



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 652 T2** 2005.07.21

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 016 675 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 652.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 204 346.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **16.12.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.07.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **14.07.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.07.2005**

(51) Int Cl.7: **C08F 2/44**

(30) Unionspriorität:

221083 28.12.1998 US

(73) Patentinhaber:

Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US

(74) Vertreter:

**WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und
Rechtsanwälte, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Wang, Yongcai, Rochester, New York 14650-2201,
US; Bello, James Lee, Rochester, New York
14650-2201, US; Decker, David Edward,
Rochester, New York 14650-2201, US; Smith,
Dennis Edward, Rochester, New York 14650-2201,
US**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von nichtwässriger Verbundpartikelwachs enthaltender Dispersion**

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung eines Verbund-Wachsteilchens mit verbesserter Kolloidstabilität in einem organischen Lösungsmittelmedium und insbesondere auf die Herstellung einer nichtwässrigen Dispersion aus Verbund-Wachsteilchen mit einer vorherrschenden Wachsphase und einer Polymerphase. Noch spezieller ist die Erfindung auf die Auswahl von Polymerisationskatalysatoren für die Herstellung bestimmter Polymerphasenkompositionen gerichtet.

[0002] Wachse sind in großem Umfang zur Oberflächenbeschichtung verwendet worden, um Artikeln verbesserte Sperrschichteigenschaften, Antiblockiereigenschaften, Scheuer- und Kratzfestigkeit, geregelte Freigabeigenschaften, Gleit- und Schmierfähigkeit und Wasserabweisung zu erteilen. Wachse sind zum Beispiel als Oberflächenfinish auf Süßwaren, Schokoladenriegeln, Kaugummi und vergleichbaren Produkten eingesetzt worden; als Additive in Polituren für Möbel, Leder, Böden, Automobile und Obst, als pharmazeutische Überzüge auf Pillen, als Bestandteile von Cremes und Lippenstiften, als Additive in Kunststoffolien-Emulsionen, Kohlepapier und Tinten, Anstrichfarben und Lacken, Entformungsmitteln, für den Metallguss, für laminierte Pappschachteln, für Mischungen zur Wasserdichtmachung.

[0003] Wässrige Wachsdispersionen mit Teilchen von kolloidaler Größenordnung (0,01 bis 5 Mikrometer, typischerweise von 0,01 bis 1 Mikrometer) sind allgemein bekannt. Nichtwässrige Wachsdispersionen mit Teilchengrößen im kolloidalen Bereich sind schwierig herzustellen. Wachs kann mechanisch mit viskosen nichtwässrigen Medien (Viskosität beispielsweise größer als 1000 Centipoise) compoundiert werden. Das Problem bei dieser Vorgehensweise liegt darin, dass es schwierig ist, die Teilchengröße vorauszusagen und noch schwieriger, sie zu reproduzieren. Die resultierenden Dispersionen sind keine echten kolloidalen Dispersionen, und bei Verdünnen setzen sich Wachsteilchen ab oder fallen aus.

[0004] Wachse sind in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders in polaren organischen Lösungsmitteln, unlöslich. Beschichtungen können unter Verwendung von hochtoxischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Propylendichlorid, das auf der P/U-Gefahrstoffliste der Environmental Protection Agency steht, hergestellt werden.

[0005] In der Fachwelt gehört es zum etablierten Wissen, Wachs in Latexformulierungen zu inkorporieren. US-A-4,569,896 beschreibt die Herstellung einer Tonerkomposition, die Harzteilchen eines aufgepfropften Styrol/Methacrylat-Copolymers einschließt oder ein niedermolekulares Wachs und ein zweites Harz aus einem Terpolymer von Styrol, Acrylat und Acrylnitril enthält. Der Entwickler enthält auch Magnetit-Teilchen und Ruß. US-A-5,034,454 beschreibt die Herstellung eines vernetzbaren, in Wasser dispergierbaren Acrylcopolymers, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Polymerisation in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Wachses ausgeführt wird. Die Polymerisation schließt 1 bis 15 Gewichtsprozent eines Wachses ein. US-A-5,395,877 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines verstärkten wachsreichen Vinyllatex, der in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Wachses unter Bedingungen copolymerisiert wird, die zu einem niedermolekularen Harz führen. Das Copolymer wird mit Ammoniumhydroxid oder wässrigem Alkali behandelt und als Co-Tensid in einer zweiten wässrigen Emulsionspolymerisation von Vinylmonomeren eingesetzt, die den verstärkten Vinyllatex ergibt. US-A-4,766,059 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung fester kugelförmiger Perlen mit einer mittleren Größe zwischen 0,5 und 20 Mikrometer. Die Polymerperlen enthalten ein polymeres harzartiges Material und ein wasserunlösliches Wachs. Das Verfahren zur Herstellung derartiger Perlen beinhaltet die Verwendung eines mit Wasser mischbaren oder nicht mischbaren niedrigsiedenden Lösungsmittels zur Auflösung sowohl der polymeren Materialien als auch des Wachses und die anschließende Entfernung des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemischs durch Verdampfen. Dies erfordert große Verfahrensanlagen und eine zeitaufwändige Verfahrensdurchführung, wodurch die Kosten ansteigen. US-A-5,695,919 beschreibt ein mit Schmiermittel imprägniertes Kern/Hülle-Polymereteilchen, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymereteilchen einen in dem organischen Medium unlöslichen Kernteil umfasst sowie einen Hüllenteil, der sowohl zu dem Kernteil als auch zu dem organischen Medium Affinität besitzt. Es beschreibt auch ein Verfahren zur Herstellung der mit Schmiermittel imprägnierten Teilchen. Wenn das Verfahren jedoch zur Herstellung einer Polymerhülle eingesetzt wurde, die ein nichtionisches wasserlösliches Vinylmonomer enthielt, verlor das resultierende Teilchen vollständig seine Affinität gegenüber organischen Lösungsmitteln als Medien.

[0006] US-A-4,608,401 beschreibt ein Verfahren zur Einkapselung diskreter feinverteilter wasserunlöslicher in einem wässrigen Medium suspendierter Feststoffteilchen mit einer wasserunlöslichen polymeren Hülle, das folgende Schritte umfasst: (1) Suspension in einem wässrigen Medium unter Rühren, das weniger heftig erfolgt, als Mischen mit hohen Scherkräften, (a) von feinverteilten Feststoffteilchen, die praktisch frei sind von

ionischen Ladungen einer Stärke, die bei der sich anschließenden Initiierung der Additionspolymerisation Ausflockung verursachen könnte, und (b) eines wasserunlöslichen Monomers, das durch Additionspolymerisation ein von ionisch geladenen Gruppen freies wasserunlösliches Polymer bilden kann, in Gegenwart eines (c) wasserlöslichen, nichtionischen, oberflächenaktiven Stabilisators mit einem HLB-Wert von mindestens 13, der in Mengen vorliegt, die ausreichen, eine ganz allgemein stabile Suspension der schließlich entstandenen polymereingehüllten Teilchen zu bilden; (2) Einführung eines die Additionspolymerisation initiierenden Mittels, bei dem es sich nicht um ein anionisches oder kationisches oberflächenaktives Mittel oder Dispersionsmittel handelt und das nicht durch Zersetzung solche Stoffe bildet, in Mengen, die für die Initiierung der Additionspolymerisation des vorliegenden Monomers ausreichen, und, während oder nach der Einführung des Initiators; (3) Unterwerfung der resultierenden Suspension unter die Bedingungen der Suspensionspolymerisation bei Aufrechterhaltung der praktischen Abwesenheit von anionischen oder kationischen oberflächenaktiven Substanzen oder Dispergiemitteln.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung einer nichtwässrigen Dispersion von Verbund-Wachsteilchen zu schaffen, die vorherrschend eine Wachsphase enthalten und eine Polymerphase, die eine Verbindung enthält, die frei ist von Ionenladungen tragenden Gruppen und unter Bildung eines wasserlöslichen Homopolymers eine Additionspolymerisation eingehen kann.

[0008] Bei der vorliegenden Erfindung handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung einer stabilen kolloidalen nichtwässrigen Wachsteilchendispersion. Das Verfahren schließt die Schritte der Bildung eines Gemischs eines ersten Vinylmonomers einer polymerisierbaren, mono-alpha, beta-ungesättigten olefinischen Verbindung, frei von Gruppen mit Ionenladungen und zur Additionspolymerisation befähigt, eines zweiten zur Additionspolymerisation befähigten Vinylmonomers und von Wachsteilchen in einem wässrigen Medium ein. Das Gemisch wird unter Bildung einer wässrigen Dispersion von Verbund-Wachsteilchen mit einem Azo- oder Diazoinitiator polymerisiert. Die Wachsteilchen werden erneut in einem organischen Lösungsmittel dispergiert.

[0009] Eine Methode zur Herstellung einer kolloidalen, stabilen, nichtwässrigen Verbund-Wachsteilchendispersion wurde entdeckt. Das Verfahren schließt die Polymerisation eines Vinylmonomeren-Gemischs mit einem Emulsionspolymerisationsverfahren in Gegenwart von vorgeformten wässrigen Wachsteilchen unter Verwendung eines Azo- oder Diazoinitiators und die erneute Dispergierung des resultierenden Reaktionsprodukts in einem organischen Lösungsmittel als Medium ein. Das Vinylmonomeren-Gemisch schließt mindestens zwei polymerisierbare, mono-alpha, beta-ungesättigte olefinische Verbindungen ein, von denen mindestens eine frei ist von Ionenladungen tragenden Gruppen und unter Bildung eines wasserlöslichen Homopolymers eine Additionspolymerisation eingehen kann, und mindestens eine der Verbindungen weitgehend wasserunlöslich ist und durch Additionspolymerisation ein wasserunlösliches Homopolymer bilden kann. Das Wachs ist bei Raumtemperatur fest. Das Verhältnis von Wachs zu Polymer liegt vorzugsweise im Bereich von 10:90 bis 95:5 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30:70 bis 70:30.

[0010] Das erfindungsgemäße Verfahren bietet gegenüber den im Rahmen des bisherigen Standes der Technik beschriebenen Methoden eine Reihe von Vorteilen: (1) Es ist unempfindlich gegenüber der Anwesenheit von oberflächenaktiven Substanzen mit starken ionischen Gruppen, und das Verfahren muss nicht im Wesentlichen nichtionisch ablaufen; (2) ist es möglich, stabile, nichtwässrige dispergierbare Verbund-Wachsteilchen bei hohen Verhältnissen von Wachs zu Polymer herzustellen; und (3) ist es möglich, Verbund-Wachsteilchen mit einem Polymer herzustellen, das eine beträchtliche Menge an nichtionischen wasserlöslichen Vinylmonomeren enthält, ohne dass die Affinität der Verbund-Wachsteilchen gegenüber organischen Lösungsmitteln als Medien beeinträchtigt wird.

[0011] Die mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Verbund-Wachsteilchen können bequem aus der resultierenden wässrigen Dispersion in ein als Lösungsmittel für das Polymer dienendes nichtwässriges Medium überführt werden. Alternativ können die Verbund-Wachsteilchen zunächst aus der wässrigen Dispersion isoliert werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung, und dann in eine nichtwässrige Beschichtungskomposition inkorporiert werden.

[0012] In einer speziellen Ausführungsform richtet sich die Erfindung auf ein einen Träger und eine Schicht umfassendes bildgebendes Element und ist dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht mit einem Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellte Verbund-Wachsteilchen enthält. Das Emulsionspolymerisationsverfahren schließt die Polymerisation eines Vinylmonomeren-Gemischs in Gegenwart von vorgeformten wässrigen Wachsteilchen mit einem öllöslichen Azo-Initiator und die erneute Dispergierung des resultierenden Reaktionsprodukts in einem organischen Lösungsmittel als Medium ein. Das Vinylmonomeren-Gemisch umfasst mindestens zwei polymerisierbare, mono-alpha, beta-ungesättigte olefinische Verbindungen, von denen mindestens

eine frei ist von Ionenladungen tragenden Gruppen und unter Bildung eines wasserlöslichen Homopolymers eine Additionspolymerisation eingehen kann, und mindestens eine der Verbindungen weitgehend wasserunlöslich ist und durch Additionspolymerisation ein wasserunlösliches Homopolymer bilden kann. Das Wachs ist bei Raumtemperatur fest. Das Verhältnis von Wachs zu Polymer liegt vorzugsweise im Bereich von 10:90 bis 95:5 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 30:70 bis 70:30.

[0013] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung schließt die Polymerisation in Gegenwart von vorgeformten wässrigen Wachsteilchen ein. Das Wachs ist bei Raumtemperatur fest. Wachs, das sich für die praktische Anwendung der Erfindung eignet, ist zum Beispiel in Literaturquellen wie "The Chemistry and Technology of Waxes", A. H. Warth, 2. Aufl., Reinhold Publishing Corporation, New York, N.Y. 1956, und "Plastics Additives and Modifiers Handbook", Kapitel 54-59, J. Ederibaum (Herausgeber), Van Nostrand Reinhold, New York, N. Y. 1992, beschrieben worden. Geeignete Wachse schließen Kohlenwasserstoffe und/oder Ester enthaltende Wachse ein, z.B. tierische Wachse wie beispielsweise Bienenwachs, pflanzliche Wachse wie beispielsweise Carnaubawachs, Paraffinwachse, mikrokristalline Wachse, Fischer-Tropsch-Wachse, Polyethylenwachse, Polypropylenwachse und deren Gemische.

[0014] Vorgeformte wässrige Wachsdispersionen (oder -emulsionen) bestehen vor allem aus Wachsteilchen, Dispergiernmitteln/Tensiden und Wasser. Die Dispergiernmittel können nichtionisch, anionisch und kationisch sein und können polymer sein und in Mengen von bis zu 20 % des Wachses verwendet werden. Wachsteilchen können mit unterschiedlichen, dem Fachmann geläufigen Methoden hergestellt werden. Sie können zum Beispiel durch Pulverisieren und Klassieren trockener Wachse oder durch Sprühtrocknen einer Wachse enthaltenden Lösung und sich anschließender erneuter Dispersierung der resultierenden Teilchen in Wasser mit einem Dispergiernmittel hergestellt werden. Sie können mit einem Suspensionsverfahren hergestellt werden, das die Auflösung eines Wachses in beispielsweise einem mit Wasser nichtmischbaren Lösungsmittel, die Dispergierung der Lösung in Gestalt kleiner flüssiger Tröpfchen in einer wässrigen Lösung und die Entfernung des Lösungsmittels durch Verdampfen oder andere geeignete Methoden einschließt. Sie können durch mechanisches Schleifen eines Wachsmaterials in Wasser in Gegenwart eines Dispergiernmittels auf eine angestrebte Teilchengröße, Erhitzen der in Wasser dispergierten Wachsteilchen auf Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunkts und Abkühlen der geschmolzenen Teilchen in Wasser unter Bildung einer stabilen Wachsemulsion hergestellt werden.

[0015] In der vorliegenden Erfindung werden die vorgeformten wässrigen Wachsdispersionen vorzugsweise durch die Verfahren der sogenannten „atmosphärischen Emulgierung“ und „Druckemulgierung“ gebildet. Die Methode der atmosphärischen Emulgierung wird verwendet, um Wachsdispersionen von Wachsen mit Schmelzpunkten unterhalb des Siedepunkts von Wasser herzustellen. Das Verfahren schließt typischerweise das Zusammenschmelzen von Wachs und Tensid und die wahlweise Zugabe einer Base zu der Schmelze ein. Dann wird unter kräftigem Rühren (Wasser zu Wachs) heißes Wasser langsam zu der Wachsschmelze gegeben. Eine Wachsemulsion kann auch in der Weise hergestellt werden, dass eine Mischung von geschmolzenem Wachs/Tensid unter kräftigem Rühren zu kochendem Wasser gegeben wird. Die Druckemulgierung ist im Allgemeinen für ein Wachs mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 100 °C erforderlich. Sie entspricht, bis auf die Temperaturen oberhalb des Siedepunkts von Wasser, dem oben beschriebenen Verfahren. Normalerweise werden Reaktionsgefäße verwendet, die für hohe Drucke ausgelegt sind.

[0016] Das für die vorliegende Erfindung geeignete Vinylmonomeregemisch schließt mindestens zwei polymerisierbare, mono-alpha, beta-ungesättigte olefinische Verbindungen ein, von denen mindestens eine (Vinylmonomer I) frei ist von Ionenladungen tragenden Gruppen und unter Bildung eines wasserlöslichen Homopolymers eine Additionspolymerisation eingehen kann, und mindestens eine der Verbindungen (Vinyl Monomer II) weitgehend wasserunlöslich ist und durch Additionspolymerisation ein wasserunlösliches Homopolymer bilden kann. Olefinisch ungesättigte Monomere, die sich als Vinylmonomer I eignen, können zum Beispiel (Meth)acrylamid wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylolacrylamid und Isopropylacrylamid, Polyethylenglykol(meth)acrylate, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Vinylmethylether einschließen. Olefinisch ungesättigte Monomere, die sich als zweites Vinylmonomer eignen, schließen nahezu alle Monomere ein, die unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation, unter Bildung von Polymeren, die frei von Ionenladungen tragenden Gruppen und im Wesentlichen wasserunlöslich sind, Additionspolymerisationen eingehen. Typische sich eignende Monomere schließen deshalb zum Beispiel Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, n-Octylacrylat, Laurylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Nonylacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Styrol, t-Butylstyrol, Vinyltoluol, Butadien, Isopren ein.

[0017] Die mit der vorliegenden Erfindung verbundene Polymerisationsreaktion wird mit einem Initiator oder einem Katalysator eingeleitet und unterhalten, der den in der herkömmlichen Emulsionspolymerisation verwendeten Verbindungen sehr ähnlich ist, allerdings mit dem Unterschied, dass die üblichen Peroxide und Hydroperoxide als Initiatoren hier nicht in Frage kommen. Es zeigt sich, dass die mit Peroxid-Initiatoren hergestellten Verbund-Wachsteilchen in nichtwässrigen Medien nicht erneut dispergiert werden können. Als Katalysatoren für die praktische Umsetzung der vorliegenden Erfindung eignen sich am besten Azo- und Diazoverbindungen wie zum Beispiel 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2,3-dimethylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,3,3-trimethylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2-isopropylbutyronitril), 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbonitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) und Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat. Die Menge der verwendeten Initiatoren folgt ganz allgemein der in einer herkömmlichen Emulsionpolymerisation geübten Praxis. Im Allgemeinen können die Mengen zwischen 0,2 und 3 oder 4 Gewichtsprozent oder möglicherweise mehr der Gesamtmonomere ausmachen. Es wird allgemein anerkannt, dass hohe Initiatorkonzentrationen zu niedrigeren Molekulargewichten der sich ergebenden Polymere tendieren. Wenn die Polymerisation in mehreren Stufen ausgeführt wird, wird die Initiatormenge am Anfang oder in der Initiierungsstufe so gewählt, dass sie der dann vorliegenden Monomermenge entspricht, und weitere Initiatoren werden während der verzögerten Zugabestufe entsprechend der verzögerten Monomerenzugabe zugesetzt. Grundsätzlich werden in jedem Fall die Initiatoren in dem Maße zugeführt, wie sie für eine glatt verlaufende und leicht regelbare Reaktionsführung benötigt werden. Tenside, die in der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, schließen zum Beispiel ein Sulfat, ein Sulfonat, eine kationische Verbindung, eine amphotere Verbindung und ein polymeres Schutzkolloid ein. Spezifische Beispiele werden in "McCUTCHEON' S Band 1: Emulsifiers & Detergents, 1995, North American Edition" beschrieben. Kettenübertragungsmittel können ebenfalls zur Regelung der Eigenschaften der gebildeten Polymerteilchen eingesetzt werden.

[0018] Allgemein gesprochen entsprechen die in Anwendung des vorliegenden Verfahrens gewählten Reaktionsbedingungen hinsichtlich solcher Variablen wie Temperatur, Zeit, Rühren, Ausrüstung und so weiter den in herkömmlichen Emulsionspolymerisationen angewandten Bedingungen. Die Reaktionstemperatur kann auf einem konstanten Wert gehalten werden oder zwischen 50 und 80 oder 90 °C variieren. Wenn die Reaktionstemperatur variiert, liegt die Ausgangstemperatur gewöhnlich bei 50 bis 55 °C, und da die Reaktion exotherm abläuft, steigt die Temperatur.

[0019] Die Reaktionszeit ist schwierig vorherzusagen, weil sie von anderen Variablen abhängt wie beispielsweise der zugegebenen Initiatormenge, der Reaktionstemperatur und so weiter. Ist die Menge an Monomer klein, kann die Reaktion innerhalb von etwa einer Stunde beendet sein, aber bei größeren Mengen dauert die Reaktion gewöhnlich 3 bis 4 Stunden. Eine Nachheizstufe von 1/2 bis 1 Stunde im Anschluss an die komplette Zugabe des Monomers kann vorgesehen werden, um sicherzustellen, dass die Polymerisation vollständig abgelaufen ist und kein freies Monomer mehr vorliegt. Die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Ingredientien ist nicht kritisch und kann variiert werden. Gewöhnlich wird, in der angegebenen Reihenfolge, zuerst das Wasser in den Reaktor gefüllt, dann die wässrige Wachsdispersion und dann das Monomer; alle diese Stoffe werden unter kräftigem Rühren zugesetzt, anschließend folgen die Initiatoren, aber andere Reihenfolgen sind auch möglich.

[0020] In einer der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung wird das Polymerisationsverfahren in Gegenwart von vorgeformten wässrigen Wachsteilchen sequentiell ausgeführt (siehe zum Beispiel Padget, J. C. in Journal of Coating Technology, Bd. 66, Nr. 839, Seiten 89 bis 105, 1994). In diesem Verfahren wird die Polymerisation so geführt, dass das Monomer unterdosiert bleibt.

[0021] Das in den Verbund-Wachsteilchen der vorliegenden Erfindung enthaltene Copolymer ist dahingehend konzipiert, dass es fest mit der Wachsphase verbunden ist und eine gute Kompatibilität gegenüber einem Lösungsmittelmedium aufweist. Die Definition der Kompatibilität des Copolymers gegenüber dem Lösungsmittelmedium gelingt anhand des Konzepts des „Kennfelds der Polymerlöslichkeiten“ (siehe zum Beispiel Ramsbothan, J. in Progress in Organic Coatings, Bd. 8, Seiten 113-141, 1980; und Wicks, Jr. Z. W., Jones, F. N., und Papas, S. P. in Organic Coatings, Seiten 229-239, 1992, John Wiley & Sons, Inc.). Als organische Lösungsmittel können alle Lösungsmittel mit zufriedenstellenden Ergebnissen eingesetzt werden, die gewöhnlich in Beschichtungskompositionen verwendet werden.

[0022] Wenn das in den Verbund-Wachsteilchen der vorliegenden Erfindung enthaltene Polymer in einem nichtwässrigen Medium löslich sein soll, ist es erforderlich, dass das Polymer physikalisch oder chemisch fest an die Wachsphase gebunden ist. Es könnte sonst das Polymer von der Wachsphase heruntergelöst werden, und die Verbund-Wachsteilchen würden ihre Stabilität verlieren. Chemische Bindung kann durch Aufpfropfen

des Polymers auf die Wachphase erreicht werden. Einer der Mechanismen könnte auf der Abstraktion von Wasserstoff von dem Wachsmolekül durch in dem System vorhandene freie Radikale beruhen, wodurch aktive Zentren entstehen, von denen aus die Polymerkette wachsen kann.

[0023] Die mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Verbund-Wachsteilchen können bequem von der resultierenden wässrigen Dispersion in ein nichtwässriges Medium übertragen werden, das ein Lösungsmittel für das Polymer darstellt. Alternativ können die Verbund-Wachsteilchen zunächst aus der wässrigen Dispersion isoliert werden, zum Beispiel durch Sprühtrocknung, und dann in eine nichtwässrige Beschichtungskomposition inkorporiert werden.

[0024] Bei den bildgebenden Elementen der vorliegenden Erfindung kann es sich um viele unterschiedliche Typen handeln, je nachdem, für welchen speziellen Zweck sie vorgesehen sind. Ins Einzelne gehende Angaben bezüglich der Zusammensetzung und Funktion einer großen Zahl unterschiedlicher bildgebender Elemente werden in US-A-5,300,676 und in den dort enthaltenen Quellen gemacht. Derartige Elemente schließen beispielsweise fotografische, elektrofotografische, elektrostografische, fotothermografische, elektrothermografische, auf Migration, dielektrischer Aufzeichnung und thermischem Farbstofftransfer basierende bildgebende Elemente ein. Schichten in bildgebenden Elementen, bei denen es sich nicht um die bilderzeugende Schicht handelt, werden gewöhnlich als Hilfsschichten bezeichnet. Es gibt viele verschiedene Typen von Hilfsschichten wie beispielsweise Haftsichten, Rücksichten, Zwischenschichten, Decksichten, Empfangsschichten, Abziehschichten, antistatische Schichten, transparente magnetische Schichten und dergleichen.

[0025] Trägermaterialien für ein bildgebendes Element verwenden oft Hilfsschichten, die glasartige hydrophobe Polymere wie zum Beispiel Polyacrylate, Polymethacrylate, Polystyrole oder Celluloseester umfassen. Eine typische Anwendung für eine Hilfsschicht dieser Art ist ihr Einsatz als Rücksicht zur Erteilung von Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb, Verkratzen, Blockieren und die Bildung von glänzenden Druckstellen. Derartige Rücksichten können direkt auf das Trägermaterial aufgebracht werden, oder auf eine Primär- oder „Haft“ schicht oder als Deckschicht auf eine darunter befindliche Schicht wie beispielsweise eine antistatische Schicht, eine transparente magnetische Schicht oder dergleichen. Zum Beispiel beschreibt US-A-4,203,769 eine Vanadiumpentoxid enthaltende antistatische Schicht, die mit einer aus einem organischen Lösungsmittel aufgetragenen cellulosischen Schicht überzogen wird. US-A-4,612,279 und US-A-4,735,976 beschreiben aus organischen Lösungsmitteln aufgetragene Schichten, die ein Gemisch von Cellulosenitrat und einem Acrylsäure oder Methacrylsäure enthaltenden Copolymer umfassen und als Decksichten für antistatische Schichten dienen.

[0026] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den bildgebenden Elementen der vorliegenden Erfindung um fotografische Elemente wie zum Beispiel fotografische Filme, fotografische Papiere oder fotografische Glasplatten, in denen die bilderzeugende Schicht eine strahlungsempfindliche Silberhalogenid-Emulsionsschicht darstellt. Die Dicke des Trägers ist nicht kritisch. Eine Trägerdicke von 2 bis 10 Mil (0,06 bis 0,30 Millimeter) kann verwendet werden. Die Träger haben typischerweise eine dem Fachmann wohlbekannte Grundbeschichtung oder Haftsicht, die zum Beispiel für einen Polyesterträger ein Vinylidenchlorid/Methylacrylat/Itaconsäure-Terpolymer oder Vinylidenchlorid/Acrylnitril/Acrylsäure-Terpolymer umfasst. Die Emulsionsschichten umfassen typischerweise ein filmbildendes hydrophiles Kolloid. Das am häufigsten verwendete Kolloid ist Gelatine, und Gelatine ist ein besonders bevorzugtes Material für den Einsatz in der vorliegenden Erfindung. Geeignete Gelatinen schließen alkalibehandelte Gelatine (Gelatine aus Rinderknochen oder -häuten), säurebehandelte Gelatine (Gelatine aus Schweinehäuten) und Gelatine-Derivate wie beispielsweise acetylierte Gelatine, Phthalatgelatine und so weiter ein. Andere hydrophile Kolloide, die für sich allein oder zusammen mit Gelatine eingesetzt werden können, schließen Dextran, Gummiarabikum, Zein, Casein, Pectin, Collagen-Derivate, Collodium, Agar-Agar, Pfeilwurz, Albumin und so weiter ein. Weitere geeignete hydrophile Kolloide sind wasserlösliche Polyvinyl-Verbindungen wie beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyacrylamid, Polyvinylpyrrolidon.

[0027] Die fotografischen Elemente der vorliegenden Erfindung können einfache Schwarzweiß- oder monochrome Elemente sein, die einen Träger umfassen, auf dem sich eine Schicht einer lichtempfindlichen Silberhalogenid-Emulsion befindet, oder sie können Mehrschichten- und/oder Mehrfarbenelemente sein.

[0028] Farbfotografische Elemente der vorliegenden Erfindung enthalten typischerweise farbstoffbilderzeugende Einheiten, die gegenüber jedem einzelnen der drei Primärbereiche des Spektrums empfindlich sind. Jede Einheit kann aus nur einer einzigen Silberhalogenid-Emulsionsschicht bestehen oder aus mehreren gegenüber einem bestimmten Bereich des Spektrums empfindlichen Emulsionsschichten. Die Schichten des Elements, einschließlich der Schichten der bilderzeugenden Einheiten, können in unterschiedlichen Reihenfolgen

angeordnet sein, wie dem Fachmann wohlbekannt ist.

[0029] Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes fotografisches Element umfasst einen Träger, auf dem sich mindestens eine blauempfindliche Silberhalogenid-Emulsionsschicht befindet, die mit einer einen gelben Bildfarbstoff liefernden Substanz verbunden ist, mindestens eine grünempfindliche Silberhalogenid-Emulsionsschicht, die mit einer einen Magenta-Bildfarbstoff liefernden Substanz verbunden ist, und mindestens eine rotempfindliche Silberhalogenid-Emulsionsschicht, die mit einer einen Cyan-Bildfarbstoff liefernden Substanz verbunden ist.

[0030] Zusätzlich zu den Emulsionsschichten können die Elemente der vorliegenden Erfindung in fotografischen Elementen gebräuchliche Hilfsschichten enthalten wie beispielsweise Deckschichten, Distanzschichten, Filterschichten, Zwischenschichten, Antilichthofschichten, den pH-Wert senkende Schichten (manchmal als Säureschichten und Neutralisationsschichten bezeichnet), Zeitsteuerungsschichten, opake reflektierende Schichten, opake lichtabsorbierende Schichten und so weiter. Bei dem Träger kann es sich um jeden in fotografischen Elementen verwendeten sich eignenden Träger handeln. Typische Träger schließen polymere Folien, Papier (einschließlich polymerbeschichtetem Papier) ein. Träger und andere Schichten der fotografische Elemente der vorliegenden Erfindung betreffende Einzelheiten sind in Research Disclosure, Pos. 36544, September, 1994, enthalten.

[0031] Die in den fotografischen Elementen der vorliegenden Erfindung verwendeten lichtempfindlichen Silberhalogenid-Emulsionen können grobkörnige, reguläre oder feinkörnige Silberhalogenidkristalle oder Gemische davon enthalten und können solche Silberhalogenide wie Silberchlorid, Silberbromid, Silberbromiodid, Silberchlorobromid, Silberchloriodid, Silberchlorobromiodid und deren Gemische umfassen. Die Emulsionen können zum Beispiel lichtempfindliche Silberhalogenid-Emulsionen mit tafelförmigen Körnern sein. Die Emulsionen können negativ arbeitende oder direktpositive Emulsionen sein. Sie können vorwiegend auf der Oberfläche der Silberhalogenidkörner latente Bilder erzeugen oder im Innern der Silberhalogenidkörner. Sie können in Übereinstimmung mit der üblichen Praxis chemisch und spektral sensibilisiert sein. Die Emulsionen sind typischerweise Gelatine-Emulsionen, obwohl andere hydrophile Kolloide in Übereinstimmung mit der üblichen Praxis verwendet werden können. Die Silberhalogenid-Emulsionen betreffenden Einzelheiten sind in Research Disclosure, Pos. 36544, September, 1994, und den dort zitierten Quellen enthalten.

[0032] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten fotografischen Silberhalogenid-Emulsionen können andere in der Fotografie gebräuchliche Zusatzstoffe enthalten. Geeignete Zusatzstoffe werden zum Beispiel in Research Disclosure, Pos. 36544, September 1994, beschrieben.

[0033] Geeignete Zusatzstoffe schließen Farbstoffe für die spektrale Sensibilisierung, Desensibilisatoren, Antischleiermittel, maskierende Kuppler, DIR-Kuppler, DIR-Verbindungen, Fleckenbildung verhindernde Mittel, Bildfarbstoffstabilisatoren, absorbierende Stoffe wie beispielsweise Filterfarbstoffe und UV-Absorber, lichtstreuende Stoffe, Beschichtungshilfsmittel, Weichmacher und Schmiermittel und dergleichen ein.

[0034] In Abhängigkeit von der Natur des in dem fotografischen Element verwendeten farbstoffbildliefernden Materials kann dieses in die Silberhalogenid-Emulsionsschicht oder in eine mit der Emulsionsschicht assoziierte separate Schicht inkorporiert werden. Das farbstoffbildliefernde Material kann jedes aus der Reihe der dem Fachmann bekannten Materialien sein wie zum Beispiel farbstoffbildende Kuppler, bleichbare Farbstoffe, Farbentwickler und Redoxfarbstoffe freisetzende Stoffe, und das speziell eingesetzte Material hängt von der Natur des Elements und von der Art des angestrebten Bilds ab.

[0035] Farbstoffbildliefernde Materialien, die mit herkömmlichen, für die Verarbeitung mit getrennten Lösungen vorgesehenen Colormaterialien verwendet werden, sind vorzugsweise farbstoffbildende Kuppler, das heißt, Verbindungen, die mit oxidiertem Entwickler unter Bildung eines Farbstoffs kuppeln. Bevorzugte Kuppler, die Cyanfarbstoffbilder erzeugen, sind Phenole und Naphthole. Bevorzugte Kuppler, die Magentafarbstoffbilder erzeugen, sind Pyrazolone und Pyrazolotriazole. Bevorzugte Kuppler, die Gelbfarbstoffbilder erzeugen, sind Benzoylacetanilide und Pivalylacetanilide.

[0036] Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung.

BEISPIELE

Beispiel 1 (Erfindung):

[0037] Ein gerührter, 438,3 g Michemlube 160 (25 % Feststoffgehalt, von Michelman, Inc.) enthaltender Reaktor wurde auf 85 °C erhitzt und während 2 Stunden mit N₂ gespült. 0,365 g Azobisisobutyronitril in 10 g Toluol wurde dann dem Reaktorinhalt zugefügt. Eine 109,6 g entionisiertes Wasser, 32,9 g 10 Gew.-% Triton X100 Tensid, 9,1 g 10 Gew.-% Natriumdodecylsulfonat Tensid, 87,7 g Methylmethacrylat, 21,9 g Vinylpyrrolidon und 0,18 g Azobisisobutyronitril enthaltende Emulsion wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden kontinuierlich zugeetzt. Die Reaktion wurde weitere 4 Stunden fortgesetzt, ehe der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die hergestellte Verbund-Wachsteilchendisersion wurde zur Entfernung etwaiger koagulierter Anteile durch Glasfasern filtriert.

[0038] Die resultierende Verbund-Wachsteilchendisersion hatte einen Feststoffgehalt von 31%. Die Teilchen enthalten rund mehr als 40 Gew.-% Carnaubawachs, 50 Gew.-% Methylmethacrylat/Vinylpyrrolidon-Copolymer (MMA/VP 80/20), der Rest besteht aus den eingesetzten Stabilisatoren/Dispergiermitteln. Die Verbund-Wachsteilchen erhalten die Bezeichnung Wachs-1.

[0039] Verbund-Wachsteilchen Wachs-2 bis Wachs-7 wurden auf ähnliche Weise hergestellt. Ihre Zusammensetzungen und andere Parameter sind in Tabelle 1 aufgelistet.

TABELLE 1

Beispiel	Wachsteilchen	Copolymer-Zusammensetzung
Beispiel 1 Wachs-1	ML160 (130 nm) Von Michelman, Inc.	Methylmethacrylat/Vinylpyrrolidon- Copolymer 80/20
Beispiel 2 Wachs-2	ML160 (130 nm) Von Michelman, Inc.	Methylmethacrylat/Vinylpyrrolidon- Copolymer 60/40
Beispiel 3 Wachs-3	ML160 (130 nm) Von Michelman, Inc.	Methylmethacrylat/Vinylpyrrolidon- Copolymer 90/10
Beispiel 4 Wachs-4	ML160 (130 nm) Von Michelman, Inc.	Methylmethacrylat/Vinylpyrrolidon- Copolymer 95/5
Beispiel 5 Wachs-5	ML160 (130 nm) Von Michelman, Inc.	Methylmethacrylat/Hydroxyethyl- methacrylat-Copolymer 97,5/12,5
Beispiel 6 Wachs-6	ML160 (130 nm) Von Michelman, Inc.	Methylmethacrylat/N,N-Dimethyl acrylamid-Copolymer 90/10
Beispiel 7 Wachs-7	ML160 (130 nm) Von Michelman, Inc.	Methylmethacrylat/Polyethylen- glykol- methacrylat-Copolymer Mn=360) 95/15

Beispiel 8 (Vergleich):

[0040] Ein gerührter, 438,3 g Michemlube 160 (25 % Feststoffgehalt, von Michelman, Inc.) enthaltender Reaktor wurde auf 85 °C erhitzt und während 2 Stunden mit N₂ gespült. 0,365 g Benzoylperoxid in 10 g Toluol wurde dann dem Reaktorinhalt zugefügt. Eine 109,6 g entionisiertes Wasser, 32,9 g 10 Gew.-% Triton X100-Tensid, 9,1 g 10 Gew.-% Natriumdodecylsulfonat-Tensid, 87,7 g Methylmethacrylat, 21,9 g Vinylpyrrolidon und 0,18 g Benzoylperoxid enthaltende Emulsion wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden kontinuierlich zugeetzt. Die Reaktion wurde weitere 4 Stunden fortgesetzt, ehe der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die hergestellte Verbund-Wachsteilchendisersion wurde zur Entfernung etwaiger koagulierter Anteile

durch Glasfasern filtriert.

[0041] Die oben hergestellten Verbund-Wachsteilchen wurden auf ihre Dispergierbarkeit in einigen häufig vorkommenden Lösungsmitteln getestet. Die Dispersionen wurden bei Raumtemperatur mit 0,8 Gew.-% Feststoffgehalt hergestellt. Die Qualität der Dispersionen und ihre Stabilität wurden durch Inaugenscheinnahme abgeschätzt. Die mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Verbund-Wachsteilchen lassen sich ohne Weiteres in einer Reihe von Lösungsmitteln zu Dispersionen mit sehr guter Lagerstabilität dispergieren. Andererseits sind die in dem Vergleichsbeispiel 8 hergestellten Verbund-Wachsteilchen nicht dispergierbar. Der einzige Unterschied zwischen dem Vergleichsbeispiel 8 und Beispiel 1 der Erfindung ist der eingesetzte Katalysator. Der in dem Vergleichsbeispiel 8 verwendete Polymerisationsinitiator ist Benzoylperoxid, und der in dem Beispiel der Erfindung verwendete Polymerisationsinitiator ist Azobisisobutyronitril.

Beispiel 9 (Vergleich):

[0042] Ein gerührter, 438,3 g Michemlube 160 (25 % Feststoffgehalt, von Michelman, Inc.) enthaltender Reaktor wurde auf 85 °C erhitzt und während 2 Stunden mit N₂ gespült. 0,365 g Benzoylperoxid in 10 g Toluol wurde dann dem Reaktorinhalt zugefügt. Eine 109,6 g entionisiertes Wasser, 32,9 g 10 Gew.-% Triton X100-Tensid, 9,1 g 10 Gew.-% Natriumdodecylsulfonat-Tensid, 93,2 g Methylmethacrylat, 16,4 g Methacrylsäure und 0,18 g Benzoylperoxid enthaltende Emulsion wurde über einen Zeitraum von 2 Stunden kontinuierlich zugesetzt. Die Reaktion wurde weitere 4 Stunden fortgesetzt, ehe der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die hergestellte Verbund-Wachsteilchendispersion wurde zur Entfernung etwaiger koagulierter Anteile durch Glasfasern filtriert.

[0043] Die in dem Vergleichsbeispiel 9 hergestellten Verbund-Wachsteilchen sind ohne Weiteres in einer Reihe von organischen Lösungsmitteln dispergierbar. Die Vergleichsbeispiele 8 und 9 unterscheiden sich in den eingesetzten Vinylcomonomeren. In dem Vergleichsbeispiel 8 ist das Vinylcomonomer ein Vinylpyrrolidon. Das Monomer besitzt keine ionisierbare Gruppe. Andererseits handelt es sich bei dem in Vergleichsbeispiel 9 verwendeten Vinylcomonomer um Methacrylsäure, die eine ionisierbare Gruppe aufweist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer stabilen kolloidalen, nichtwässrigen Dispersion von Wachsteilchen, das folgende Schritte umfasst:

Bildung eines Gemischs eines ersten Vinylmonomers, das eine polymerisierbare mono-alpha, beta-olefinisch-ungesättigte Verbindung, die keine Gruppen mit Ionenladungen enthält und durch Additionspolymerisation ein wasserlösliches Homopolymer bilden kann, und eines im wesentlichen in Wasser unlöslichen zweiten Vinylmonomers, das durch Additionspolymerisation ein wasserunlösliches Homopolymer bilden kann, sowie Wachsteilchen in einem wässrigen Medium, die bei Raumtemperatur fest sind, umfasst;

Polymerisation des Gemischs mit Hilfe eines Azo- oder Diazo-Initiators unter Bildung einer wässrigen Dispersion von Verbund-Wachsteilchen, und erneute Dispergierung der Wachsteilchen in einem organischen Lösungsmittel.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wachsteilchen tierische Wachse, pflanzliche Wachse, Paraffinwachse, mikrokristalline Wachse, Fischer-Tropsch-Wachse, Polyethylenwachse oder Polypropylenwachse umfassen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Medium zusätzlich ein Dispergierungsmittel umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Vinylmonomer Acrylamid, Methacrylamid, Polyethylenglykolacrylat, Polyethylenglykolmethacrylat, N-Vinyl-2-Pyrrolidon, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat oder Vinylmethylether umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite Vinylmonomer Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, n-Octylacrylat, Laurylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Nonylacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylidenchlorid, Vinylchlorid, Styrol, t-Butylstyrol, Vinyltoluol, Butadien oder Isopren umfasst.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Azo-Initiator 2,2'-Azobisisobutyronitril,

2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2,3-dimethylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,3,3-trimethyl-butyronitril), 2,2'-Azobis(2-isopropylbutyronitril), 1,1'-Azobis(cyclohexan-1-carbo-nitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2-(Carbamoylazo)iso-butyronitril, 4,4'-Azobis(4-Cyanovaleriansäure), Dimethyl-2,2'-Azobisisobutyrat umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Azo- oder Diazo-Initiator 0,2 bis 4 Gew.-% des ersten und zweiten Monomers umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen