EP 0 060 438 A2

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Hs/bo/c

Farbstoffzubereitung

Die Erfindung betrifft eine feste Farbstoffzubereitung für die Herstellung gefärbter Schichten, insbesondere in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien.

5 Fotografische Aufzeichnungsmaterialien enthalten oftmals gefärbte Schichten. So ist es üblich, die Rückseite von Roll- und Planfilmen mit gefärbten Gelatineschichten zu versehen. Diese Schichten sollen nicht nur die Rolltendenz des Filmes vermindern, sondern auch die von den Emulsionsschichten bei der Belichtung nicht absorbierte Strahlung möglichst vollkommen absorbieren, um
10 eine Lichtstreuung innerhalb der Schichten und damit die Entstehung eines Reflektionslichthofs zu verhindern. Eine Verbesserung läßt sich noch dadurch erreichen, daß man die gefärbte Schicht nicht auf der Rückseite des
15 Trägers, sondern unmittelbar unter der untersten Emulsionsschicht anordnet, so daß auch an der Filmunterlage keine Rückstreuung eintreten kann.

In manchen Fällen ist es auch erforderlich, die Emulsionsschicht mit einer Farbstoffschicht zu überziehen,

um auf diese Weise unerwünschte Strahlung von der Emulsion fernzuhalten. So kommt beispielsweise den Filterschichten in mehrschichtigen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien besondere Bedeutung zu, z.B.

5 einer gelben Filterschicht unter einer blauempfindlichen Schicht, um die darunterliegenden Schichten, die zwar für grünes bzw. rotes Licht sensibilisiert sind, jedoch eine Eigenempfindlichkeit für blaues Licht besitzen, vor blauem Licht zu schützen. Ebenso ist es

10 bekannt, die Schärfe und die Grünwiedergabe im Bereich starker Belichtung zu verbessern, indem man zwischen einer grünsensibilisierten und einer darunterliegenden rotsensibilisierten Schicht eine Filterschicht anordnet, die einen grünes Licht absorbierenden Farbstoff enthält.

15

Die in Lichthofschutz- oder Filterschichten verwendeten Farbstoffe müssen eine Reihe von Voraussetzungen erfüllen. Sie sollen z.B. gute Absorptionseigenschaften besitzen und in den üblichen fotografischen Bädern vollkommen und irreversibel ausbleichbar sein. Sie sollen ferner gut löslich oder dispergierbar sein, damit sie in genügender Konzentration in die Schichten eingebracht werden können, müssen aber in der jeweiligen Schicht so festgelegt

20

25 sein, daß sie nicht in benachbarte Emulsionsschichten diffundieren können. Die Diffusionsfestigkeit wird auch für die Farbstoffe in der auf der Rückseite des Trägers angeordneten Schicht gefordert, da diese

Schicht ebenfalls in engen Kontakt mit der Emulsions-
schicht kommen kann, z.B. bei aufgerollten Filmen oder
bei übereinanderliegenden Planfilmen. Die Diffusions-
festigkeit der Farbstoffe muß auch unter extremen Be-
5 dingungen wie erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit ge-
währleistet sein.

Für die Anfärbung bedient man sich meist anionischer
(saurer) Farbstoffe, die mittels geeigneter Beizmittel
in den Schichten festgelegt werden.

- 10 Polymere Beizmittel für saure Farbstoffe sind bei-
spielsweise beschrieben in DE-PS 928 268, US 2 882 156,
DE-OS 2 113 381, DE-OS 2 200 063, DE-OS 2 315 304.
Diese Beizmittel sind aber nicht in jeder Hinsicht
befriedigend, da sie entweder zur Ausflockung neigen,
15 die Viskosität der Gießlösung in unerwünschtem Maß
erhöhen, die Farbstoffe nicht in ausreichendem Maß
festzulegen vermögen oder aber so fest, daß die
Schichten während der fotografischen Verarbeitung
nicht entfärbt werden. Darüber hinaus zeigen sie viel-
20 fach einen unerwünschten Einfluß auf die fotogra-
fischen Eigenschaften, insbesondere der lichtempfind-
lichen Schichten, was vermutlich auf ihren Anteil
an niedermolekularen Bestandteilen zurückzuführen ist,
die sich oft nur schwierig entfernen lassen. Wegen der
25 Neigung zur Ausflockung können diese Beizen nur unter
bestimmten Verfahrensbedingungen und unter Verwendung
von Hilfsstoffen wie Netzmitteln und Bindemitteln ge-

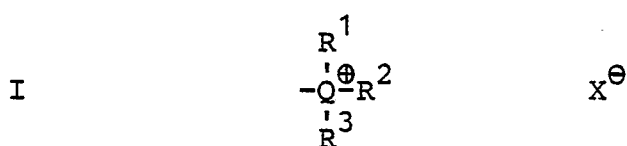
- meinsam mit den sauren Farbstoffen zu gießfertigen Lösungen verarbeitet werden. Selbst dann verbietet sich eine längere Aufbewahrung der Gießlösung, so daß Beize und Farbstoff getrennt gelagert werden müssen und erst
5. unmittelbar vor dem Beguß in eine gemeinsame Gießlösung eingearbeitet werden können.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde eine Farbstoffzubereitung zur Verfügung zu stellen, mit der in einfacher Weise stabile Gießlösungen für gefärbte, insbesondere fotografische Schichten hergestellt werden können.
- 10 Es wurde gefunden, daß wasserunlösliche vernetzte Polymereteilchen, die aufgrund eines Gehaltes an quaternären Ammonium- bzw. Phosphoniumgruppen mit Wasser quellbar sind, in wäßriger Dispersion mit wasserlöslichen
- 15 sauren Farbstoffen in einer Ionenaustauschreaktion reagieren und dabei auch in Abwesenheit von Hilfsstoffen wie Netzmittel, oder Schutzkolloiden wie Gelatine, farbstoffhaltige Latices ergeben, ohne daß hierbei Agglomeration oder Koagulation eintritt. Diese farbstoff-
- 20 haltigen Latices lassen sich in einfacher Weise zu einer wasserfreien lagerstabilen Form (z.B. Pulver) aufarbeiten, aus der bei Bedarf durch Verrühren in Wasser feinteilige Farbstoff-Polymer-Dispersionen hergestellt werden können.
- 25 Gegenstand der Erfindung ist eine feste Farbstoffzubereitung, bestehend im wesentlichen aus

- a) einem wasserlöslichen sauren Farbstoff, und
- b) einem wasserunlöslichen basischen Träger für den sauren Farbstoff,

dadurch gekennzeichnet, daß der basische Träger aus vernetzten Polymerteilchen mit einem Teilchendurchmesser von kleiner als 1 µm und einem Gehalt an quaternären Ammonium- oder Phosphoniumgruppen von mindestens 2 mVal/g besteht.

Als wesentlicher Bestandteil enthält die Farbstoffzubereitung der vorliegenden Erfindung demnach den aus vernetzten Polymerteilchen bestehenden Träger. Hierbei handelt es sich um ein teilchenförmiges Polymer, das vorzugsweise bereits bei der Polymerisation vernetzt worden ist und das quaternäre Ammonium- oder Phosphoniumgruppen in einer Konzentration von mindestens 2 mVal/g enthält. Die quaternären Gruppen entsprechen vorzugsweise der Formel I



worin bedeuten:

- Q ein Stickstoff- oder Phosphoratom;
 R^1 , R^2 und R^3 jeweils einen carbocyclischen Rest oder einen Alkylrest, wobei R^1 , R^2 und R^3 die gleiche

oder eine voneinander verschiedene Bedeutung haben können, oder zwei der genannten Reste vervollständigen zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring; und
5 $x^{\ominus}$ ein Anion.

Alkylreste, die in Formel I durch R^1 , R^2 und R^3 dargestellt werden, sind geradkettig oder verzweigt und weisen normalerweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome auf. Beispiele hierfür sind etwa Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl,
10 tyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Dodecyl.

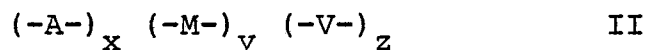
Haben in Formel I R^1 , R^2 und R^3 die Bedeutung von carbocyclischen Resten, so handelt es sich dabei um gegebenenfalls substituierte Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste mit vorzugsweise 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Benzyl, p-Methylbenzyl, Chlorbenzyl, Nitrobenzyl, Cyanobenzyl, Methoxybenzyl, Methoxycarbonylbenzyl, Ethylthiobenzyl, Phenyl, Toly.
15

Beispiele für 5- oder 6-gliedrige heterocyclische durch zwei der Reste R^1 , R^2 und R^3 vervollständigte Ringe sind
20 etwa der Pyrrolidin-, der Piperidin- und der Morphinring.

Als bevorzugtes Trägerpolymer kommen insbesondere solche Polymere in Frage, die durch eine der üblichen Additionspolymerisationstechniken, z.B. durch Emulsionspolymerisation, aus einem Monomergemisch erhalten werden
25

können, das sowohl solche additionspolymerisierbare Monomere (A) enthält, die bereits eine quaternäre Ammoniumgruppe enthalten oder leicht quaternierbar sind, als auch solche Monomere (V), die mindestens zwei additionspolymerisierbare Gruppierungen enthalten und aufgrund ihrer Anwesenheit durch polymerisierenden Einbau in verschiedene (ursprünglich getrennte) Polymerketten vernetzend wirken. Die Quaternierung bzw. Einführung von quaternären Gruppen kann auch im Anschluß an die Polymerisation vorgenommen werden, z.B. dadurch, daß in dem Polymer enthaltene tertiäre Aminogruppen mit einem alkylierenden Quaternierungsmittel behandelt werden oder etwa dadurch, daß in dem Polymer enthaltene Gruppen mit aktiven Halogenatomen mit tertiären Aminen oder Phosphinen umgesetzt werden. Neben den für die Anwesenheit der quaternären Gruppen wichtigen Monomeren und denjenigen, die die Vernetzung bewirken, kann das Monomerengemisch weitere modifizierende Monomere (M) enthalten.

Geeignete Trägerpolymere weisen demnach beispielsweise folgende Struktur auf



worin bedeuten:

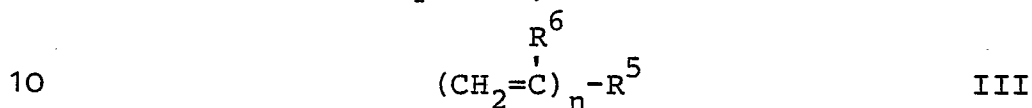
A den Rest eines polymerisierten Monomeren mit mindestens einem polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Rest und mindestens einer quaternären Gruppe;

- V den Rest eines polymerisierten Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Resten, z.B. Vinylresten;
- M den Rest eines polymerisierten Monomeren mit
5 einem polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Rest;
- x,y,z die den Anteil der einzelnen Comonomeren am Polymer kennzeichnenden Zahlwerte und zwar derart, daß
- 10 x für 10 bis 99 Mol-%
y für 0 bis 90 Mol-%
z für 0 bis 5 Mol-% steht.

- Geeignete Monomere zur Erzeugung der Einheiten A sind solche, die eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten und über ein
15 Bindeglied hiermit verknüpft eine quaternäre oder quaternierbare Gruppe. Als quaternierbar wird in diesem Zusammenhang eine Gruppe bezeichnet, die durch eine Alkylierungsreaktion in eine quaternäre Gruppe umge-
20 wandelt werden kann. Beispiele für solche quaternierbaren Gruppen sind etwa eine an eine Phenylgruppe gebundene Halogenmethylgruppe oder eine an eine Phenylgruppe gebundene tert.-Aminomethylgruppe. Im ersten Fall wird die Quaternierung mit tertiären Aminen
25 oder Phosphinen, im letzteren Fall mit üblichen Quaternierungsmitteln (Alkylierungsmitteln) durchgeführt. Der Ausdruck "Alkylierung" bezieht sich im vorliegenden Zusammenhang auf eine Reaktion, bei der beispielsweise zwischen dem Stickstoffatom eines tertiären Amins

und einem Kohlenstoffatom einer Alkylgruppe (einschließlich substituierter Alkylgruppen) eine Bindung hergestellt wird.

5 Besonders vorteilhafte Polymere zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen sind solche der Formel II, wobei V der Rest eines durch Additionspolymerisation polymerisierbaren Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Resten ist, das der folgenden Formel III entspricht,



worin bedeuten:

- n eine ganze Zahl größer als 1, vorzugsweise 2, 3 oder 4
- 15 R^5 einen n-bindigen organischen Rest und
 R^6 ein Wasserstoffatom oder einen Methylrest.
 R^5 kann beispielsweise einen 2- oder mehrbindigen organischen Rest bedeuten, der aus Alkylen-, Arylen-, Aralkylen-, Cycloalkylengruppen (bzw. bei mehrbindigen organischen Resten aus den entsprechenden mehrbindigen Analoga der genannten Gruppen), weiter Ester-, Sulfonylester-, Amid-, Sulfonamidgruppen, Ethersauerstoff- oder Thioetherschwefelatom oder Kombinationen der erwähnten Gruppen und Atome aufgebaut ist. R^5 kann
- 20
 25 beispielsweise sein eine Methylen-, Ethylen-, Trimethylen-, Phenyl-, Phenylendioxy-carbonyl-,

