(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 060 438**
B1

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **25.06.86**

(51) Int. Cl.⁴: **G 03 C 1/84**, C 08 J 3/22, C 09 B 67/24

(21) Anmeldenummer: **82101610.2**

(22) Anmeldetag: **03.03.82**

(54) **Farbstoffzubereitung.**

(30) Priorität: **14.03.81 DE 3109931**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: **22.09.82 Patentblatt 82/38**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung: **25.06.86 Patentblatt 86/26**

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

(56) Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 027 231
DE - A - 2 551 790
DE - A - 2 941 819
FR - A - 2 010 284
FR - A - 2 313 403
GB - A - 2 029 593
US - A - 3 756 819
US - A - 3 766 126

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

(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)**

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

EP 0 060 438 B1

Beschreibung

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

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 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 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. 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 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.

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 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 Emulsionsschicht kommen kann, z.B. bei aufgerollten Filmen oder bei übereinanderliegenden Planfilmen. Die Diffusionsfestigkeit der Farbstoffe muss auch unter extremen Bedingungen wie erhöhter Temperatur und Feuchtigkeit gewährleistet sein.

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

Polymere Beizmittel für saure Farbstoffe sind beispielsweise 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, 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 vielfach einen unerwünschten Einfluss auf die fotografischen Eigenschaften, insbesondere der lichtempfindlichen Schichten, was vermutlich auf ihren Anteil an niedermolekularen Bestandteilen zurückzuführen ist, die sich oft nur schwierig entfernen lassen. Wegen der Neigung zur Ausflokkung können diese Beizen nur unter bestimmten Verfahrensbedingungen und unter Verwendung von Hilfsstoffen wie Netzmitteln und Bindemitteln gemeinsam 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 unmittelbar vor dem Beguss in eine gemeinsame Giesslösung eingearbeitet werden können.

In US 3 766 126 sind Farbstoffkonzentrate für die Massefärbung von organischen Materialien beschrieben. Diese Farbstoffkonzentrate liegen in Teilchenform mit einer Teilchengrösse von wesentlich mehr als 1 µm vor und bestehen aus einem nicht vernetzten thermoplastischen schmelzbaren Aminpolymer und einem an die Aminogruppen gebundenen sauren Farbstoff. Die Einfärbung der organischen Materialien erfolgt dadurch, dass diese mit dem Farbstoffkonzentrat zusammengeschmolzen werden. Für die Herstellung gefärbter Bindemittelschichten, wie sie in fotografischen Aufzeichnungsmaterialien gebräuchlich sind, eignen sich die genannten Farbstoffkonzentrate nicht.

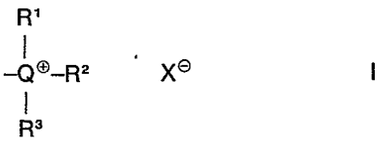
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde eine Farbstoffzubereitung zur Verfügung zu stellen, mit der in einfacher Weise stabile Giesslösungen für gefärbte, insbesondere fotografische Schichten hergestellt werden können. Es wurde gefunden, dass wasserunlösliche vernetzte Polymerteilchen, die aufgrund eines Gehaltes an quaternären Ammonium- bzw. Phosphoniumgruppen mit Wasser quellbar sind, in wässriger Dispersion mit wasserlöslichen 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 farbstoffhaltigen 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.

Gegenstand der Erfindung ist eine selbstdispergierende, bindemittelfreie, 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



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

$X^\ominus$ 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, 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-, Aralykl- oder Arylreste mit vorzugsweise 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Benzyl, p-Methylbenzyl, Chlorbenzyl, Nitrobenzyl, Cyanobenzyl, Methoxybenzyl, Methoxycarbonylbenzyl, Ethylthiobenzyl, Phenyl, Tolyl.

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

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

$$(-A-)_x\ (-M-)_y\ (-V-)_z \qquad \text{II}$$

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 einem polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Rest;

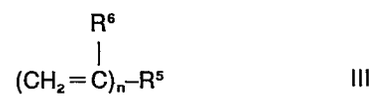
x, y, z die den Anteil der einzelnen Comonomeren am Polymer kennzeichnenden Zahlwerte und zwar derart, dass

x für 10 bis 99 Mol-%
y für 0 bis 90 Mol-%
z für 1 bis 5 Mol-% steht.

