(11) Veröffentlichungsnummer:

0 219 615

**A1** 

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 86109856.4

(22) Anmeldetag: 17.07.86

(5) Int. Cl.<sup>4</sup>: **G 03 C 1/87** D 21 H 1/28

30 Priorität: 09.10.85 DE 3535954

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 29.04.87 Patentblatt 87/18

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE (71) Anmelder: Felix Schoeller jr. GmbH & Co KG **Burg Gretesch** D-4500 Osnabrück(DE)

(72) Erfinder: Anthonsen, Reiner Geschwister-Scholl-Strasse 13 D-4550 Bramsche(DE)

(74) Vertreter: Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem. Hubertusstrasse 2 D-3000 Hannover 1(DE)

(54) Wasserfester Papierträger für fotografische Zwecke.

57 Beschrieben wird ein wasserfester Papierträger für fotografische Zwecke mit mindestens einem durch Elektronenstrahlen gehärteten Überzug, wobei die den Überzug bildende Harzschicht acrylierte oder methacrylierte Phosphorsäure mit einem Verhältnis von Acrylat- bzw. Methacrylat-Gruppen zu Säuregruppen von 1 : 2 bis 2 : 1, oder monomere Itaconsäure enthält und wobei diese acrylierte bzw. methacrylierte Phosphorsäure oder die Itaconsäure in der den Überzug bildenden Harzmischung zu 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung ausmacht und die acrylierte bzw. methacrylierte Phosphorsäure ein mittleres Molekulargewicht von 400 bis 600 besitzt.

Die Erfindung betrifft einen wasserfesten Papierträger für fotografische Zwecke , der zumindest einseitig einen mittels Elektronenstrahlen gehärteten Überzug enthält .

Wasserfest beschichtete Papierträger für fotografische Zwecke sind in verschiedenen Ausführungsformen bekannt. Eine breite Anwendung haben besonders mit extrudierten Polyolefinschichten versehene Papiere gefunden.

Die in neuerer Zeit bekannt gewordenen DOS 30 22 451, DOS 30 22 709 sowie DOS 34 10 797 beschreiben Papierträger, deren Basispapier mit mindestens einem in situ mit Hilfe von Elektronenstrahlhärtung hergestellten Überzug versehen ist.

Durch Elektronenstrahlen gehärtete Überzüge besitzen im Vergleich zu den Polyolefinüberzügen verbesserte Eigenschaften, wie z.B. die Erhöhung der Kratzfestigkeit, die Erhöhung des Pigmentaufnahmevermögens oder glattere Oberflächen. Sie sind wie Polyolefinüberzüge beständig gegen fotografische Prozeßlösungen und schützen daher den darunter befindlichen Papierträger ebenfalls vor dem Eindringen dieser Lösungen.

Die Prozeßdauer und insbesondere der Waschvorgang werden dadurch entscheidend verkürzt .

Die mit Elektronenstrahlen gehärteten Überzüge werden gemäß DOS 30 22 451 oder DOS 30 22 709 hergestellt , indem eine fließfähige Mischung auf die Oberfläche des Papieres 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 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen , die die Fähigkeit zur polymerisierenden Reaktion miteinander haben , wenn diese durch Bestrahlung initiiert wird .

Geeignete Stoffe mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen sind alle Vinyl- oder Vinylidenverbindungen . Bevorzugt werden solche Stoffe benutzt, die Acrylatoder Methacrylatgruppen enthalten . Auch Ester von Maleinsäure , Fumarsäure , Mesaconsäure , Citraconsäure oder Itaconsäure , andere Derivate dieser Säuren , Allylverbindungen sowie lineare und cyclische Diene bzw. Triene können als reaktive Mischungskomponenten verwendet werden . Die Ester der genannten Säuren , die sich von mehrwertigen Alkoholen ableiten , z.B. Hexandiolacrylat , Trimethylolpropantriacrylat , Polyesteracrylate , Polyurethanacrylate , Polyetheracrylate , Polyepoxidacrylate oder Alkydharzacrylate , sind besonders geeignet . Vorzugsweise soll die Mischung jedoch zumindest einen Stoff enthalten , der zwei oder mehr Doppelbindungen enthält .

Die Fließeigenschaften härtbarer Mischungen werden eingestellt , indem Bestandteile von höherem Molekulargewicht mit niedermolekularen Stoffen gemischt werden .

Neben den reaktiven Komponenten können in begrenztem Umfang auch nicht reagierende Stoffe ohne Doppelbindungen in einer Mischung enthalten sein .

Darüber hinaus können die Mischungen für die mittels Elektronenstrahlen härtbaren Überzüge Pigmente , Farbstoffe , optische Aufheller , Bildstabilisatoren , Anticoxidantien oder andere Zusatzstoffe enthalten , soweit dies im Hinblick auf die angestrebten Eigenschaften eines aufliegenden fotografischen Bildes wünschenswert oder notwendig ist .

Die fotografischen Schichten werden nach geeigneter Vorbehandlung des mittels Elektronenstrahlen gehärteten Überzugs entweder direkt oder nach vorheriger Aufbringung einer Haftung vermittelnden Zwischenschicht auf die Oberfläche des mittels Elektronenstrahlen gehärteten Überzugs gebracht. Bei diesen fotografischen Schichten handelt es sich vorzugsweise um solche Schichten, die unter dem Begriff "Silbersalzfotografie" bekannt sind und zur Erzeugung von Schwarz/Weiß- oder von Farbbildern dienen.

Obwohl die mittels Elektronenstrahlen gehärteten Überzüge gegenüber Polyolefinüberzügen etliche Vorteile aufweisen, sind sie jedoch bislang auch noch mit Nachteilen behaftet.

Vorteilhaft gegenüber Polyolefinüberzügen ist z.B. das erhöhte Pigmentaufnahmevermögen der mittels Elektronenstrahlen gehärteten Überzüge. Zur Verbesserung des Weißegrades bzw. zur Verbesserung der Auflösung oder der Bildschärfe nach Applikation einer fotografischen Emulsion ist ein möglichst hoher Gehalt an Weißpigment, z.B. Titanoxid, wünschenswert.

Zwar kann einer Harzmischung für mittels Elektronenstrahlen härtbare Überzüge bis zu 70 Gew.-% Weißpigment zugesetzt werden, jedoch wird bei großen Mengen die gehärtete Schicht so spröde, daß bald Spannungsrisse auftreten oder daß die Schicht nur noch schlecht an der Unterlage haftet.

Nachteilig ist außerdem, daß die mit Elektronenstrahlen gehärteten Uberzüge sich gegenüber verschiedenen fotografischen Prozeßlösungen unterschiedlich verhalten. So wurde festgestellt, daß bei der Verwendung solcher handelsüblicher fotografischer Colorentwickler, die aromatischen Aminderivate, z. B. Derivate von Phenylendiamin,

Toluidin u.a., enthalten, eine gelbliche Verfärbung der Oberfläche des strahlengehärteten Überzugs eintritt.

Diese Verfärbung ist zwar gering , aber deutlich sichtbar und kann weder durch das Stoppbad , noch durch gründliches Waschen verhindert werden .

Sie zeigt sich sowohl bei pigmentfreien , als auch bei mit Weißpigment pigmentierten Überzügen , wobei in der Regel die Verfärbung bei pigmenthaltigen Überzügen stärker ist als bei pigmentfreien Überzügen .

Die Verfärbung tritt weder bei Polyolefinoberflächen auf , noch ist sie an den klassischen Barytpapieren zu beobachten .

In der deutschen Patentanmeldung P 34 15 215 wurde ein Weg beschrieben , um durch spezielle Zusammensetzung der härtbaren Komponenten einer Überzugsmischung Überzüge mit verringerter Anfärbung zu erhalten . Das dort beschriebene Verfahren basiert darauf , daß ungesättigte hydroxi-funktionelle Verbindungen in einer molalen Konzentration von 2 oder mehr als 2 in den Überzugsmischungen enthalten sind .

Die deutsche Patentanmeldung P 34 35 639 beschreibt die Verwendung eines speziellen Titandioxids als Weißpigment zur Verringerung der Anfärbung des Elektronenstrahlen gehärteten Überzugs in fotorgafischen Colorentwicklern . Das verwendete , spezielle Titandioxid trägt eine Oberflächenbelegung , die wenigstens 2 Gew.-% des Gesamtpigmentes ausmacht . Die Oberflächenbelegung ist ein anorganisches Oxid oder Oxidhydrat und kann ein Aluminiumoxid , Kieselsäure , Zinkoxid , Magnesiumoxid , Zinnoxid , Zirkonoxid , Antimonoxid oder eines der Erdalkalimetalloxide oder Mischungen solcher Verbindungen sein .

Beide beschriebenen Wege führen zwar zu einer Verringerung der Gelbfärbung des strahlengehärteten Überzugs bei der Verwendung von Colorentwicklern , nachteilig an den gegebenen Lösungen ist jedoch die starke Beschränkung in der Auswahl der Mischungskomponenten gemäß P 34 15 215 bzw. in der Verwendung des Weißpigmentes gemäß P 34 35 639 , sowie die sich bei höheren Pigmentgehalten einstellende Sprödigkeit des Überzugs .

Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen mit mindestens einem mittels Elektronenstrahlen gehärteten Überzug versehenen, wasserfesten Papierträger für fotografische Zwecke zu schaffen, der die beschriebenen Nachteile nicht aufweist und der speziell nach Behandlung mit fotografischen Entwicklerlösungen beliebiger Art keine sichtbare Tendenz zur Gelbfärbung zeigt.

Dabei wird als nicht mehr sichtbare Tendenz zur Gelbfärbung bezeichnet , wenn die Bestimmung der optischen Dichte nach DIN 4512 , mit Gelbfilter über weißem Untergrund gemessen , Veränderungen aufweist , die kleiner als 0,03 sind .

Gelöst wird die vorstehend aufgezeigte Aufgabe durch die in den Patentansprüchen gekennzeichnete Erfindung.

Es war festgestellt worden , daß speziell die strahlengehärteten Überzüge , die als ungesättigte Verbindungen Acrylate , Methacrylate oder Allylverbindungen aufweisen , besonders stark zur Anfärbung mit Colorentwickler neigen . Für die Entstehung der Anfärbung wurde daher der Binderanteil , der ungesättigte Gruppen enthält , verantwortlich gemacht .

Es ist daher überraschend, daß die erfindungsgemäß verwendeten Substanzen, die ebenfalls ungesättigte Gruppen enthalten, die Verfärbung in Colorentwicklerbädern verhindern.

Erfindungsgemäß werden acrylierte oder methacrylierte Phosphorsäure mit mittleren Molekulargewichten von 400 bis 600 oder monomere Itaconsäure verwendet.

Die Anzahl der reaktiven, ungesättigten Gruppen bestimmt das Ausmaß der Vernetzung der erfindungsgemäßen Substanzen untereinander nach der Härtung mittels Elektronenstrahlen. Das Ausmaß der Vernetzung ist wichtig für die Verankerung der erfindungsgemäßen Substanzen in der strahlengehärteten Schicht während der Einwirkung durch die fotografischen Bäder.

Der erfindungsgemäße Effekt ergibt sich besondes bei der Verwendung solcher Substanzen, in denen neben freien Säuregruppen auch reaktive, ungesättigte, durch Strahlung vernetzbare Gruppen enthalten sind.

Die erfindungsgemäß verwendeten acrylierten bzw. methacrylierten Phosphoräsuren besitzen ein Verhältnis von reaktiven, ungesättigten Gruppen zu polaren Säuregruppen von 1:2 bis 2:1, d. h. pro Molekül liegen im Mittel z. B. 1,5 freie Säuregruppen und 1,5 Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen vor.

Monomere Itaconsäure weist ein Verhältnis von ungesättigten zu polaren Gruppen von 1:2 auf und ist ebenfalls geeignet.

Die erfindungsgemäßen Substanzen können in Mengen von 1-15 Gew.-%, vorzugsweise jedoch 4-10 Gew.-%, bezogen auf die Überzugsmischung, zugesetzt werden.

Im Rahmen der Erfindung ist es unerheblich, ob die mit Elektronenstrahlen gehärteten Überzüge noch weitere Zusätze enthalten wie sie in derartigen fotografischen Trägern gebräuchlich sind.

Vielmehr ist z. B. die Wahl der Art und Menge des Weißpigmentes unter den bekannten oder anderen denkbaren Weißpigmenten, mit oder ohne Oberflächenbelegung, völlig frei, ohne daß der erfindungsgemäße Effekt nachteilig beeinflußt wird.

Ebenso ist die Auswahl der verschiedenen Komponenten für die Herstellung strahlenhärtbarer Überzugsmischungen unter den bekannten, für die Herstellung dieser Mischungen bereits beschriebenen Substanzen (z. B. gemäß DOS 30 22 451 oder DOS 30 22 709) sowie anderer, denkbarer, geeigneter Substanzen völlig frei.

Desgleichen können neben dem Weißpigment noch Farbpigmente jeder Art sowie Dispergierhilfsmittel, Farbstoffe und andere die Bildqualität günstig beeinflussende Stoffe den Überzugsmischungen zugesetzt werden, ohne den erfindungsgemäßen Effekt negativ zu beeinflussen.

Die erfindungsgemäßen Überzüge können in beliebiger Weise gemäß einem der bekannten Verfahren hergestellt und verfestigt werden und verschiedene Oberlächenstrukturen haben (z. B. gemäß DP 25 15 261, DOS 30 22 709 oder P 34 15 215).

In der Regel wird das Basispapier auch auf der Gegenseite wasserfest überzogen. Dieser Überzug kann ebenfalls aus einer erfindungsgemäßen Mischung, aber auch aus Polyolefin bestehen. Auch mehrere gleichartige oder verschiedene Überzüge können übereinander gelegt werden.

Entscheidend ist, daß bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Substanzen in den Mischungen für strahlenhärtbare Überzüge die Verfärbung in den Colorentwicklerbädern vermieden wird. Darüber hinaus ist die ausgehärtete Schicht kratzfest, sie weist außerdem selbst bei hohem Pigmentgehalt genügend Elastizität aus, damit Spannungsrisse vermieden werden und eine genügende Haftfestigkeit der Schicht am Basispapier erreicht wird.

Der erfindungsgemäße Gedanke wird an den nachfolgenden Beispielen verdeutlicht.

Eine Grundmischung aus

50 Gew.-% Polyestertetraacrylat (M ca. 1000)

30 Gew.-% Glyceroltriacrylat

20 Gew.-% Hexandioldiacrylat

wurde in gleiche Teile geteilt und mit acrylierter Phosphorsäure des Molekulargewichts 500 und im Mittel 1,5 Acrylat- sowie 1,5 freien Säuregruppen pro Molekül folgender Mengen versetzt:

<u>1</u> <u>a</u>	0	Gew%	(Vergleich)
<u>1</u> <u>b</u>	1	Gew.−%	
<u>1</u> <u>c</u>	2	Gew%	
<u>1</u> <u>d</u>	4	Gew.−%	
<u>1</u> e	6	Gew%	
<u>1</u> <u>f</u>	8	Gew%	
<u>1</u> g	10	Gew%	
<u>1</u> <u>h</u>	12	Gew%	
<u>1</u> <u>i</u>	15	Gew%	

Ein ca. 150 g/m² schweres mittels Alkylketendimer im neutralen pH-Bereich hydrophobiertes Basispapier wurde mit jeweils einer der Überzugsmischungen  $\underline{1}\underline{a}$  bis  $\underline{1}\underline{i}$  überzogen .

Die aufgebrachte Schichtmenge betrug ca. 20  $\rm g/m^2$ . Der Überzug wurde unter Stickstoff mittels Elektronenstrahlen bei Anwendung einer Energiedosis von 4 Mrad ausgehärtet .

Eine Grundmischung aus

50 Gew.-% Polyestertetraacrylat ( $\overline{M}$  ca. 1000)

30 Gew.-% Glyceroltriacrylat

20 Gew.-% Hexandioldiacrylat

wurde in gleiche Teile geteilt und mit methacrylierter Phosphorsäure des ungefähren Molekulargewichts 500 und im Mittel 1,5 Methacrylat- sowie 1,5 freien Säuregruppen pro Molekül folgender Mengen versetzt:

<u>2</u> ª	0 Gew%	(Vergleich)
<u>2</u> b॒	1 Gew%	
<u>2</u> ⊆	2 Gew%	
<u>2₫</u>	4 Gew%	
<u>2e</u>	6 Gew%	
<u>2</u> f	8 Gew%	
<u>2</u> g	10 Gew%	
<u>2</u> <u>ħ</u>	12 Gew%	
<u>2</u> <u>i</u>	15 Gew%	

Ein ca. 150 g/m² schweres mittels Alkylketendimer im neutralen pH-Bereich hydrophobiertes Basispapier wurde mit jeweils einer der Überzugsmischungen  $\underline{2a}$  bis  $\underline{2i}$  überzogen .

Die aufgebrachte Schichtmenge betrug ca. 20 g/m². Der Überzug wurde unter Stickstoff mittels Elektronenstrahlen bei Anwendung einer Energiedosis von 4 Mrad ausgehärtet .

Eine Grundmischung aus

50 Gew.-% Polyestertetraacrylat ( $\overline{\mathrm{M}}$  ca. 1000)

30 Gew.-% Glyceroltriacrylat

20 Gew.-% Hexandioldiacrylat

wurde in gleiche Teile geteilt und mit monomerer Itaconsäure folgender Mengen versetzt:

<u>3</u> <u>a</u>	0	Gew%	(Vergleich)
<u>3</u> <u>b</u>	1	Gew%	
<u>3</u> <u>c</u>	2	Gew.−%	
<u>3</u> ₫	4	Gew.−%	
<u>3</u> e॒	6	Gew%	
<u>3</u> £	8	Gew%	
<u>3</u> g	10	Gew%	
<u>3</u> <u>h</u>	12	Gew%	
<u>3</u> <u>i</u>	15	Gew.−%	

Ein ca. 150 g/m² schweres mittels Alkylketendimer im neutralen pH-Bereich hydrophobiertes Basispapier wurde mit jeweils einer der Überzugsmischungen  $\underline{3}\underline{a}$  bis  $\underline{3}\underline{i}$  überzogen .

Die aufgebrachte Schichtmenge betrug ca. 20 g/m².

Der Überzug wurde unter Stickstoff mittels Elektronenstrahlen bei Anwendung einer Energiedosis von 4 Mrad
ausgehärtet.

Eine Grundmischung aus

62 Gew.-% Polyestertetraacrylat (M ca. 1000)

23 Gew.-% Glyceroltriacrylat

15 Gew.-% Hexandioldiacrylat

wurde in gleiche Teile geteilt und mit den erfindungsgemäßen Substanzen folgender Mengen versetzt:

4a 7 Gew.-% acrylierte Phosphorssäure

4b 7 Gew.-% methacrylierte Phosphorsäure

4c 7 Gew.-% monomere Itaconsäure

Ein ca. 150 g/m² schweres mittels Alkylketendimer im neutralen pH-Bereich hydrophobiertes Basispapier wurde mit jeweils einer der Überzugsmischungen  $\frac{4}{2}$  bis  $\frac{4}{2}$  überzogen .

Die aufgebrachte Schichtmenge betrug ca. 20 g/m². Der Überzug wurde unter Stickstoff mittels Elektronenstrahlen bei Anwendung einer Energiedosis von 4 Mrad ausgehärtet .

#### Beispiel 5

Eine Grundmischung aus

70 Gew.-% Triethylenglykoldiacrylat

und 30 Gew.-% Pentaerythritoltriacrylat

wurde in gleiche Teile geteilt und mit den erfindungsgemäßen Substanzen folgender Mengen versetzt:

5 ga 7 Gew.-% acrylierte Phosphorsäure

½ 7 Gew.-% methacrylierte Phosphorsäure

5c 7 Gew.-% monomere Itaconsäure

Ein ca. 120 g/m² schweres unter Verwendung von Fettsäureseifen hydrophobiertes Basispapier wurde mit jeweils einer der Überzugsmischungen  $\underline{5}\underline{a}$  bis  $\underline{5}\underline{c}$  überzogen .

Die aufgebrachte Schichtmenge betrug ca. 20  $g/m^2$ . Der Überzug wurde unter Stickstoff mittels Elektronenstrahlen bei Anwendung einer Energiedosis von 4 Mrad ausgehärtet.

### Beispiel 6

Eine Grundmischung aus

40 Gew.-% Polyestertetraacrylat (M ca. 1000)

30 Gew.-% Trimethylolpropantriethoxytriacrylat

. 20 Gew.-% Hexandioldiacrylat

10 Gew.-% Polyethylenglykoldiacrylat
(MW des Polyethylenglykols ca. 400)

wurde in gleiche Teile geteilt und mit erfindungsgemäß verwendeter Phosphorsäure folgender Mengen versetzt:

6a 0 Gew.-% (Vergleich)

6b 10 Gew.-%

Ein ca. 150 g/m² schweres mittels Alkylketendimer im neutralen pH-Bereich hydrophobiertes Basispapier wurde mit jeweils einer der Überzugsmischungen  $\underline{6}\underline{a}$  und  $\underline{6}\underline{b}$  überzogen .

Die aufgebrachte Schichtmenge betrug ca. 20 g/m². Der Überzug wurde unter Stickstoff mittels Elektronenstrahlen bei Anwendung einer Energiedosis von 4 Mrad ausgehärtet .

Eine Grundmischung aus

- 28 Gew.-% Polyestertetraacrylat ( $\overline{M}$  ca. 1000)
- 21 Gew.-% Trimethylolpropantriethoxytriacrylat
- 14 Gew.-% Hexandioldiacrylat
- 7 Gew.-% Polyethylenglykoldiacrylat
- 30 Gew.-% TiO<sub>2</sub> ohne Oberflächenbehandlung, Rutil-Typ

wurde in gleiche Teile geteilt und mit erfindungsgemäß verwendeter Phosphorsäure folgender Mengen versetzt:

7a 0 Gew.-% (Vergleich)

<u>7b</u> 10 Gew.-%

Ein ca. 120 g/m² schweres unter Verwendung von Fettsäureseifen hydrophobiertes Basispapier wurde mit jeweils einer der beiden Überzugsmischungen 7a und 7b überzogen . Die aufgebrachte Schichtmenge betrug ca. 20 g/m² . Der Überzug wurde unter Stickstoff mittels Elektronenstrahlen bei Anwendung einer Energiedosis von 4 Mrad ausgehärtet .

## Prüfung der Trägermaterialien

Zur Prüfung der mit den Überzugsmischungen aus Beispiel 1 - 6 beschichteten Papierträger wird jeweils ein Muster in Form eines Schiffchens gefaltet und für 15 Minuten bei 30° C auf handelsübliche Colorentwickler gesetzt.

Die Faltung bewirkt, daß nur ein Teil des Musters mit der Entwicklerlösung in Kontakt kommt, so daß ein direkter Vergleich zwischen der behandelten und der unbehandelten Fläche an dem gleichem Muster möglich ist.

Nach der Behandlung mit dem Colorentwickler wird das Muster 2 Stunden gewässert, mechanisch abgetrocknet und anschließend vier Tage bei Raumtemperatur unter Tageslichteinwirkung gelagert.