- 4,4'-Isopropylidenbisphenylenoxycarbonyl-, Methylenoxycarbonyl-, Ethylen-dioxycarbonyl-, 1,2,3-Propantri-yl-tris-(oxycarbonyl)-, Cyclohexylen-bis(methylen-oxycarbonyl)-, Ethylenbis(oxyethylenoxycarbonyl)-, 5 Ethylidintrioxycarbonylgruppe. Vorzugsweise werden dabei solche Monomeren ausgewählt, die in Gegenwart von starkem Alkali stabil sind und nicht besonders reaktiv sind, so daß keine Hydrolyse während der Copolymerisation erfolgt.
- 10 Beispiele für Monomere, aus denen die Einheiten V gebildet sein können, sind:
- Divinylbenzol; Allylacrylat; Allylmethacrylat; N-Allylmethacrylamid; 4,4'-Isopropylidendiphenyldiacrylat; 1,3-Butylendiacrylat; 1,3-Butylendimethacrylat; 1,4- 15 Cyclohexylendimethylendimethacrylat; Di-ethylenglykoldimethacrylat; Diisopropylenglykoldimethacrylat; Ethylen-diacrylat; Ethylendimethacrylat; Ethylidendiacrylat; 1,6-Diacrylamidohexan; 1,6-Hexamethylendiacrylat; 1,6-Hexamethylendimethacrylat; N,N'-Methylenbisacrylamid; Neopentyl- 20 glykoldimethacrylat; Tetraethylenglykoldimethacrylat; Tetramethylendiacrylat; Tetramethylendimethacrylat; 2,2,2-Trichlorethylidendimethacrylat; Triethylenglykoldiacrylat; Triethylenglykoldimethacrylat; Ethylidyntrimethacrylat; 1,2,3-Propantriyltriacylat; Vinylmethacrylat; 1,2,4-Tri- 25 vinylcyclohexan, Tetraallyloxyethan.

Besonders vorteilhafte Monomere für die Erzeugung von Einheiten V sind Trivinylcyclohexan, Divinylbenzol,

Tetraallyloxyethan, 1,4-Butylendimethacrylat. Auch können nebeneinander zwei oder mehrere der genannten Monomeren für die Erzeugung von Einheiten V der erfindungsgemäßen Polymeren verwendet werden.

- 5 Zur Erzeugung der Einheiten M können die verschiedensten mit den übrigen Monomeren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren verwendet werden. Auch können hier Monomere mit konjugierten ethylenisch ungesättigten Bindungen verwendet werden. Diese Monomere
10 bzw. die aus ihnen erzeugten polymerisierten Einheiten M enthalten jedoch keine quaternären Gruppen.

Typische geeignete Monomere für die Erzeugung der Einheiten M sind:

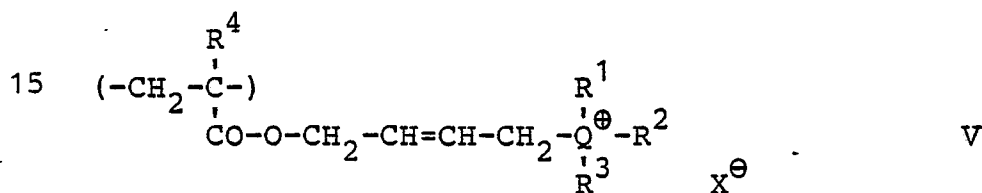
- Ethylen; Propylen; 1-Buten;; 4-Methylpenten-1; Styrol,
15 α -Methylstyrol; monoethylenisch ungesättigte Ester von aliphatischen Säuren, z.B. Vinylacetat, Isopropenylacetat, Allylacetat und dergleichen; Ester von ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, z.B. Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Butylacrylat, ferner sonstige monoethylenisch ungesättigte Verbindungen wie beispielsweise
20 Acrylnitril, Allylcyanid sowie ferner bestimmte konjugierte Diene, z.B. Butadien, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien.
- 25 Vorzugsweise liegen die Einheiten V zu 1,0 bis 5,0 Mol-% vor, die Einheiten M zu 0 bis 45 Mol-% und die Einheiten A zu 40 bis 99 Mol-%.

- Die erfindungsgemäß verwendeten Trägerpolymeren lassen sich nach üblichen Emulsions-Polymerisationsverfahren herstellen, beispielsweise durch Emulsionspolymerisation eines mono-ethylenisch ungesättigten, quaternäre oder
- 5 quaternierbare Gruppen enthaltenden Monomers (A) mit einem mehrfach ungesättigten Monomer (V) und einem mono-ethylenisch ungesättigten Monomer (M) zweckmäßig in Gegenwart einer anionischen oberflächenaktiven Verbindung beispielsweise Natriumlaurylsulfat oder in Gegenwart des
- 10 Natriumsalzes eines sulfonierten Kondensates eines Alkylphenol-Ethylenoxidkondensates (z.B. Alipal, Hersteller General Dyestuff Corp., USA) und dergleichen sowie zweckmäßig in Gegenwart eines Radikalbildners oder Radikalinitiators, beispielsweise in Gegenwart
- 15 eines freie Radikale bildenden Initiators vom Redoxotyp z.B. in Gegenwart von Kaliumpersulfat-Natriumbisulfit; Kaliumpersulfat- Fe^{2+} ; H_2O_2 - Fe^{2+} und dergleichen. Beispielsweise können Verfahren angewandt werden, wie sie in der US-PS 3 072 588 beschrieben werden.
- 20 Falls das Monomer A anstelle einer quaternären Gruppe eine funktionelle Gruppe enthält, die mit einem tertiären Amin oder Phosphin unter Ausbildung einer quaternären Gruppe reagieren kann, wird der bei der Polymerisation anfallende Latex mit einem tertiären Amin oder
- 25 tertiären Phosphin der folgenden Formel IV



worin R^1 , R^2 , R^3 und Q die angegebene Bedeutung haben, umgesetzt, zweckmäßig bei Temperaturen von etwa -20°C bis etwa 150°C . Dabei wird ein polymerer Microgel-Latex erhalten.

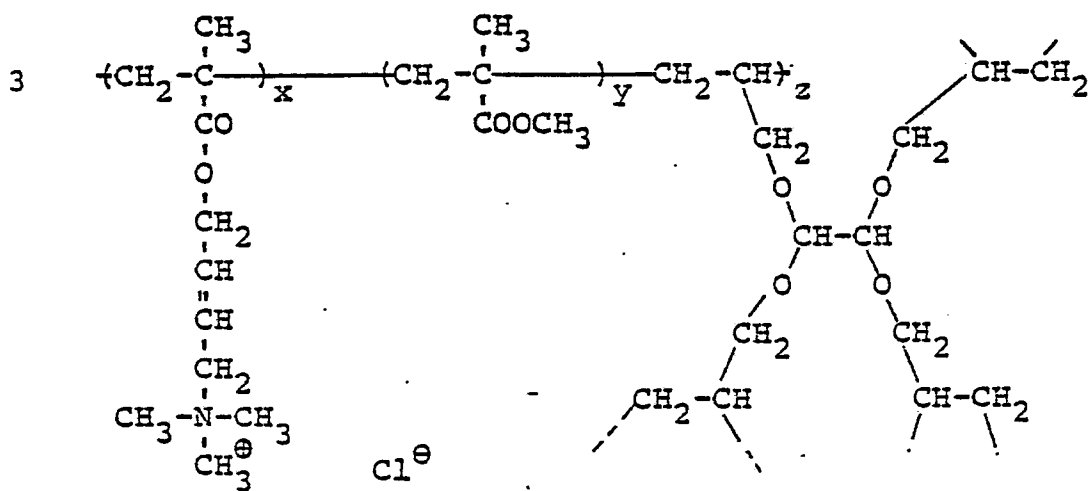
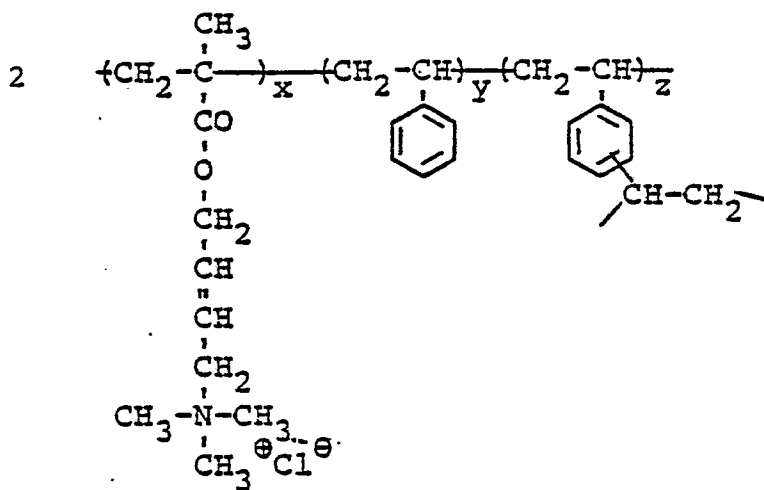
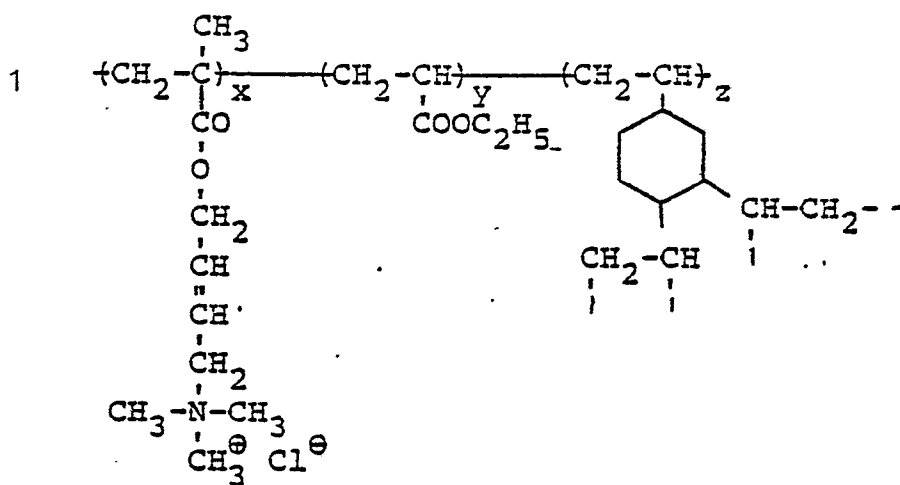
- 5 Die erfindungsgemäß verwendeten Trägerpolymere fallen in der Regel in Form eines Latex an, aus dem sie nach Bedarf in fester Form isoliert werden können. Sie lassen sich leicht in Wasser redispersieren und weisen einen Teilchendurchmesser von kleiner als $1\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise von
- 10 50 bis 200 nm auf. Geeignete Trägerpolymere sind etwa beschrieben in DE-OS 2 551 790, DE-OS 2 846 044 und der deutschen Patentanmeldung P 29 41 819.7. Gemäß der zuletzt genannten Patentanmeldung weist das Strukturelement A eine Struktur der folgenden Formel V auf

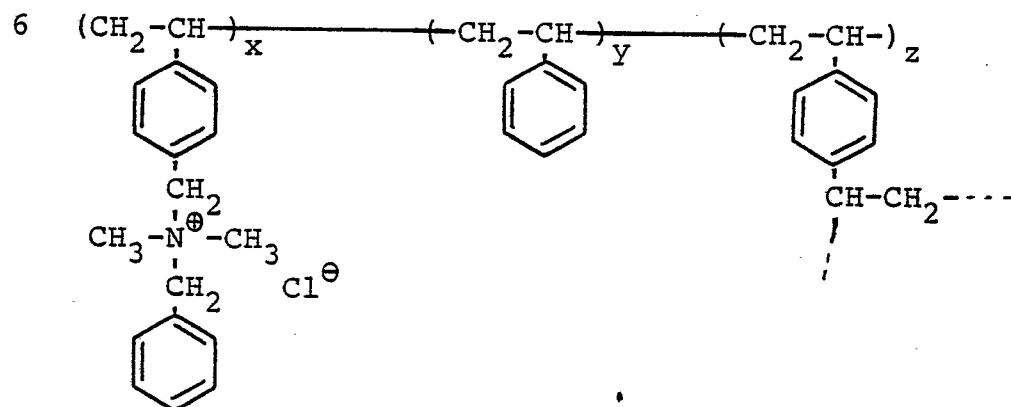
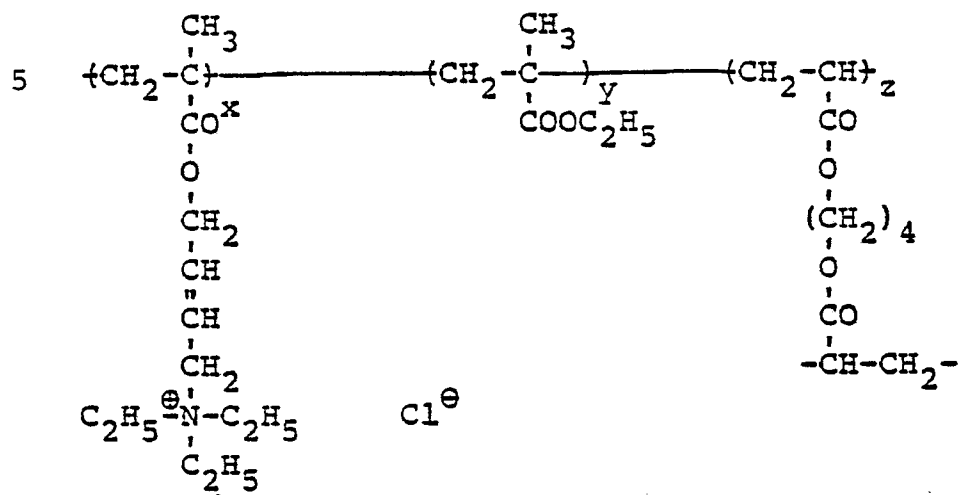
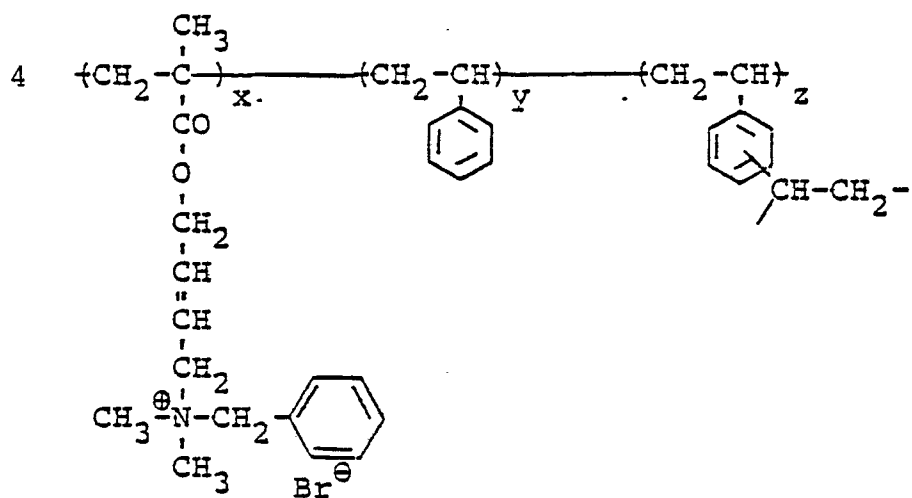


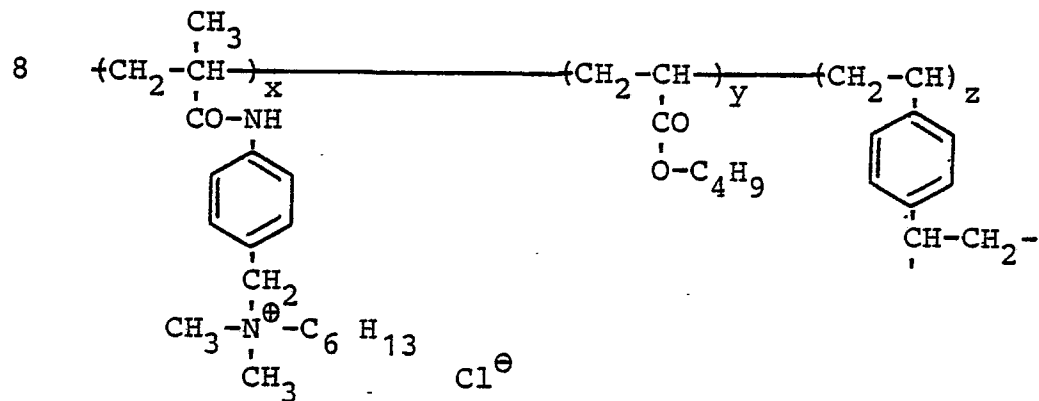
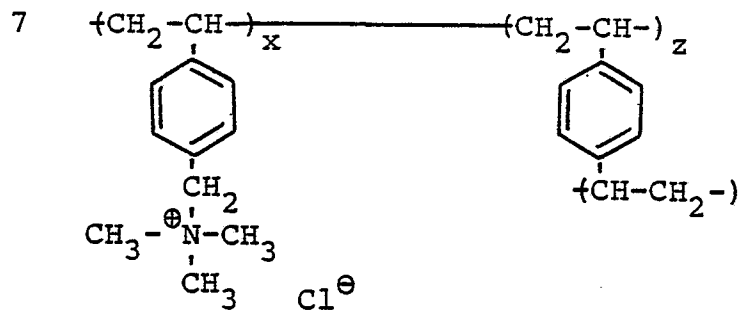
worin

R^1 , R^2 , R^3 und $X^{\ominus}$ die bereits angegebene Bedeutung haben und R^4 Wasserstoff oder Alkyl, vorzugsweise Methyl, bedeutet.

- 20 Beispiele für geeignete Trägerpolymere gemäß der Erfindung sind im folgenden aufgeführt:



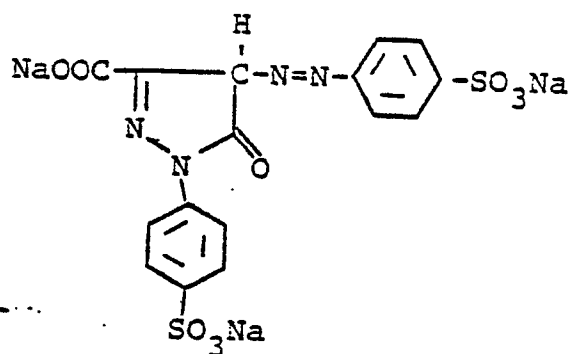




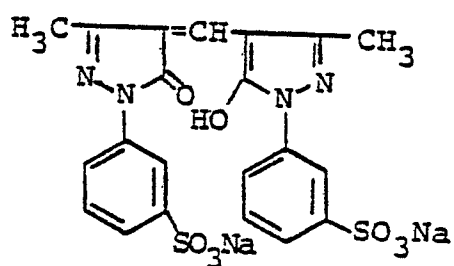
- Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält die erfindungsgemäße Farbstoffzubereitung mindestens einen sauren Farbstoff. Hierfür kommen im wesentlichen solche Farbstoffe in Frage, die dem Fachmann als Antihalo- oder Filterfarbstoffe bekannt sind. Diese sind im allgemeinen in Wasser löslich und haben bevorzugt mindestens 2 Sulfogruppen pro Molekül. Sie zeichnen sich dadurch aus, daß sie erwünschte spektrale Eigenschaften aufweisen und sich bei der Verarbeitung der fotografischen Materialien entfärben oder aus den Schichten auswässern lassen. Beispiele für solche Farbstoffe sind im folgenden aufgeführt.

Farbstoff

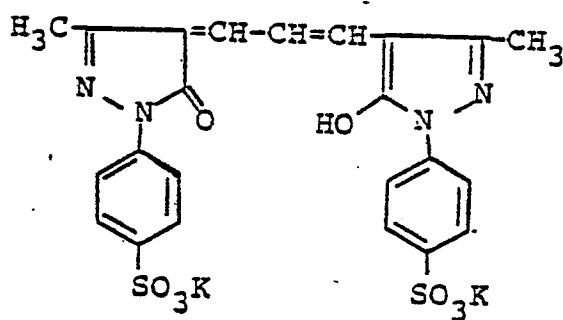
1



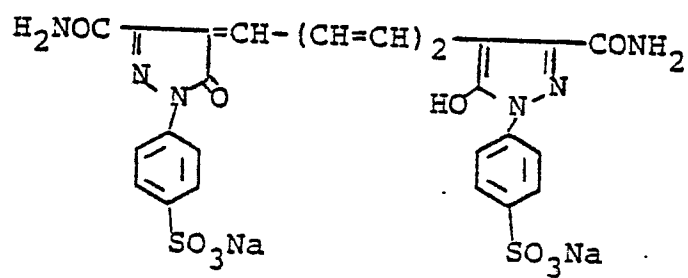
2

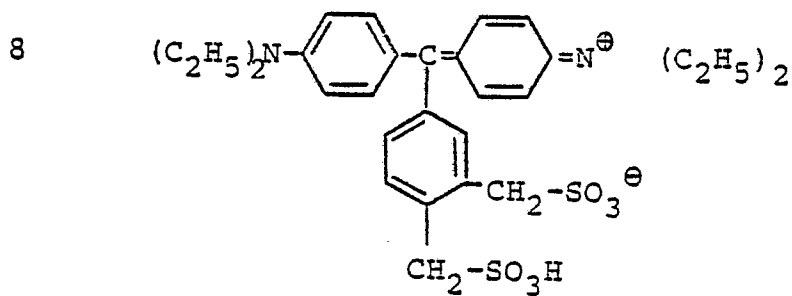
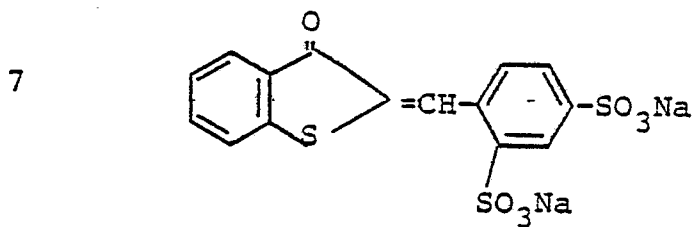
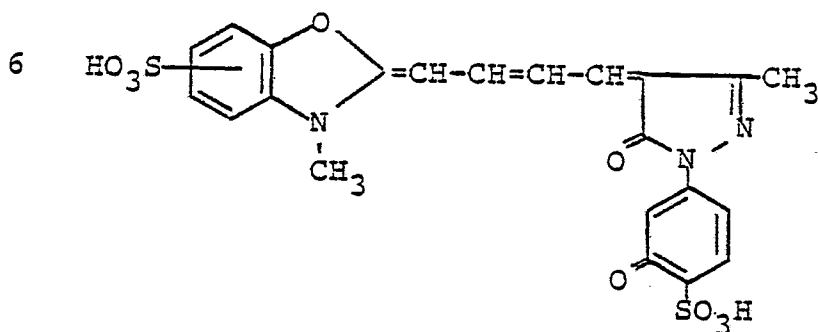
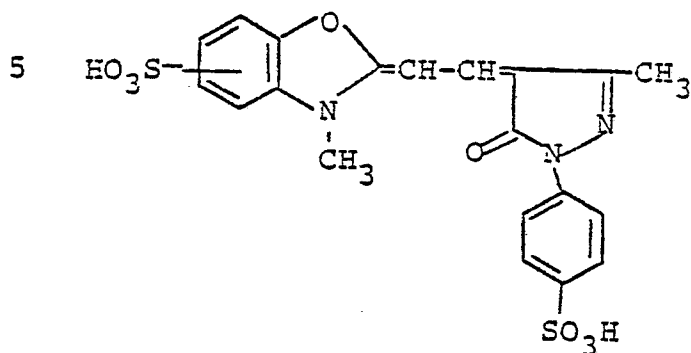


3

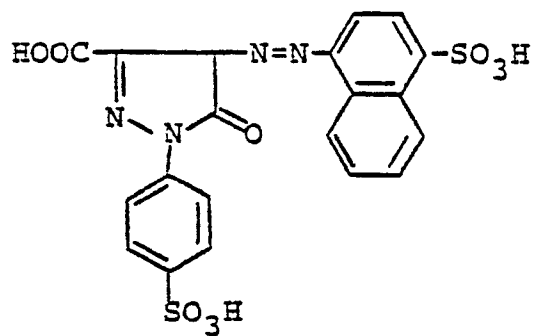


4

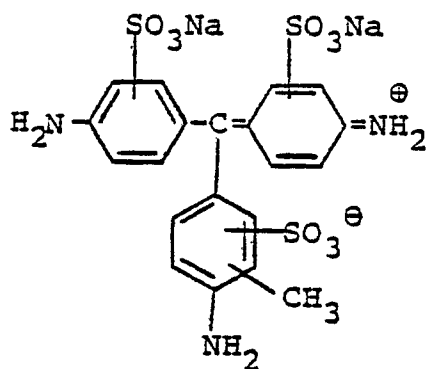




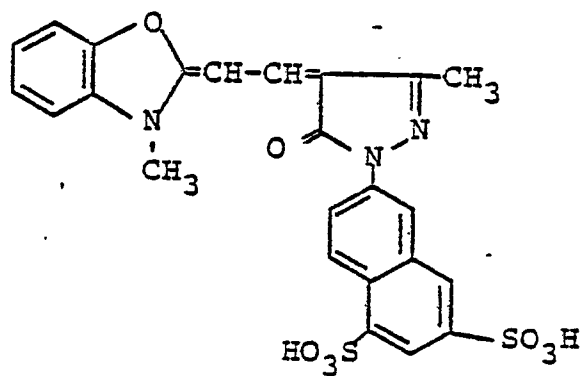
9



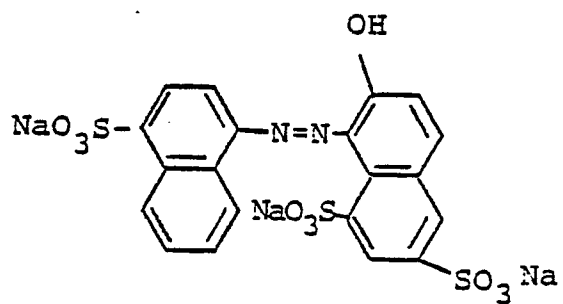
10

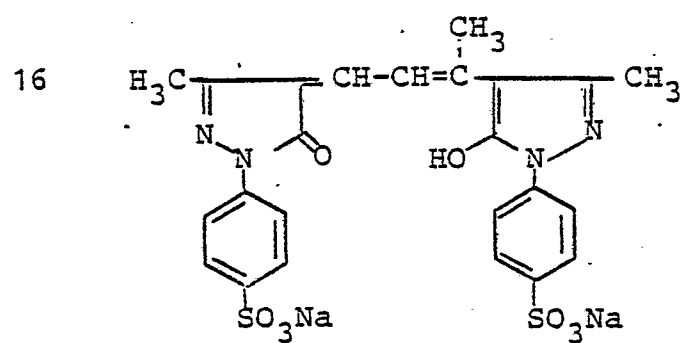
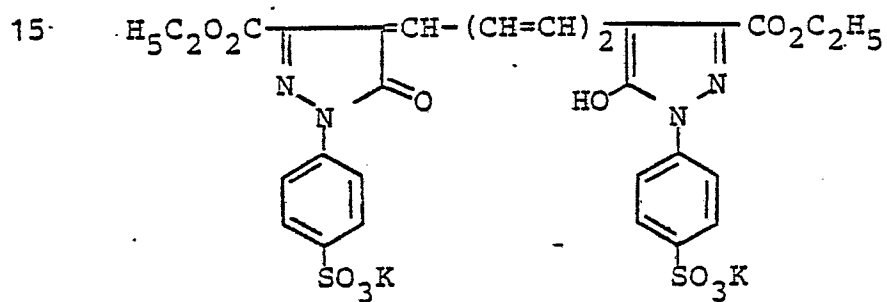
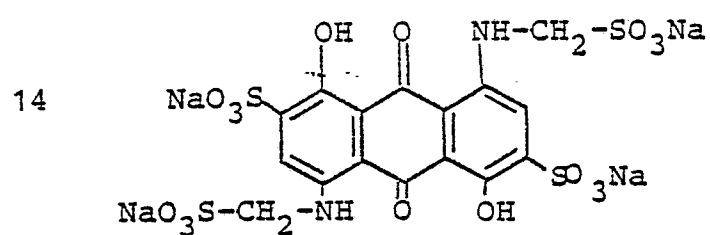
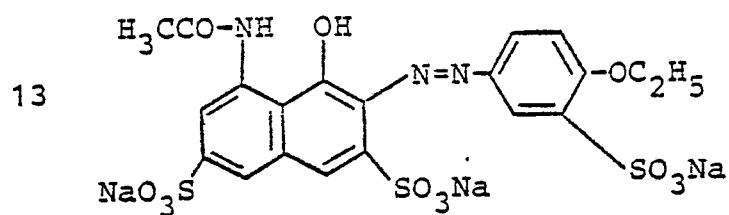


11



12





Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitung werden die genannten Trägerpolymere in wäßriger Dispersion mit einer wäßrigen Lösung des sauren Farbstoffes verrührt. Der Farbstoff wird durch eine Ionenaustauschreaktion an das Polymerteilchen gebunden, was
5 meist mit einem leichten Anstieg des mittleren Teilchendurchmessers einhergeht. Aus der so entstehenden Polymer-Farbstoff-Dispersion kann die erfindungsgemäße Farbstoffzubereitung leicht nach bekannten Aufarbeitungsverfahren in fester, unbegrenzt lagerfähiger Form isoliert werden, z.B. in Form eines Pulvers, das durch Verrühren mit Wasser jederzeit wieder in eine wäßrige Dispersion überführt werden kann. Es handelt sich hierbei um sogenannte selbstdispergierende Farbstoffzubereitungen, die für die Dispergierung keiner weiteren
10 Zusätze wie Netzmittel oder Bindemittel bedürfen und die mit Wasser spontan ohne Verwendung von Dispergiergeräten wie z.B. Mischsirenen feindisperse Systeme bilden. Falls gewünscht, etwa aus Gründen einer leichteren Disperbarkeit oder einer staubfreien Handhabung, können die erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen in bekannter Weise, z.B. durch Preßagglomeration zu Tabletten, oder auch zu Kapseln oder Granulaten verarbeitet werden. Hierbei kommen gegebenenfalls Bindemittel wie Gelatine, Polyvinylpyrrolidon oder Carboxymethylcellulose zur Anwendung.
15 Verwiesen wird auf "Römpps Chemie-Lexikon", 7. Auflage, Seiten 3453 und 3454.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen lassen sich gefärbte Schichten, insbesondere Filter- oder Lichthofschuttschichten in fotografischen Materialien mit geringem Aufwand herstellen, die in ihren
20

- Eigenschaften den nach herkömmlichen Verfahren aus Beizmittel und Farbstoff hergestellten gefärbten Schichten mindestens gleichwertig sind. Die mit der Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitung verbundenen
- 5 Vorteile liegen in einer vereinfachten Lagerhaltung und der wesentlich einfacheren und störungsfreien Herstellung der Gießlösungen für die gefärbten Schichten.

Beispiel 1

53,8 g Poly-(N,N,N-trimethyl-N-4-methacryloylbutenyl-
ammoniumchlorid-co-Styrol-co-Divinylbenzol) 49/49/2
Mol-% (Polymer 2) werden als 12,7 %ige wäßrige Disper-
5 sion mit einer Lösung aus 1,008 g Farbstoff 12 in 50
ml Wasser vermischt. Die entstandene Farbstoff-Polymer-
Dispersion wird durch Zugabe von 500 ml Aceton ausge-
fällt, abfiltriert, zweimal mit wenig Aceton gewaschen
und im Vakuum bis 30°C getrocknet. Es wird ein rotes
10 Beize-Farbstoff-Pulver erhalten.

Redispergiertest

1 g des Pulvers wird mit 9 g Wasser versetzt und 5 min.
bei Raumtemperatur gerührt. Es wird ein feindisperser
Latex erhalten. Die Teilchengrößen der eingesetzten
15 Latexbeize und der redispergierten Farbstoffzuberei-
tung wurden mittels Laser-Steulichtmessungen bestimmt
(vgl. Tabelle 1).

Beispiel 2

Zu 83,2 g des in Beispiel 1 beschriebenen Polymers als
20 12,7 %ige Dispersion werden unter Rühren 1,461 g Farb-
stoff 14 zugesetzt. Nach 30 min. Rühren wird die ent-
standene Farbstoff-Polymer-Dispersion filtriert und
durch Zugabe von 500 ml Aceton ausgefällt, abfiltriert,
zweimal mit wenig Aceton gewaschen und im Vakuum bei

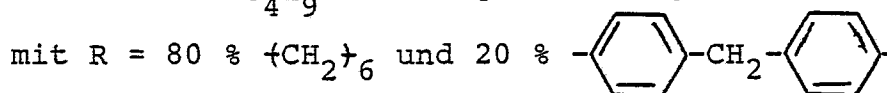
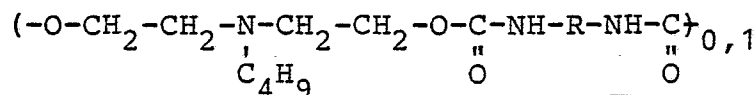
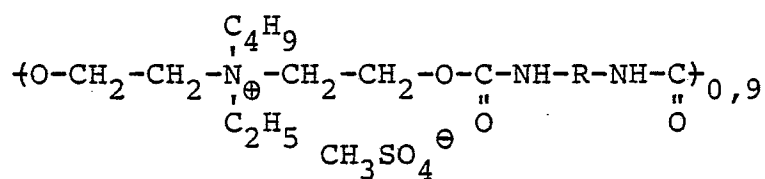
30°C getrocknet. Es wird ein redispergierbares blaues Farbstoff-Beize-Pulver erhalten. Angaben zur Teilchengröße in Tabelle 1.

Beispiel 3

- 5 Zu 400 g des in Beispiel 1 beschriebenen Polymers als
14,7 %ige Dispersion werden unter Rühren 41,8 g Farb-
stoff 2 zugegeben. Nach 1 h wird die entstandene Poly-
mer-Farbstoff-Dispersion mit 2 l Aceton ausgefällt und
10 filtriert. Der Rückstand wird in Aceton aufgeschlämmt,
abgesaugt und getrocknet. Es wird ein gelbes redisper-
gierbares Pulver erhalten. Angaben zur Teilchengröße
in Tabelle 1.

Beispiel 4 (Vergleich)

- 15 Zu 34,16 g einer 20 %igen wäßrigen Lösung des kationi-
schen Polyurethans gemäß DE-OS 2 315 304 der Formel



wird unter Rühren eine Lösung aus 1,008 g des Farbstoffs 12 in 50 ml Wasser gegeben. Dabei treten gelbe Ausflockungen auf, die weder in Wasser löslich noch redispergierbar sind.

- 5 In der folgenden Tabelle 1 sind die Teilchengrößen der Beizenlatizes und der erfindungsgemäßen Farbstoff-Beizen-Latizes aufgeführt. An der Zunahme der Teilchengrößen ist erkennbar, daß der Farbstoff mit den Latexteilchen in einer Ionenaustauschreaktion reagiert hat.
- 10 Das Vergleichspolymer bildet mit dem Farbstoff Assoziate, die sich nach Abmischung mit Gelatine nicht zu transparenten Schichten vergießen lassen. Die Dispersion der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitung läßt sich mit Gelatine mischen und zu transparenten Schichten ver-
- 15 gießen.

Tabelle 1

Beispiel	Mittlerer Teilchendurchmesser		Schicht nach Abmischung mit Gelatine
	Beize	Beize+Farbstoff	
1	113 nm	150 nm	transparent
2	113 nm	138 nm	transparent
3	113 nm	151 nm	transparent
4 (Vergl.)	Lösung	>1000 nm	trübe

Beispiel 5

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffzubereitungen gemäß Beispiel 1, 2 und 3 durch Zumischung von Gelatinelösung und Vergießen auf einem Schichtträger hergestellten gefärbten Schichten wurden mit gleich-
5 konzentrierten Schichten verglichen, die unter Verwendung der gleichen Beizen-Farbstoff-Kombination aber nach herkömmlichen Verfahren wie folgt hergestellt worden waren. Zu je 50 ml einer 10 %igen Gelatinelösung
10 wird bei 40°C eine wäßrige Beizmittellösung in der entsprechenden Menge zugegeben. Die Beizmittellösungen sind auf einen Gehalt von 0,22 Äquivalenten kationische Gruppen / 1000 ml eingestellt. Man erhält klare oder milchig trübe Lösungen, die mit Wasser auf 100 ml
15 verdünnt werden.

Unter intensivem Rühren läßt man in die beizmittelhaltigen Gelatinelösungen je 50 ml einer wäßrigen Farbstofflösung zulaufen und vergießt bei pH 5,5-6,0 nach dem Tauchgießverfahren auf einen Celluloseetriacetat-
20 träger zu einer Filterschicht von 2,0-2,5 µm Schichtdicke.

Zur Prüfung der Diffusionsfestigkeit werden die Farbstoffschichten 16 Stunden in fließendem Wasser gewässert, und vor und nach Wässerung wird die Dichte bestimmt. Außer-
25 dem werden die Materialien folgender Farbnegativverarbeitung unterworfen:

Farbentwicklung:

3 1/4 Minuten bei 38°C in einem Entwickler bestehend aus

	Natriumhexamethaphosphat	2 g
5	Natriumsulfit (sicc.)	2,0 g
	Natriumhydrogencarbonat	8 g
	Natriumhydrogensulfat	7 g
	Kaliumbromid	1,8 g
	Natriumcarbonat (sicc.)	30 g
10	Hydroxylaminsulfat	3 g
	4-Amino-3-methyl-N-ethyl- N-(β-hydroxyethyl)-anilin	2,6 g

Die weitere Verarbeitung erfolgt bei 38°C und umfaßt die folgenden Bäder:

15	Bleichbad	4 Minuten 20 Sekunden
	Wässern	1 Minute 5 Sekunden
	Fixieren	4 Minuten 20 Sekunden
	Wässern	3 Minuten 15 Sekunden

Die Rezepturen der verwendeten Bäder sind in "The
20 British Journal of Photography" Juli 1974, Seiten 597
und 598 beschrieben.

Alle Gelatinelösungen gaben im Frischzustand vergossen klare Schichten.

Die gemessene Farbdichte vor der Wässerung (A), nach
25 der Wässerung (B) und nach der Farbnegativverarbeitung
(C) ist in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Farbstoff + Beize gemäß Beispiel	Zeitpunkt der Messung	Farbdichte	
		gemäß Erfindung	Vergleich
1	A	0,80	0,81
	B	0,79	0,82
	C	0,06	0,05
2	A	0,75	0,78
	B	0,77	0,79
	C	0,02	0,03
3	A	0,70	0,73
	B	0,68	0,71
	C	0	0

Patentansprüche

1. Feste Farbstoffzubereitung, bestehend im wesentlichen aus

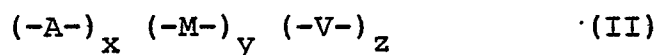
a) einem wasserlöslichen sauren Farbstoff, und

- 5 b) einem wasserunlöslichen basischen Träger für den sauren Farbstoff,

dadurch gekennzeichnet, daß der basische Träger aus vernetzten Polymerteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von kleiner als 1 μm und einem Gehalt an quaternären Ammonium- oder Phosphoniumgruppen von mindestens 2 mVal/g besteht.

10

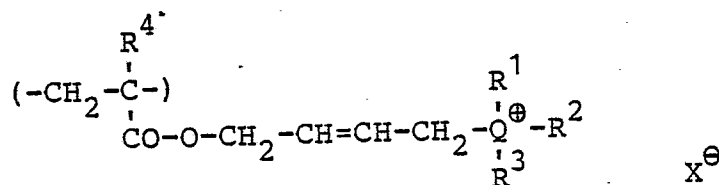
2. Farbstoffzubereitung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der basische Träger ein Polymerisat mit wiederkehrenden Einheiten der folgenden Struktur ist:
- 15



worin bedeuten:

- A den Rest eines polymerisierten Monomeren mit mindestens einem polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Rest und mindestens einer quaternären Gruppe;
- 20

- V den Rest eines polymerisierten Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Resten;
- M den Rest eines polymerisierbaren Monomeren mit einem polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Rest;
- x,y,z die den Anteil der einzelnen Comonomeren am Polymer kennzeichnenden Zahlwerte und zwar derart, daß
- x für 10 bis 99 Mol-%,
- y für 0 bis 90 Mol-%,
- z für 0 bis 5 Mol-% steht.
3. Farbstoffzubereitung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Strukturelement A der folgenden Formel entspricht:



worin bedeuten:

- Q ein Stickstoff- oder Phosphoratom;
- R¹, R² und R³ jeweils einen carbocyclischen Rest oder einen Alkylrest, wobei R¹, R² und R³ die gleiche eine voneinander verschiedene Bedeutung haben können, oder zwei der ge-

nannten Reste vervollständigen zusammen einen
5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring;
 R^4 Wasserstoff oder Alkyl,
 $X^\ominus$ ein Anion.