Geeignete Monomere zur Erzeugung der Einheiten A sind solche, die eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten und über ein 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 umgewandelt werden kann. Beispiele für solche quaternierbaren Gruppen sind etwa eine an eine Phenylgruppe gebundene Halogenmethylgruppe oder eine an eine Phenylgruppe gebundene tert.-Aminomethylgruppe. Im ersteren Fall wird die Quaternierung mit tertiären Aminen 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.

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 folgen-

den Formel III entspricht,



III

worin bedeuten:

n eine ganze Zahl grösser als 1, vorzugsweise 2, 3 oder 4

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-, Cycoalkylengruppen (bzw. bei mehrbindigen organischen Resten aus den entsprechenden mehrbindigen Analoga der genannten Gruppen), weiter Ester-, Sulfonylester-, Amid-, Sulfonamidgruppen, Ethersauerstoff- oder Thioetherschwefelatomen oder Kombinationen der erwähnten Gruppen und Atome aufgebaut ist. R^5 kann beispielsweise sein eine Methylen-, Ethylen-, Trimethylen-, Phenylen-, Phenylendioxycarbonyl-, 4,4'-Isopropylidenbisphenylenoxycarbonyl-, Methylen-oxycarbonyl-, Ethylen-dioxycarbonyl, 1,2,3-Propan-tri-yl-tris-(oxycarbonyl)-, Cyclohexylen-bis(methylen-oxycarbonyl)-, Ethylenbis(oxyethylenoxycarbonyl)-, 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.

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-Cyclohexylendimethylendimethacrylat;
Di-ethylenglykoldimethacrylat;
Diisopropylenglykoldimethacrylat;
Ethylendiacrylat; Ethylendimethacrylat;
Ethylidendiacrylat; 1,6-Diacrylamidohexan;
1,6-Hexamethylendiacrylat;
1,6-Hexamethylendimethacrylat;
N,N'-Methylenbisacrylamid;
Neopentylglykoldimethacrylat;
Tetraethylenglykoldimethacrylat;
Tetramethylendiacrylat;
Tetramethylendimethacrylat;
2,2,2-Trichlorethylidendimethacrylat;
Triethylenglykoldiacrylat;
Triethylenglykoldimethacrylat;
Ethylidyntrimethacrylat;
1,2,3-Propantriyltriacrylat, Vinylmethacrylat;
1,2,4-Trivinylcyclohexan, Tetraallyloxyethan.

Besonders vorteilhafte Monomere für die Erzeugung von Einheiten V sind Trivinylcyclohexan. Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan, 1,4-Butalendimethacrylat. Auch können nebeneinander zwei oder mehrere der genannten Monomeren für die Erzeugung von Einheiten V der erfindungsgemässen Polymeren verwendet werden.

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 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-Methypenten-1; Styrol, 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 Acrylnitril, Allylcyanid sowie ferner bestimmte konjugierte Diene, z.B. Butadien, Isopren und 2,3-Dimethylbutadien.

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-%.

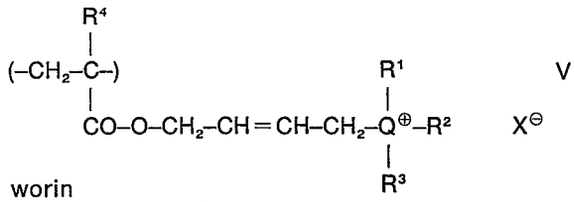
Die erfindungsgemäss verwendeten Trägerpolymeren lassen sich nach üblichen Emulsions-Polymerisationsverfahren herstellen, beispielsweise durch Emulsionspolymerisation eines mono-ethylenisch ungesättigten, quaternäre oder quaternierbare Gruppen enthaltenden Monomers (A) mit einem mehrfach ungesättigten Monomer (V) und einem mono-ethylenisch ungesättigten Monomer (M) zweckmässig in Gegenwart einer anionischen oberflächenaktiven Verbindung beispielsweise Natriumlaurylsulfat oder in Gegenwart des Natriumsalzes eins 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 eines freie Radikale bildenden Initiators vom Redoxtyp 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.

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 tertiären Phosphin der folgenden Formel IV

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.

Die erfindungsgemäss verwendeten Trägerpolymere fallen in der Regel in Form eines Latex and, aus dem sie nach Bedarf in fester Form isoliert werden können. Sie lassen sich leicht in Wasser redispergieren und weisen einen Teilchendurchmesser von kleiner als 1 µm, vorzugsweise von 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 2 941 819.7. Gemäss der zuletzt genannten Patentanmeldung weist das Strukturelement A eine Struktur der folgenden Formel V auf



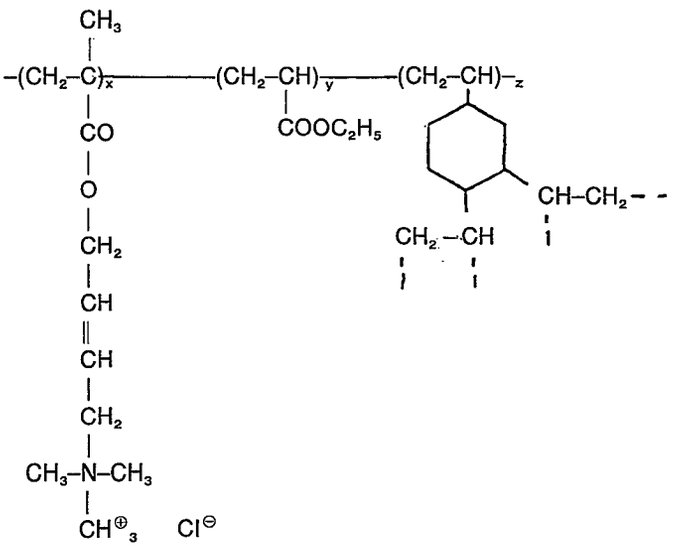
V

worin

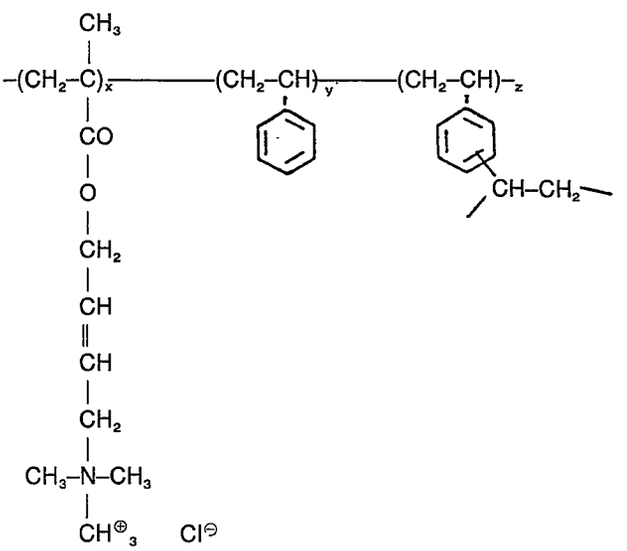
R^1, R^2, R^3 nd $X^\ominus$ die bereits angegebene Bedeutung haben und R^4 Wasserstoff oder Alkyl, vorzugsweise Methyl, bedeutet.

Beispiele für geeignete Trägerpolymere gemäss der Erfindung sind im folgenden aufgeführt:

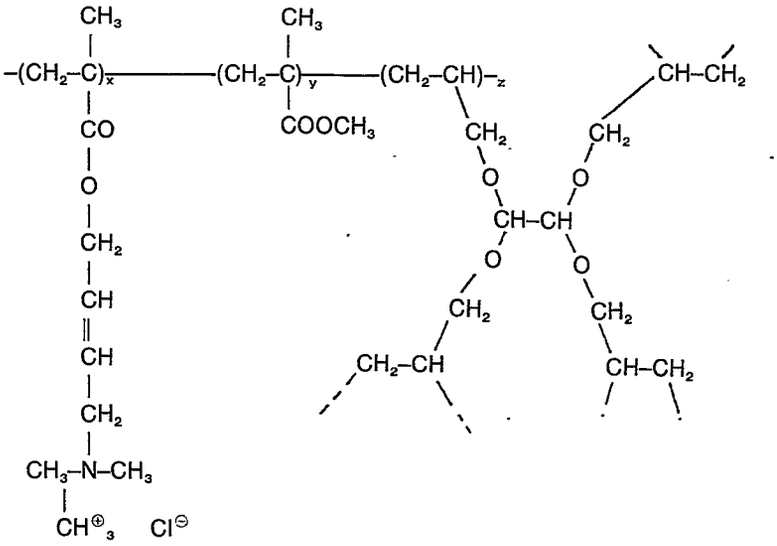
1



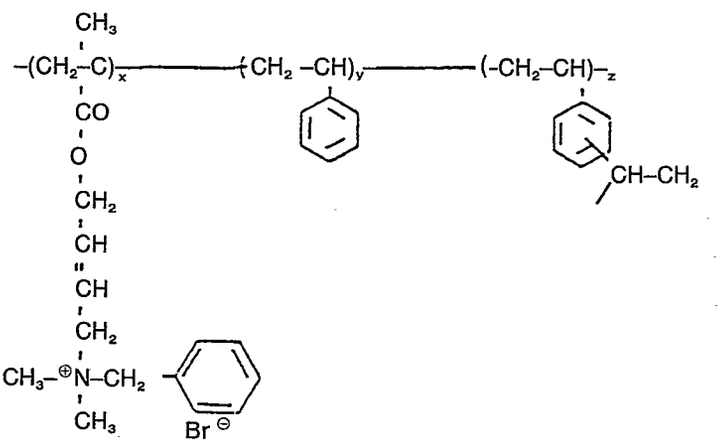
2



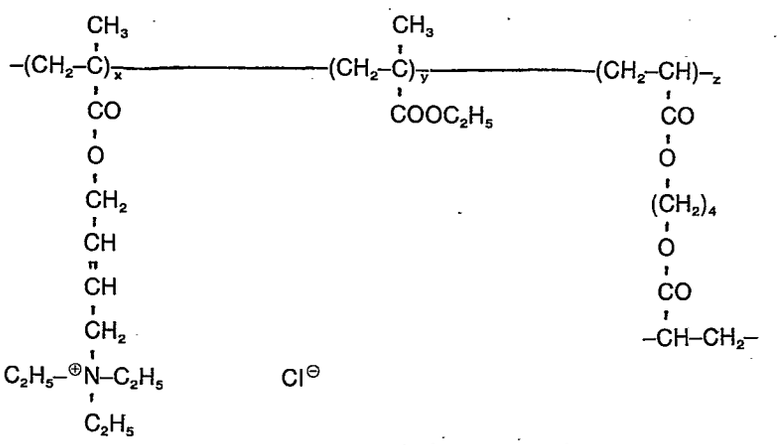
3



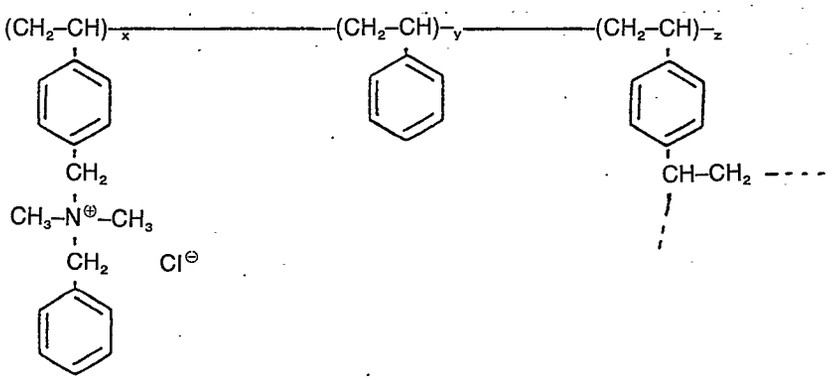
4



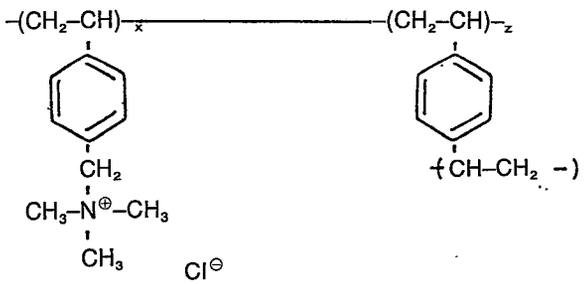
5



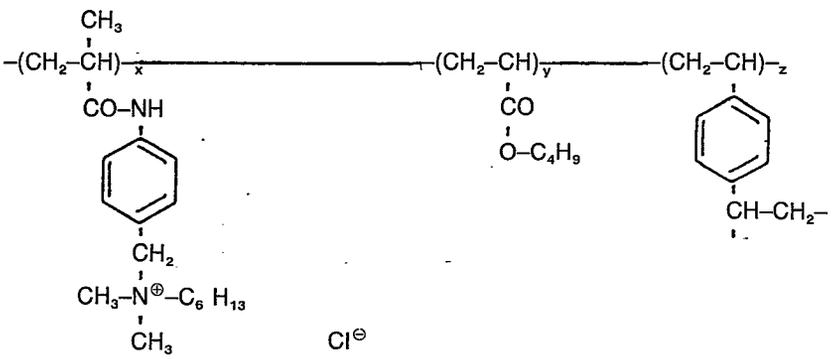
6



7



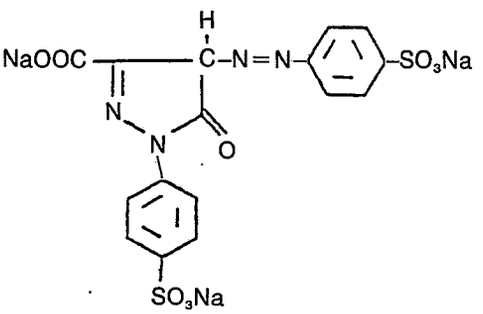
8



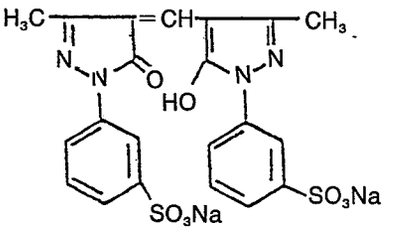
Als weiteren wesentlichen Bestandteil enthält die erfindungsgemässe Farbstoffzubereitung mindestens einen sauren Farbstoff. Hierfür kommen im wesentlichen solche Farbstoffe in Frage, die dem Fachmann als Antihalo- oder Filterfarbstoffe bekannt sind. Diese sind im allgemeinen in Wasser löslich und haben 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

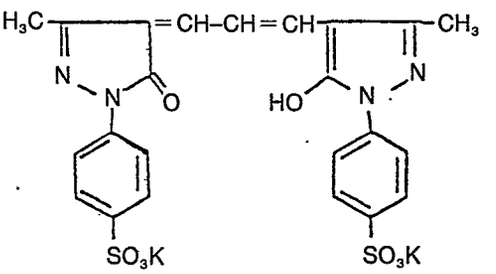
1



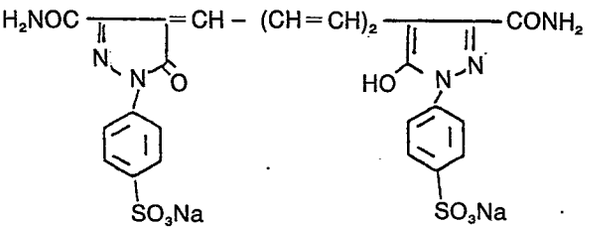
2



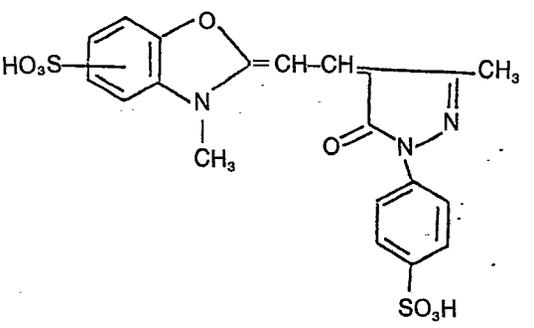
3



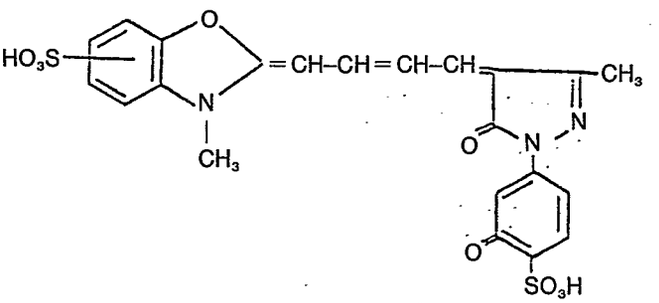
4



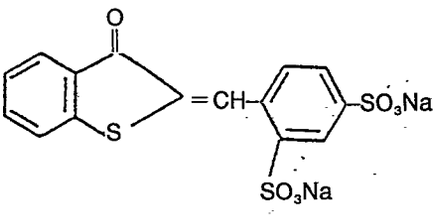
5



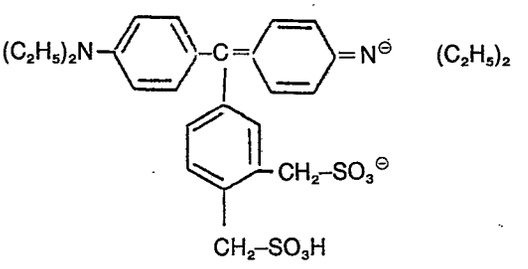
6



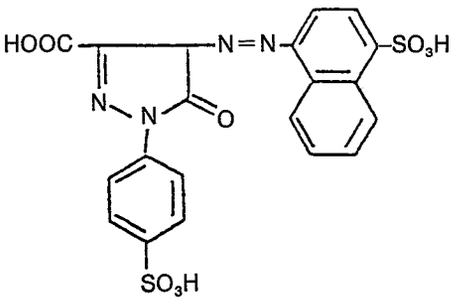
7



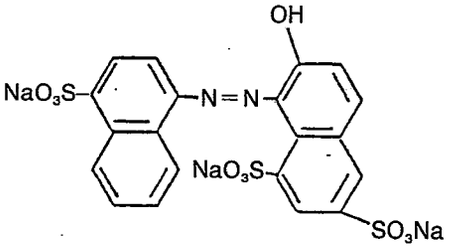
8



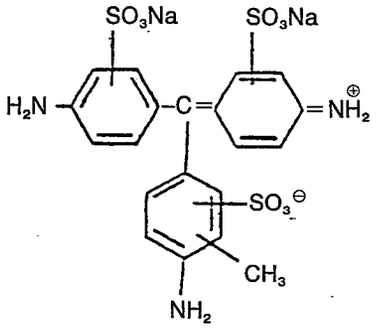
9



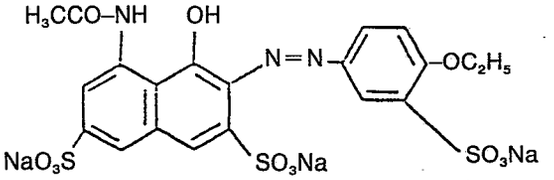
12



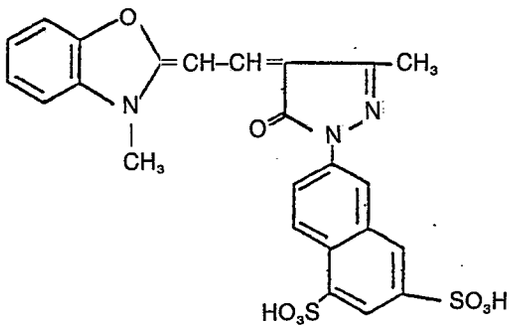
10



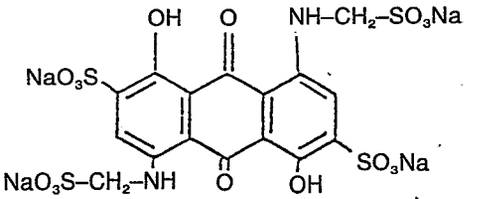
13



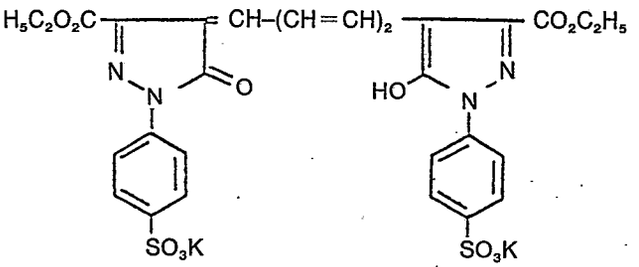
11



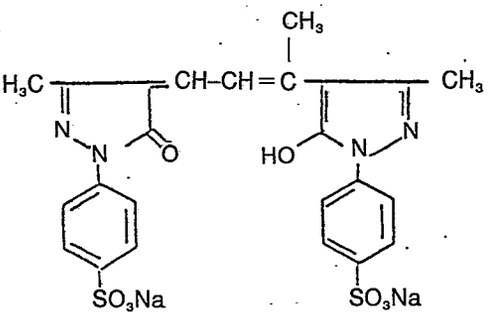
14



15



16



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 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 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 Dispergierbarkeit oder einer staubfreien Handhabung, könne 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. Verwiesen wird auf «Römpps Chemie-Lexikon», 7. Auflage, Seiten 3453 und 3454.

Mit Hilfe der erfindungsgemässen Farbstoffzubereitungen lassen sich gefärbte Schichten, insbesondere Filter- oder Lichthofschutzschichten in fotografischen Materialien mit geringem Aufwand herstellen, die in ihren Eigenschaften den nach herkömmlichen Verfahren aus Beizmittel und Farbstoff hergestellten gefärbten Schichten mindestens gleichwertig sind. Die mit der Verwendung der erfindungsgemässen Farbstoffzubereitung verbundenen 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-methacryloylbutenylammoniumchlorid-co-Styrol-co-Divinylbenzol) 49/49/2 Mol-% (Polymer 2) werden als 12,7%ige wässrige Dispersion 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 ausgefällt, abfiltriert, zweimal mit wenig Aceton gewaschen und im Vakuum bis 30 °C getrocknet. Es wird ein rotes 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 Latexbeize und der redispergierten Farbstoffzubereitung wurden mittels Laser-Streulichtmessungen bestimmt (vgl. Tabelle 1).

Beispiel 2

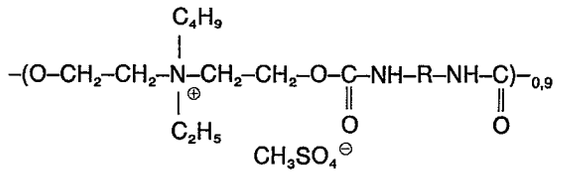
Zu 83,2 g des in Beispiel 1 beschriebenen Polymers als 12,7%ige Dispersion werden unter Rühren 1,461 g Farbstoff 14 zugesetzt. Nach 30 min. Rühren wird die entstandene Farbstoff-Polymer-Dispersion filtriert und durch Zugabe von 500 ml Aceton ausgefällt, abfiltriert, zweimal mit wenig Aceton gewaschen und im Vakuum bei 30 °C getrocknet. Es wird ein redispergierbares blaues Farbstoff-Beize-Pulver erhalten. Angaben zur Teilchengrösse in Tabelle 1.

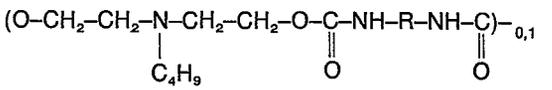
Beispiel 3

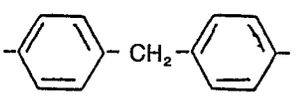
Zu 400 g des in Beispiel 1 beschriebenen Polymers als 14,7%ige Dispersion werden unter Rühren 41,8 g Farbstoff 2 zugegeben. Nach 1 h wird die entstandene Polymer-Farbstoff-Dispersion mit 2 l Aceton ausgefällt und filtriert. Der Rückstand wird in Aceton aufgeschlämmt, abgesaugt und getrocknet. Es wird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

Beispiel 4 (Vergleich)

Zu 34,16 g einer 20%igen wässrigen Lösung des kationischen Polyurethans gemäss DE-OS 2 315 304 der Formel





mit R = 80% $-(CH_2)_6-$ und 20% 

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.

In der folgenden Tabelle 1 sind die Teilchengrössen der Beizenlatices und der erfindungsgemässen Farbstoff-Beizen-Latices aufgeführt. An der Zunahme der Teilchengrössen ist erkennbar, dass der Farbstoff mit den Latexteilchen in einer Ionenaustauschreaktion reagiert hat. 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 vergiessen.

Tabelle 1

Beispiel	Mittlerer Teilchendurchmesser Beize	Beize + Farbstoff	Schicht nach Abmischung mit Gelatine
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 gleichkonzentrierten 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 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 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 Cellulosetriacetatträger 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. Ausserdem werden die Materialien folgender Farbnegativverarbeitung unterworfen:

Farbentwicklung:

3¼ Minuten bei 38 °C in einem Entwickler bestehend aus

Natriumhexamethaphosphat	2 g
Natriumsulfit (sicc.)	2,0 g
Natriumhydrogencarbonat	8 g
Natriumhydrogensulfat	7 g
Kaliumbromid	1,8 g
Natriumcarbonat (sicc.)	30 g
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:

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 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 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. Selbstdispergierende, bindemittelfreie, 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 mittleren Teilchendurchmesser von kleiner als 1 µm und einem Gehalt an quaternären Ammonium- oder Phosphoniumgruppen von mindestens 2 mVal/g besteht.

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

$$(-A-)_x\ (-M-)_y\ (-C-)_z \qquad (II)$$

worin bedeuten:

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

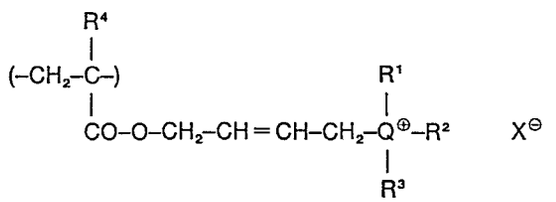
V den Rest eines polymerisierten Monomeren mit mindestens zwei polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Resten;

M den Rest eines polymerisierten Monomeren mit einem polymerisierbaren ethylenisch ungesättigen 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 1 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;

R^1, R^2 und R^3 jeweils einen carbocyclischen Rest oder einen Alkylrest, wobei R^1, R^2 und R^3 die gleiche eine voneinander verschiedene Bedeutung haben können, oder zwei der genannten Reste vervollständigen zusammen einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring;

R^4 Wasserstoff oder Alkyl,

$X^\ominus$ ein Anion.

Claims

1. Self-dispersing, binder-free, solid dye preparation consisting substantially of

a) a water-soluble acid dye, and
b) a water-insoluble basic carrier for the acid dye,

characterised in that the basic carrier consists of cross-linked polymer particles having an average particle diameter of less than 1 µm and a content of quaternary ammonium or phosphonium groups of at least 2 mVal/g.

2. Dye preparation according to Claim 1, characterised in that the basic carrier is a polymer having recurrent units of the following structure:

$$(-A-)_x\ (-M-)_y\ (-V-)_z \qquad (II)$$

wherein

A denotes the radical of a polymerised monomer having at least one polymerisable ethylenically unsaturated radical and at least one quaternary group;

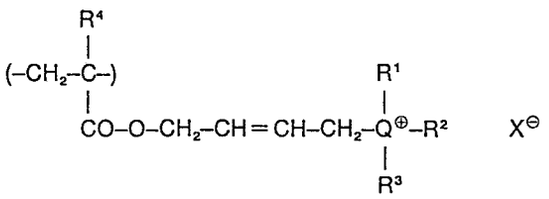
V denotes the radical of a polymerised monomer having at least two polymerisable ehtylenically unsaturated radicals;

M denotes the radical of a polymerised monomer having a polymerisable ethylenically unsaturated radical;

x, y and z denote the numerical values representing the proportion of the individual comonomers in the polymer, such that

x represents 10 to 99 mol %,
y represents 0 to 90 mol %, and
z represents 1 to 5 mol %.

3. Dye preparation according to Claim 2, characterised in that the structural element A corresponds to the following formula:



wherein

Q denotes a nitrogen or phosphorus atom;

R^1, R^2 and R^3 each denote a carbocyclic radical or an alkyl radical, it being possible for R^1, R^2 and R^3 to have identical different meanings, or two of these radicals together complete a 5- or 6-membered heterocyclic ring;

R^4 denotes hydrogen or alkyl, and

$X^\ominus$ denotes an anion.

Revendications

1. Préparation tinctoriale solide autodispersible sans liant, essentiellement composée

a) d'un colorant acide hydrosoluble, et
b) d'un support basique insoluble dans l'eau pour le colorant acide,

caractérisée en ce que le support basique est formé de particules de polymère réticulé ayant un diamètre moyen de moins de 1 µm et une teneur en groupes ammonium ou phosphonium quaternaire d'au moins 2 mVal/g.

2. Préparation tinctoriale suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le support basique est un produit de polymérisation à motifs récurrents de structure suivante:

$$(-A-)_x\ (-M-)_y\ (-V-)_z \qquad (II)$$

dans laquelle:

A est le reste d'un monomère polymérisé avec au moins un reste à insaturation éthylénique polymérisable et au moins un groupe quaternaire;

V est le reste d'un monomère polymérisé avec au moins deux restes à insaturation éthylénique polymérisables;

M est le reste d'un monomère polymérisé avec un reste à insaturation éthylénique polymérisable;

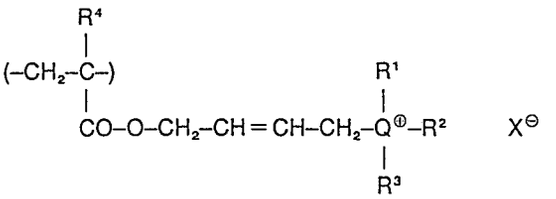
x, y, z sont les valeurs numériques caractérisant la proportion des comonomères individuels dans le polymère, à savoir de sorte que

x représente 10 à 99 moles %,

y représente 0 à 90 moles %,

z représente 1 à 5 moles %.

3. Préparation tinctoriale suivant la revendication 2, caractérisée en ce que l'élément structural A répond à la formule suivante:



dans laquelle:

Q désigne un atome d'azote ou de phosphore;

R^1, R^2 et R^3 représentent chacun un reste carbocyclique ou un reste alkyle, R^1, R^2 et R^3 pouvant avoir la même définition ou être différents les uns des autres, ou bien deux des restes mentionnés complètent ensemble un noyau hétérocyclique pentagonal ou hexagonal;

R^4 est l'hydrogène ou un groupe alkyle,

$X^{\ominus}$ est un anion.