Nach Ablauf der Lagerungszeit wird das Ausmaß der Gelbfärbung densitometrisch nach DIN 4512 bestimmt.

# Densitometrische Prüfergebnisse

Beispiel	<u> ۵</u> م	Beispiel	A D	Beispiel	ΔD
<u>1a</u>	0,043	2 <u>a</u>	0,043	<u>3a</u>	0,043
<u>1</u> <u>b</u>	0.030	<u>2</u> <u>b</u>	0,030	<u>3</u> b	0,030
<u>1</u> g	0,030	<u>2</u> g	0,029	<u>3</u> g	0,030
<u>1</u> ₫	0,025	<u>2₫</u>	0,027	<u>3₫</u>	0,029
<u>1</u> e	0,019	<u>2e</u>	0,021	<u>3e</u>	0,026
<u>1</u> £	0,015	<u>2f</u>	0,018	<u>3</u> £	0,024
<u>1</u> g	0,020	<u>2</u> g	0,020	<u>3</u> g	0,025
<u>1</u> <u>h</u>	0,020	<u>2</u> <u>h</u>	0,021	<u>၌</u> h	0,025
<u>1</u> <u>i</u>	0,024	<u>2</u> <u>i</u>	0,025	<u>3</u> i	0,028
<u>4a</u>	0,018	<u> </u>	····		
<b>4</b> ₽	0,019	•			
<b>4</b> ⊆	0,025				
<u>5</u> a_	0,019				
<u>5</u> <u>b</u>	0,017				
<u>5</u> <u>c</u>	0,026				
<u>6a</u>	0,085				
<u>ē</u> <u>b</u>	0,026	,			
<u>7</u> a	0,100				
<u>7</u> <u>b</u>	0,028				

### Patentansprüche

- 1. Wasserfester Papierträger für fotografische Zwecke mit mindestens einem durch Elektronenstrahlen gehärteten Überzug, dadurch gekennzeichnet, daß die noch ungehärtete Harzmischung für den Überzug acrylierte oder methacrylierte Phosphorsäure oder monomere Itaconsäure enthält.
- 2. Wasserfester Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die acrylierte oder methacrylierte Phosphorsäure
  ein Verhältnis von Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen zu Säuregruppen von 1 : 2 bis 2 : 1 aufweist.
- 3. Wasserfester Papierträger nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die acrylierte bzw. methacrylierte Phosphorsäure oder die Itaconsäure in der durch Elektronenstrahlen härtbaren Überzugsmischung zu 1 15 Gew.-%, vorzugsweise 4 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, enthalten ist.
- 4. Wasserfester Papierträger nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die acrylierte bzw. methacrylierte Phosphorsäure ein mittleres Molekulargewicht von 400 600 besitzt.
- 5. Wasserfester Papierträger nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die acrylierte bzw. methacrylierte Phosphorsäure im Mittel 1,5 Acrylat- bzw. Methacrylatgruppen und 1,5 Säuregruppen pro Molekül enthält.
- 6. Wasserfester Papierträger nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Harzmischung für den Überzug ein Weißpigment enthält.



## **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 9856

·		GE DOKUMENTE			
Categorie	<ul> <li>Kennzeichnung des Dokuments der maßgeb</li> </ul>	mit Angabe, soweit erforderlich, lichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKA ANMELDUNG	
A	DE-A-2 808 931 (1 * Ansprüche 1,3 vierter Absatz *			G 03 C D 21 H	
D,A	DE-A-3 022 451 (	F. SCHOELLER			
		-			
		·			
	-			RECHERO SACHGEBIET	
				D 21 H G 03 C	
Des	vorliegende Recherchenhericht wiirde	iür alle Patentansnnirhe erstellt			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.  Recherchenort Abschlußdatum der Recherche				Pruter	
	DEN HAAG		NESTBY K.		

EPA Form 1503 03 82

P: Zwischenliteratur
T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument