

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

- ④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **24.10.90**      ⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **G 03 C 1/76**  
②① Anmeldenummer: **85103457.9**  
②② Anmeldetag: **23.03.85**

---

⑤④ **Fotographisches Trägermaterial für Schwarz/Weiss- und Farbfotografie.**

- |  |  |
|--|--|
| <p>③⑩ Priorität: <b>28.09.84 DE 3435639</b></p> <p>④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:<br/><b>09.04.86 Patentblatt 86/15</b></p> <p>④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die<br/>Patenterteilung:<br/><b>24.10.90 Patentblatt 90/43</b></p> <p>④④ Benannte Vertragsstaaten:<br/><b>AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE</b></p> <p>⑤⑥ Entgegenhaltungen:<br/><b>EP-A-0 052 735</b><br/><b>GB-A-2 078 236</b><br/><b>US-A-4 447 524</b></p> <p><b>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 1, Nr.</b><br/><b>103, 13. September 1977, Seite 3238 E 77; &amp;</b><br/><b>JP-A-52 35 625 (ORIENTAL SHASHIN KOGYO</b><br/><b>K.K.) 18-03-1977</b></p> | <p>⑦⑧ Patentinhaber: <b>Felix Schoeller jr. GmbH &amp; Co KG</b><br/><b>Burg Gretesch</b><br/><b>D-4500 Osnabrück (DE)</b></p> <p>⑦⑦ Erfinder: <b>Sack, Wieland, Dr. Dipl.-Phys.</b><br/><b>Deitinghauser Weg</b><br/><b>D-4516 Bissendorf (DE)</b><br/>Erfinder: <b>Anthonsen, Reiner</b><br/><b>Geschwister-Scholl-Strasse 13</b><br/><b>D-4550 Bramsche (DE)</b></p> <p>⑦④ Vertreter: <b>Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.</b><br/><b>Hubertusstrasse 2</b><br/><b>D-3000 Hannover 1 (DE)</b></p> <p>⑤⑥ Entgegenhaltungen:<br/><b>CHEMICAL ABSTRACTS, Band 100, Nr. 6,</b><br/><b>Februar 1984, Seite 541, Zusammenfassung</b><br/><b>43001b, Columbus, Ohio, US; &amp; SU-A-1 031 986</b><br/><b>(A.G. PROKOPENOK et al.) 30-07-1983</b></p> |
|--|--|

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).

**Beschreibung**

Die Erfindung betrifft ein Trägermaterial für schwarz/weiß- und farbfotografische Schichten, das zumindest einen mittels Elektronenstrahlen gehärteten Überzug enthält.

5 Es ist eine Vielzahl von Trägermaterialien für fotografische Schichten bekannt. Zu den verbreitetsten Trägern gehören Filmmaterialien und Papiere. Papiere sind in der Regel zusätzlich beschichtet. Insbesondere mit Kunstharzschichten überzogene wasserfeste Papiere haben eine breite Anwendung als Träger für fotografische Schichten gefunden. Aber auch mit speziellen Schichten überzogene Kunstharzfilme und Lamine sind bekannt. Die weiteste Verbreitung fanden beidseitig mit Polyolefinharz  
10 überzogene Papiere und mit pigmentierten Schichten überzogene Filmmaterialien (DAS 14 47 815, US 38 33 380, US 36 30 742, US 39 28 037). Solche Überzüge haben jedoch nur eine begrenzte Pigmentaufnahme, sind nicht kratzfest und sind ungeeignet für thermische Bildentwicklung.

In neuerer Zeit wurden in DAS 30 22 451, DAS 30 22 709 und GB—A 2 078 236 besonders fortschrittliche Papierträger beschrieben, die aus Basispapier mit mindestens einem in situ mit Hilfe eine  
15 Elektronenstrahlenhärtung hergestellten Überzug bestehen. Die Vorteile eines mit Elektronenstrahlen gehärteten Überzuges sind seine Kratzfestigkeit, das hohe Pigmentaufnahmevermögen und die im Vergleich zu Polyolefinüberzügen höhere Glätte der Oberfläche.

Kunstharzüberzüge sind nicht nur gegen Wasser, sondern auch gegen saure und alkalische fotografische Prozeßlösungen beständig und verhindern dadurch ein Eindringen dieser Lösungen in  
20 eventuell darunter liegende Papiere. Infolgedessen ist bei Papier oder Vliesbasis der zeitraubende Waschvorgang entscheidend verkürzt.

Alle Harzüberzüge, seien sie auf Papier oder auf Film, können Pigmente, Farbstoffe, optische Aufheller, Bildstabilisatoren, Antioxidantien oder andere Zusatzstoffe enthalten, soweit dies im Hinblick auf die angestrebten Eigenschaften eines aufliegenden fotografischen Bildes wünschenswert oder notwendig ist.  
25 Von den möglichen Zusätzen haben Pigmente und Farbstoffe die größte Bedeutung für den visuellen Eindruck eines auf dem Überzug befindlichen fotografischen Bildes. Sie bestimmen bei Farbbildern den Farbcharakter und sind entscheidend für die Bildschärfe der fotografischen Abbildungen.

Die fotografischen Schichten werden nach geeigneter Vorbehandlung der Harzoberfläche entweder direkt oder nach vorheriger Aufbringung einer Haftung vermittelnden Zwischenschicht auf die Oberfläche  
30 der Harzschicht gebracht. Bei diesen fotografischen Schichten handelt es sich vorzugsweise um solche Schichten, die unter dem Begriff der Silbersalz fotografie bekannt sind und entweder zur Erzeugung von Schwarz/Weiß- oder von Farbbildern dienen.

Gemäß DOS 30 22 451 oder DOS 30 22 709 mit Elektronenstrahlen gehärtete Harzüberzüge werden hergestellt, indem eine fließfähige Mischung auf die Oberfläche eines Papiers oder anderen Basisträgers  
35 aufgetragen, dort gleichmäßig verteilt und anschließend unter Schutzgas oder sonstiger Abdeckung mit energiereichen Elektronenstrahlen verfestigt wird. Die Mischungen enthalten als entscheidenden Bestandteil zumindest eine Substanz mit äthylenisch ungesättigten Doppelbindungen, die die Fähigkeit zur polymerisierenden Reaktion miteinander haben, wenn diese durch Bestrahlung initiiert wird.

Die mit Elektronenstrahlen gehärteten Schichten haben nun zwar im Vergleich zu Polyolefinschichten  
40 viele Vorteile, sind aber bislang auch noch mit Nachteilen behaftet. So gelang es trotz der großen Variationsbreite in der Zusammensetzung strahlengehärteter Schichten nicht, eine Schicht zu erzeugen, die in allen fotografischen Prozeßlösungen ein gleichermaßen gutes Verhalten zeigt. Vielmehr wurde festgestellt, daß die mit Elektronenstrahlen gehärteten Schichten sich gegenüber verschiedenen Prozeßlösungen unterschiedlich verhalten. Es gibt handelsübliche Colorentwicklerpräparate, die in  
45 Verbindung mit einer nachfolgenden Sauerstoffeinwirkung zu einer gelblichen Verfärbung der Oberfläche der strahlengehärteten Schicht führen. Diese Verfärbung ist zwar gering, aber deutlich sichtbar und kann weder durch das Stoppbad, noch durch gründliches Waschen verhindert werden. Sie tritt vor allem bei Anwendung solcher fotografischer Entwicklerlösungen auf, die ein aromatisches Aminderivat enthalten (z.B. Derivate von Phenylendiamin, Toluidin u.a.). Die Verwendung von Papieren mit strahlengehärtetem  
50 Überzug ist infolgedessen bislang beschränkt auf solche Prozesse, in denen andere Chemikalien zur Bildentwicklung benutzt werden, wie z.B. Hydrochinon.

Diese Gelbfärbung durch Colorentwickler tritt weder bei Polyolefinoberflächen auf, die Rutil oder Anatas oder ein anderes Weißpigment enthalten, noch ist sie an den klassischen Barytpapieren zu beobachten, die wenigstens einen im wesentlichen aus Bariumsulfat und Gelatine bestehenden Überzug  
55 tragen. Auch andere aus verschiedenen Kunstharzen und Weißpigment bestehenden Überzüge zeigen diese Anfärbung nicht, während bisher beschriebene strahlengehärtete Überzüge auf der Basis von Acrylaten, Methacrylaten oder Allylverbindungen mit Colorentwickler immer sichtbar angefärbt werden. Entscheidend für die Verfärbung mit Entwickler scheint demnach der Binderanteil, insbesondere eine mögliche Anwesenheit ungesättigter organischer Verbindungen zu sein.

Die Verfärbung von strahlengehärteten Überzügen mit Colorentwickler zeigt sich sowohl bei pigmentfreien Überzügen als auch bei Überzügen, die Weißpigment enthalten. In der Regel ist die Verfärbung bei pigmenthaltigen Überzügen sogar stärker als bei pigmentfreien Überzügen wie die nachstehende Tabelle 1 zeigt. (Der hier verwendete Binder bestand aus 62 Gew.-% Polyestertetraacrylat, 22,5 Gew.-% Glycerinpropoxitriacrylat und 15,5 Gew.-% Hexandioldiacrylat).

65

# EP 0 176 656 B1

TABELLE 1  
Schichtverfärbung durch Colorentwickler

	Verfärbung	
5	Schicht ohne Pigment	0,05
	Schicht mit 20 Gew.-% BaSO <sub>4</sub>	0,10
	Schicht mit 20 Gew.-% ZnS	0,11
	Schicht mit 20 Gew.-% CaCO <sub>3</sub> , Typ 1	0,09
10	Schicht mit 20 Gew.-% CaCO <sub>3</sub> , Typ 1	0,075
	Schicht mit 20 Gew.-% TiO <sub>2</sub> (Anatas)	0,08
	Schicht mit 20 Gew.-% TiO <sub>2</sub> (Rutil 1)	0,06
	Schicht mit 20 Gew.-% TiO <sub>2</sub> (Rutil 2)	0,07
	Schicht mit 20 Gew.-% Zn-Titanat	0,065
15	Schicht mit 20 Gew.-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,075
	Schicht mit 20 Gew.-% AlO (OH)	0,08
	Schicht mit 20 Gew.-% SiO <sub>2</sub>	0,065
	Schicht mit 20 Gew.-% MgO	0,06
20	Schicht mit 20 Gew.-% ZnO	0,085

In der DE—A—34 15 215 wurde bereits ein Weg aufgezeigt, um durch spezielle Zusammensetzung der härteren Komponenten einer Überzugsmischung Schichten mit verringerter Anfärbung zu erhalten. Das dort beschriebene Verfahren basiert darauf, daß ungesättigte hydroxifunktionelle Verbindungen in einer molalen Konzentration von 2 oder mehr als 2 in den Überzugsmischungen enthalten sind.

Die technische Lehre aus DE—A—34 15 215 ist grundsätzlich sowohl auf pigmentfreie wie auf pigmentierte Überzugsmischungen anwendbar. Allerdings färben sich pigmenthaltige Überzugsmischungen in der Regel etwas stärker an als pigmentfreie Überzüge. Deshalb sollte die OH-Konzentration in pigmentierten Überzügen im allgemeinen ein wenig höher sein als in vergleichbaren pigmentfreien Überzügen.

Nachteilig an dieser mit der DE—A—34 15 215 gegebenen Lösung ist jedoch die starke Beschränkung in der Auswahl der verwendbaren Mischungskomponenten. Dieser Nachteil macht sich besonders bei höher pigmentierten Schichten bemerkbar, die zur Vermeidung einer unerwünschten Sprödigkeit mit steigendem Pigmentgehalt eine steigende Menge an flexibilisierenden Zusätzen benötigen.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine strahlengehärtete Überzugsschicht zu schaffen, die eine möglichst vielseitige Verwendung des überzogenen Trägers ermöglicht und insbesondere auch nach üblicher Behandlung mit handelsüblichen Colorentwicklern nur eine geringe oder keine Anfärbung zeigt.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als Weißpigment ein Titandioxid verwendet wird, das eine anorganische Oberflächenbelegung trägt, die wenigstens 2 Gew.-% des Gesamtpigments ausmacht.

In Überzugsschichten verwendete Titandioxidpigmente können unbehandelt sein wie das in Tabelle 1 enthaltene TiO<sub>2</sub> (Rutil 2). Vielfach sind sie aber zwecks Verbesserung der Dispergierbarkeit mit anorganischen Oxiden (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO (OH), SiO<sub>2</sub>, ZnO u. a.) oberflächlich nachbehandelt, d.h. belegt. Dabei sind unter Oxiden im weiteren Sinne auch Oxidhydrate zu verstehen. Solche oberflächenbelegten Typen sind beispielsweise die in Tabelle 1 enthaltenen TiO<sub>2</sub> (Anatas) und TiO<sub>2</sub> (Rutil 1), die mit 0,6 bzw. 1,0 Gew.-% Al-Oxid belegt sind und wie die übrigen Weißpigmente der Tabelle 1 zu einer verstärkten Verfärbung mit Colorentwickler führen.

Auch die Verwendung solcher Titandioxide, die allein oder zusätzlich zur anorganischen Oberflächenbelegung mit organischen Stoffen behandelt sind, führt nicht zu einer Verringerung der Anfärbung mit Colorentwickler, außer wenn gleichzeitig OH-haltige Verbindungen gemäß DE—A—34 15 215 anwesend sind.

Überraschenderweise ist die Verfärbung mit Colorentwickler jedoch deutlich geringer, wenn ein Titandioxid verwendet wird, das mit 2-Gew.-% oder mehr als 2 Gew.-% eines anorganischen Oxides oder Oxidhydrates oberflächenbelegt ist. Das anorganische Oxid oder Oxidhydrat kann ein Aluminiumoxid oder Kieselsäure oder Zinkoxid oder Magnesiumoxid oder Zinnoxid oder Zirkonoxid oder Antimonoxid oder eines der Erdalkalimetalloxide oder Mischungen solcher Verbindungen sein. Aufgrund der Oberflächenbelegung sind die Titandioxidteilchen mit einem mehr oder weniger geschlossenen Überzug von Fremdoxid oder -oxidhydrat versehen. Die Belegung kann aus einer oder aus mehreren Schichten bestehen und neben den genannten noch andere Oxide enthalten, sofern diese nicht färbend sind.

Derart belegte Titandioxidpigmente können nach einem beliebigen Verfahren hergestellt sein. Sie können ferner unter der Oberflächenbelegung als gemischte Oxide mit einem anderen weißen Oxid vorliegen, und sie können zusätzlich in beliebiger Weise mit organischen Verbindungen behandelt sein. Entscheidend ist, daß die Pigmentteilchen eine ausreichend starke Belegung aus einem anderen anorganischen Oxid oder Oxidhydrat enthalten als TiO<sub>2</sub>.

## EP 0 176 656 B1

Oberflächenbelegungen mit Titandioxidpigment mit verschiedenen anorganischen Überzügen sind in "Titanium" von J. Barksdale (New York, 1966) sowie in verschiedenen Patenten und Patentanmeldungen beschrieben. Es ist aus der japanischen Offenlegungsschrift 57-108849/1982 auch bekannt, mit 0,2 bis 1,2 Gew.-% Aluminiumoxidhydrat nachbehandeltes Titandioxid in Polyolefinüberzügen auf fotografischen Papieren zu verwenden.

In "Patent Abstracts of Japan, Bd. 1, Nr. 103, S. 3238 E77" werden Aufzeichnungsmaterialien beschrieben, die in nicht härtenden Bindemitteln Titandioxidpigment enthalten, welches mit 0,5—5 Gew.-% Aluminium—und/oder Siliziumoxid oberflächenbelegt ist. Diese Oberflächenbelegung dient sowohl der Haftungsverbesserung auf dem Basispapier als auch einer Haftungsverbesserung von später aufgetragenen Emulsionsschichten.

Es ist jedoch überraschend und nicht beschrieben, daß Titandioxid-Pigmente, die mit 2 oder mehr Gew.-% beliebiger weißer Oxide oder Oxidhydrate belegt sind, in strahlengehärteten Überzugsmischungen eine besonders vorteilhafte Wirkung auf die Anfärbung der gehärteten Überzugsschicht mit fotografischem Colorentwickler haben. Dies ist umso überraschender, als die entsprechenden Oxide und Oxidhydrate selbst bei alleiniger Anwendung in strahlengehärteten Schichten zu einer verstärkten Verfärbung führen (vergl. Tabelle 1).

Die Vorteile einer erfindungsgemäßen Verwendung von Titandioxidpigmenten mit 2 oder mehr Gew.-% anderer Oxid- oder Oxidhydratüberzüge in strahlengehärteten Schichten zeigen sich sowohl in Schichten, die mittels Elektronenstrahlen gehärtet werden, als auch in auf andere Weise gehärteten Schichten aus ungesättigten Ausgangskomponente. Die Überzugsschichten können sich auf Papier, Film, Metallfolie, Papierlaminat oder einem beliebigen anderen Träger befinden und bekannte andere Zusätze enthalten.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird Titandioxidpigment verwendet, dessen Oberflächenbelegung großenteils oder gar überwiegend aus Kieselsäure besteht. Daneben kann ein kleiner Anteil eines Aluminiumoxids und/oder Zinkoxids und/oder Antimonoxids und/oder Zirkonoxids und/oder Erdalkalimetalloxids vorhanden sein. Es ist dabei von untergeordneter Bedeutung, ob die Umhüllung des  $TiO_2$  mehr oder weniger geschlossen ist. Entscheidend ist offensichtlich der Belegungsgrad.

Eine zusätzliche organische Oberflächenbelegung z.B. mit mehrwertigem Alkohol, (Poly)Siloxan, organischen Titanaten, Organophosphaten, Lacton, Aminoverbindungen u.a. Stoffen, die im allgemeinen der Verbesserung der Dispergierbarkeit dient, ist möglich und entfaltet ihre bekannten Vorteile auch bei den mit anorganischen Oxiden belegten Titandioxid-Pigmenten.

Unter Titandioxid-Pigment im Sinne der Erfindung sind nicht nur die bekannten  $TiO_2$ -Modifikationen Rutil und Anatas zu verstehen, sondern auch andere reine oder gemischte Titanoxide sowie weiße pigmentartige Titanate.

Besonders vorteilhaft kann es sein, wenn mit wenigstens 2 Gew.-% Fremdoxid oberflächenbelegtes Titandioxid in einer härtbaren Mischung angewandt wird, die hydroxifunktionelle ungesättigte Substanzen enthält. Der besondere Vorteil dieser Kombination liegt darin, daß die molale Konzentration der OH-Gruppen in der Mischung durchaus auch kleiner als 2 sein kann und trotzdem Schichten erhalten werden, die keine sichtbare Anfärbung mit Colorentwickler zeigen.

Besonders vorteilhaft wirkt sich die Erfindung aus, wenn die durch Elektronenstrahlen härtbaren Stoffe Mischungen sind, die zumindest einen Stoff enthalten, der zwei oder mehr Doppelbindungen enthält. Daneben können in begrenztem Umfang aber auch nicht reagierende Stoffe ohne Doppelbindungen in einer Mischung enthalten sein.

Als reaktionsfähige Komponenten werden vor allem solche Stoffe benutzt, die Acrylat- oder Methacrylatgruppen enthalten. Aber auch Ester von Maleinsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure oder Itaconsäure, andere Derivate dieser Säuren, Allylverbindungen sowie lineare und cyclische Diene bzw. Triene eignen sich als reaktive Mischungskomponenten. Bevorzugt sind solche Ester der genannten Säuren, die sich von mehrwertigen Alkoholen ableiten. Beispiele sind Hexandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrylat, Polyesteracrylate, Polyurethanacrylate, Polyätheracrylate, Polyepoxydiacrylate, Alkydharzacrylate bzw. die den genannten Acrylaten entsprechenden Methacrylate.

Die Fließigenschaften solcher härterer Mischungen werden erfindungsgemäß eingestellt, indem Bestandteile von höherem Molekulargewicht mit niedermolekularen Stoffen gemischt werden. Die Härte und Flexibilität der gehärteten Schichten wird bestimmt durch das im Ausgangsmaterial vorhandene Verhältnis von Doppelbindungen zur Molekülgröße und kann in weitem Rahmen durch Mischung verschiedener Stoffe miteinander variiert werden.

Erfindungsgemäße Trägermaterialien eignen sich als Träger für alle bekannten wenigstens eine Silberverbindung enthaltenden fotografischen Schichten. Insbesondere eignen sie sich sowohl für alle AVerfahren der Naßentwicklung als auch für thermische Bildentwicklungsverfahren.

Mit den nachfolgenden Beispielen wird der Erfindungsgedanke näher erläutert.

### Beispiel 1

Eine Mischung aus 62 Gew.-% Polyestertetraacrylat (mittleres Molekulargewicht=ca. 1000), 22,5 Gew.-% Glycerinpropoxitriacrylat und 15,5 Gew.-% Hexandioldiacrylat wurde einerseits ohne Pigmentzusatz und andererseits mit Zusatz von 20 Gew.-% Tiandioxidpigment mit 2 oder mehr Gew.-% anorganischer Oberflächenbelegung gleichmäßig auf ein Polyethylen/Papier-Laminat gebracht und mittels

## EP 0 176 656 B1

Elektronenstrahlen ausgehärtet. Die gehärtete Überzug hatte jeweils die Dicke von ca. 20 µm.

Die Schichtüberzüge wurden anschließend mit handelsüblichem fotografischem Entwickler für Colorpapier behandelt, gewaschen und die Proben vier Tage bei Raumtemperatur unter Luftzutritt gelagert. Die sich während der Lagerung einstellende Verfärbung der Schichtoberfläche wurde nach DIN 4512 als Veränderung der optischen Dichte gegenüber dem Ausgangswert bestimmt und ist in Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2  
Pigmentart in den Schichten und Verfärbung der Schichtüberzüge aus Beispiel 1

Versuch	Pigmentart	Verfärbung
1a	ohne Pigmentzusatz	0,05
1b	Rutil belegt mit 2 Gew.-% Al-Oxid	0,045
1c	Rutil belegt mit 3 Gew.-% Al-Oxid	0,04
1d	Rutil belegt mit 5 Gew.-% Al-Oxid	0,035
1e	Rutil belegt mit 4 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,035
1f	Rutil belegt mit 10 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,02
1g	Rutil belegt mit 14 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,015
1h	Rutil belegt mit 17 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,015
1i	Rutil belegt mit 6 Gew.-% Mg-Si-Oxid	0,03
1k	Rutil belegt mit 6 Gew.-% Al-Zn-Si-Oxid	0,03
1l	Rutil belegt mit 8 Gew.-% Al-Zn-Si-Oxid	0,025
1m	Rutil belegt mit 6 Gew.-% Al-Zr-Oxid	0,035
1n	Anatas belegt mit 2,3 Gew.-% Al-Oxid	0,045
1o	Anatas belegt mit 4 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,04
1p	Anatas belegt mit 10 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,025
1q	Anatas belegt mit 8 Gew.-% Al-Zr-Si-Oxid	0,03
1r	Anatas belegt mit 6 Gew.-% Al-Mn-Si-Oxid	0,035
1s	Anatas belegt mit 5 Gew.-% Al-P-Oxid	0,035
1t	Mg-Titanat belegt mit 6 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,03

Diese Reihe zeigt, daß die Verfärbung der Schicht durch Titanoxid-Pigmente mit 2 Gew.-% und mehr als 2 Gew.-% Fremdoxidbelegung vermindert werden kann. Dabei dient Versuch 1a als Vergleich, und die übrigen Versuche zeigen die Abnahme der Verfärbung mit zunehmender Belegung.

### Beispiel 2

Eine Grundmischung aus 50 Gew.-% Tripropylenglykoldiacrylat, 45 Gew.-% Trimethylolpropantriacyrylat und 5 Gew.-% Glycidilmethacrylat wurde einerseits ohne Pigmentzusatz (2a) und andererseits mit Zusatz von 30 Gew.-% Titanoxidpigment (2b) auf ein fotografisches Basispapier gebracht, mit Hilfe eines Raketstabes zu einer Dicke von ca. 35 µm egalisiert und mittels Elektronenstrahlen in bekannter Weise gehärtet.

Die Schichtüberzüge wurden wie im Beispiel 1 mit Colorentwickler behandelt und die Verfärbung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

# EP 0 176 656 B1

TABELLE 3  
Pigmentart in den Schichten und Verfärbung der Schichten aus Beispiel 2

Versuch	Pigmentart	Verfärbung	
5	2a	ohne Pigmentzusatz	0,10
	2b	Rutil, nur organisch behandelt	0,13
10	2c	Rutil, belegt mit 1 Gew.-% Al-Oxid	0,11
	2d	Anatas belegt mit 0,6 Gew.-% Al-Oxid	0,12
15	2e	Rutil belegt mit 2 Gew.-% Al-Oxid	0,08
	2f	Rutil belegt mit 5 Gew.-% Al-Oxid	0,065
	2g	Rutil belegt mit 4 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,06
20	2h	Rutil belegt mit 14 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,02
	2i	Rutil belegt mit 6 Gew.-% Al-Zn-Si-Oxid	0,05
25	2k	Rutil belegt mit 6 Gew.-% Zn-Si-Oxid	0,05
	2l	Rutil belegt mit 6 Gew.-% Zr-Si-Oxid	0,055
	2m	Rutil belegt mit 6 Gew.-% Al-Zr-Oxid	0,06
30	2n	Rutil belegt mit 5 Gew.-% Al-P-Oxid	0,05
	2o	Anatas belegt mit 4 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,065
35	2p	Anatas belegt mit 10 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,035
	2q	Anatas belegt mit 6 Gew.-% Al-Mn-Si-Oxid	0,055
	2r	Anatas belegt mit 8 Gew.-% Al-Zr-Si-Oxid	0,05
40	2s	Anatas belegt mit 5 Gew.-% Al-P-Oxid	0,055
	2t	Anatas belegt mit 6 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,05

45 Auch diese Reihe bestätigt, daß sie durch Colorentwickler verursachte Verfärbung durch solche Titanoxid-Pigmente vermindert wird, die wenigstens 2 Gew.-% einer Fremdoxidbelegung enthaltend. Selbst bei einer infolge des Glycidylmethacrylate-Zusatzes stark anfärbenden Schicht kann die Verfärbung durch stärkere Belegung der Titanoxidoberfläche so stark vermindert werden, daß die Schicht nahezu weiß erscheint (Versuche 2h und 2p). Im Rahmen der Erfindung ist entscheidend, daß auch hier der Wendepunkt hinsichtlich der Verfärbung bei einer Belegung von 2 Gew.-% liegt.

### Beispiel 3

Eine Grundmischung aus 45 Gew.-% Pentaerythritoltriacrylat, 50 Gew.-% Triethylenglykoldiacrylat und 5 Gew.-% Hydroxyethylacrylat wurde wie im Beispiel 1 einerseits ohne Pigmentzusatz und andererseits mit Zusatz von 40 Gew.-% verschiedener Titanoxid-Pigmente gleichmäßig auf ein Polyethylen/Papier-Laminat gebracht und mittels Elektronenstrahlen ausgehärtet. Der gehärtete Überzug hatte jeweils eine Dicke von ca. 20 µm. Die OH-Molalität der Grundmischung ist 2.

Die Schichten wurden wie im Beispiel 1 geprüft. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

60

65

# EP 0 176 656 B1

TABELLE 4  
Pigment in den Schichten und Verfärbung der Schichten aus Beispiel 3

Versuch	Pigmentart	Verfärbung
3a	ohne Pigmentzusatz	0,025
3b	Rutil belegt mit 1 Gew.-% Al-Oxid	0,03
3c	Rutil belegt mit 2 Gew.-% Al-Oxid	0,02
3d	Rutil belegt mit 5 Gew.-% Al-Oxid	0,018
3e	Rutil belegt mit 4 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,02
3f	Rutil belegt mit 14 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,00
3g	Rutil belegt mit 6 Gew.-% Al-Zn-Si-Oxid	0,015
3h	Anatas belegt mit 4 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,02
3i	Anatas belegt mit 10 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,003
3k	Anatas belegt mit 8 Gew.-% Al-Zr-Si-Oxid	0,005
3l	Mg-Titanat belegt mit 6 Gew.-% Al-Si-Oxid	0,015

Auch diese Versuchsreihe, bei der hydroxifunktionelle härtbare Komponenten zum Einsatz kamen, bestätigt den Vorteil einer Verwendung von Titanoxiden mit einer Fremdoxidbelegung von wenigstens 2 Gew.-%. Gleichzeitig demonstriert diese Reihe die besonderen Vorteile der Kombination von hydroxifunktionellen härtbaren Stoffen gemeinsam mit einem fremdbelegten Titanoxid mit wenigstens 2% Belegung.

## Patentansprüche

1. Fotografisches Trägermaterial für schwarz/weiß- und farbfotografische Schichten, das zumindest einseitig mit einer ein Weißpigment enthaltenden Schicht überzogen ist in der das Weißpigment eine Oberflächenbelegung enthält und deren Binderkomponente überwiegend aus ungesättigten Verbindungen hergestellt und vermittels energieliefernder Strahlung gehärtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß als Weißpigment ein Pigment verwendet wird, das eine anorganische Oberflächenbelegung trägt, die wenigstens 2 Gew.-% des Gesamtpigments ausmacht.

2. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Oberflächebelegung 3 bis 20 Gew.-% des Gesamtpigments ausmacht.

3. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Weißpigment ein Titandioxid oder Titanmischoxid oder ein weißes pigmentartiges Titanat ist.

4. Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Oberflächenbelegung der Weißpigmentteilchen aus einem Oxid oder Oxidhydrat des Aluminiums, des Siliziums, des Zinns, des Zirkons, des Antimons, der Erdalkalimetalle oder aus Mischungen dieser Oxide und Oxidhydraten besteht.

5. Trägermaterial nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das mit wenigstens 2 Gew.-% Fremdoxid oberflächenbelegte Titanoxid in eine härtbare Binderkomponente eingearbeitet ist, die hydroxifunktionelle ungesättigte Substanzen enthält.

6. Trägermaterial nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen des Weißpigments eine Belegung haben, die überwiegend aus Kieselsäure besteht.

7. Trägermaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Titandioxidteilchen mit einer Oberflächenbelegung versehen sind, die überwiegend aus Kieselsäure und kleinen Anteilen eines Aluminium- und/oder Antimon- und/oder Zirkon- und/oder Erdalkalimetalloxids besteht.

8. Trägermaterial nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Binderkomponente, in der das Weißpigment dispergiert ist, mindestens einen Stoff enthält, der zwei oder mehr Doppelbindungen enthält.

9. Verwendung eines Trägermaterials nach Anspruch 1 als Träger für fotografische Schichten, die wenigstens eine anorganische oder organische Silberverbindung enthalten.

10. Verwendung eines Trägermaterials nach Anspruch 1 als Träger für fotografische Schwarz/Weiß- oder Farbschichten, die durch Wärmeeinwirkung entwickelt werden können.

# EP 0 176 656 B1

## Revendications

1. Matériau support photographique pour couches photographiques en noir et blanc et en couleur, revêtu au moins sur un côté par une couche contenant un pigment blanc, pigment blanc portant un enrobage superficiel, le constituant liant de la couche étant préparé essentiellement à partir de composés insaturés, couche qui est durcie à l'aide d'un rayonnement énergétique, caractérisé en ce qu'on utilise comme pigment blanc un pigment portant un enrobage superficiel inorganique qui compte pour au moins 2% en poids du pigment total.
2. Matériau support selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'enrobage superficiel inorganique compte de préférence pour 3 à 20% en poids du pigment total.
3. Matériau support selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pigment blanc est un dioxyde de titane ou un oxyde mixte de titane ou un titanate pigmentaire blanc.
4. Matériau support selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'enrobage superficiel inorganique des particules de pigment blanc est constitué d'un oxyde ou d'un oxyde hydraté d'aluminium, de silicium, de zinc, de magnésium, d'étain, de zirconium, d'antimoine ou de métaux alcalino-terreux, ou de mélanges de ces oxydes et oxydes hydratés.
5. Matériau support selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le dioxyde de titane superficiellement enrobé d'au moins 2% en poids d'un oxyde étranger est incorporé dans un constituant liant durcissable qui contient des substances insaturées hydroxyfonctionnelles.
6. Matériau support selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les particules du pigment blanc portent un enrobage essentiellement constitué de silice.
7. Matériau support selon la revendication 5, caractérisé en ce que les particules de dioxyde de titane sont pourvues d'un enrobage superficiel essentiellement constitué de silice et de faibles pourcentages d'un oxyde d'aluminium et/ou de zinc, et/ou d'un oxyde d'antimoine et/ou de zirconium et/ou d'un métal alcalino-terreux.
8. Matériau support selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le constituant liant dans lequel est dispersé le pigment blanc contient au moins une substance contenant deux doubles liaisons ou plus.
9. Utilisation d'un matériau support selon la revendication 1 comme support pour couches photographiques contenant au moins un composé argentique organique ou inorganique.
10. Utilisation d'un matériau support selon la revendication 1 comme support pour couches photographiques en noir et blanc ou en couleur, qui peuvent être développées sous l'effet de la chaleur.

## Claims

1. Photographic carrier material for coatings for black-and-white and coloured photography, which is coated on at least one side with a coating containing a white pigment and in which the white pigment contains a surface coating and the binder component of which is produced predominantly from unsaturated compounds and hardened by means of energy-supplying radiation, characterised in that as white pigment a pigment is used which carries an inorganic surface covering which amounts to at least 2% wt. of the total pigment.
2. Carrier material according to claim 1, characterised in that the inorganic surface covering amounts to 3 to 20% wt. of the total pigment.
3. Carrier material according to claim 1, characterised in that the white pigment is a titanium dioxide or titanium mixed oxide or a white pigment-type titanate.
4. Carrier material according to claim 1, characterised in that the inorganic surface covering of the white pigment particles consists of an oxide or oxyhydrate of aluminium, silicon, tin, zirconium, antimony, or the alkaline earth metals, or of mixtures of these oxides and oxyhydrates.
5. Carrier material according to claims 1 to 3, characterised in that the titanium oxide surface coated with at least 2% wt. of foreign oxide is worked into a hardenable binder component which contains unsaturated substances with hydroxy-functional groups.
6. Carrier material according to claims 1 to 4, characterised in that the particles of the white pigment have a covering consisting predominantly of silicic acid.
7. Carrier material according to claim 5, characterised in that the titanium dioxide particles are provided with a surface coating which consists predominantly of silicic acid and small proportions of an aluminium oxide and/or antimony oxide and/or zirconium oxide and/or alkaline earth metal oxide.
8. Carrier material according to claims 1 to 6, characterised in that the binder component in which the white pigment is dispersed contains at least one substance which contains two or more double bonds.
9. Use of a carrier material according to claim 1 as carrier for photographic layers which contain at least one inorganic or organic silver compound.
10. Use of a carrier material according to claim 1 as carrier for coatings for black-and-white or colour photography, which can be developed by the action of heat.