



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 496 037 A1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: **91117120.5**

⑮ Int. Cl. 5: **G03C 1/95, B41M 5/00**

⑭ Anmeldetag: **08.10.91**

⑯ Priorität: **19.01.91 DE 4101475**

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.07.92 Patentblatt 92/31

⑲ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑳ Anmelder: **Felix Schoeller jr. Papierfabrik
GmbH & Co. KG
Burg Gretesch
W-4500 Osnabrück(DE)**

㉑ Erfinder: **Säverin, Eckehard
Nordalbingerweg 14
W-4500 Osnabrück(DE)**
Erfinder: **Tyrakowski, Hans-Udo
Am Höhenholz 20
W-4507 Hasbergen(DE)**

㉒ Vertreter: **Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.
Patentanwalt
Bergiusstrasse 2b
W-3000 Hannover 51(DE)**

㉓ **Beschichtungsmasse für die Rückseite fotografischer Trägermaterialien und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

㉔ Beschrieben wird ein fotografisches Trägermaterial aus einer Kunststofffolie oder aus kunststoffbeschichtetem Papier, das auf seiner Rückseite mit einer Masse beschichtet ist, die Bedruckbarkeit mit Thermodruckern bei geringer Schmutzaufnahme und Verfärbung durch Entwicklungsbäder, gute Klebebandhaftung, gute Bedruckbarkeit mit konventionellen Druckern, gute Abrieb- und Bäderfestigkeit und gute antistatische Ausrüstung aufweist.

Die Beschichtungsmasse besteht aus einer wässrigen Mischung aus kolloidaler aluminiummodifizierter Kieselsäure, einem polyfunktionellen Aziridin, dem Alkalisalz einer organischen Polysäure und aus einer Kunststoffdispersion mit freien Carboxylgruppen, einem Restmonomergehalt von < 200 ppm, > 50 Mol-% an harten Monomeren im Polymer und mit einer Grenzflächenspannung des getrockneten Films von > 50 dyn/cm.

EP 0 496 037 A1

Die Erfindung betrifft eine Beschichtungsmasse für die Rückseite fotografischer Trägermaterialien für lichtempfindliche Schichten und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Das Trägermaterial kann ein kunststoffbeschichtetes Papier oder eine Kunststofffolie sein. Die Rückseite ist jeweils die Oberfläche des Trägermaterials, die der später das Bild tragenden Vorderseite gegenüberliegt.

- 5 Als Träger für lichtempfindliche Schichten, insbesondere für die Farbfotografie, werden üblicherweise Kunststofffolien verwendet oder Papiere, die auf ihren Oberflächen, d.h. Vorderseite und Rückseite, mit Polyolefinschichten überzogen sind. Diese Beschichtung erfolgt vorzugsweise durch Schmelzextrusionsverfahren unter Verwendung von Polyolefin. Ein solcher fotografischer Träger ist beispielsweise beschrieben in US-PS 3 411 908.
- 10 Die Polyolefine können Polyethylen sein wie LDPE, LLDPE, HDPE, oder Polypropylen oder Gemische dieser Komponenten. Sie haben als Schichtbildner viele Vorteile, aber auch Eigenschaften, die im Rahmen der Herstellung oder der weiteren Behandlung solcher Papiere nachteilig sind. Abgesehen von den Haftungsproblemen zwischen der Polyolefinoberfläche und den lichtempfindlichen Emulsionen, die durch zusätzliche Maßnahmen und Mittel behebbar sind, müssen Polyolefinschichten im Laufe der Herstellung und der Verarbeitung derartiger fotografischer Papiere bestimmte Eigenschaften erfüllen, bzw. es müssen teilweise Eigenschaften, die die Polyolefine besitzen, unterdrückt oder überbrückt werden.

15 So ist es z.B. notwendig, daß die zu entwickelnden fotografischen Materialien auf der Rückseite der Träger durch Beschreiben oder Bedrucken gekennzeichnet und dadurch bestimmten Auftraggebern und Kunden zugeordnet werden können. Eine aus Polyolefin bestehende, den Papierkern abdichtende hydrophobe Beschichtung läßt sich aber nur bedingt beschriften oder kennzeichnen. Es sind spezielle Maßnahmen und Mittel erforderlich, damit eine generelle Bedruck- oder Beschreibbarkeit bei der maschinellen Verarbeitung des fotografischen Materials gewährleistet wird.

20 Es ist ferner erforderlich, daß das mit lichtempfindlichen Emulsionen beschichtete fotografische Material beim Entwicklungsprozeß aus den verschiedenen Behandlungsbädern keine Schmutzteilchen auf seiner Oberfläche anlagert ("tarstain"), welche sich in gealterten fotografischen Behandlungsbädern durch Oxidations- und Kondensationsvorgänge im Laufe der Zeit bilden.

25 Neben einer solchen partiellen Schmutzteilchenaufnahme an der Oberfläche ("tar-stain") kann auch eine vollflächige Absorption von Entwicklerlösung auf der Oberfläche des Trägermaterials auftreten, die so intensiv ist, daß sie beim weiteren Durchlauf durch die Behandlungsbäder nicht mehr vollständig reversibel ist. Dieser absorbierte Entwickler, bzw. die absorbierte Entwicklerkomponente oxidiert an der Luft und führt zu einer mehr oder weniger starken vollflächigen Gelbfärbung der Oberfläche.

30 Weiterhin muß verhindert werden, daß die Entwicklerlösungen oder -bäder durch die Mittel verunreinigt werden, die Beschreibbarkeit, Bedruckbarkeit und dgl. wünschenswerte Eigenschaften bewirken. Das bedeutet, die Rückseitenschicht muß abrieb- und bänderfest sein.

35 Eine andere Forderung für derartige fotografische Trägermaterialien ist eine gute Haftungsfähigkeit für Klebebänder, die zur Befestigung der in Rollen vorliegenden fotografischen Papierstreifen aneinander dienen. Die Verklebungen dürfen sich beim Entwicklungsprozeß während des Durchgangs durch die wässrigen Badflüssigkeiten nicht lösen.

40 Schließlich soll bei all dem noch eine elektrostatische Aufladung der Trägermaterialien verhindert werden, um beim Durchgang des kunststoffbeschichteten fotografischen Trägermaterials oder einer Kunststofffolie durch die Emulsionsgießmaschine bzw. durch die Entwicklungsmaschinen Verblitzungen zu vermeiden, die zur Unbrauchbarkeit der lichtempfindlichen Emulsion bzw. zur Zerstörung des zu entwickelnden latenten Bildes führen würden.

45 Als neue Anforderung ist die Bedruckbarkeit mit Thermodruckern hinzugekommen. Thermodrucker übertragen Druckfarben in kurzen Zeitspannen bei hohen Temperaturen.

50 Zusammenfassend soll eine Rückseitenschicht den Trägermaterialien für lichtempfindliche Schichten die Eigenschaften Beschreibbarkeit, Bedruckbarkeit, Klebebandhaftung, Abriebfestigkeit, Antistatik und Thermobedruckbarkeit verleihen, dabei aber keine fotografischen Behandlungsbäder verunreinigen und weder eine Schmutzaufnahme durch teerartige Oxidationsprodukte aus dem fotografischen Entwickler noch eine Verfärbung der Oberfläche durch oxydierte Entwicklerkomponenten zulassen.

55 Es ist bekannt, daß die hier beschriebenen Anforderungen an eine Rückseitenschicht unterschiedliche Maßnahmen erfordern, und es war bisher schwierig, sie insgesamt zu verwirklichen, weil die zur Lösung angebotenen Maßnahmen und Mittel einander oft widersprechen.

So ist aus der Europäischen Offenlegungsschrift Nr. 0 160 912 bekannt, ein mit Polyethylen beschichtetes fotografisches Material auf seiner Rückseite mit einer antistatischen Schicht zu versehen, die aus einem Natrium-Magnesium-Silikat, einem Natriumpolystyrolsulfonat und bestimmten Bernsteinsäurehalbestern besteht. Diese Schicht soll die elektrostatische Aufladung verhindern und außerdem das Material gegen Schmutzaufnahme schützen. Diese Schicht zeigt jedoch eine schlechte Klebebandhaftung, eine geringe

Bäderfestigkeit und unbefriedigende Thermobedruckbarkeit.

In DE-OS 3 700 183 wird ein fotografisches Trägermaterial mit einer Rückseitenschicht beschrieben, die ein brauchbarer Kompromiß von verschiedenen guten Eigenschaften ist. Sie weist gute Antistatik, gute Bedruckbarkeit, mittlere bis gute Abrieb- und Bäderfestigkeit, geringe bis mittlere Schmutzaufnahme und 5 gute Klebebandhaftung auf. Die Schmutzaufnahme ("tar-stain") in verschiedenen anderen oxidierten fotografischen Entwicklern ist jedoch zu hoch, und die Thermobedruckbarkeit ist unbefriedigend.

EP-OS 312 638 beschreibt ein fotografisches Trägermaterial für lichtempfindliche Schichten mit einer ähnlichen Rückseitenschicht wie DE-OS 3 700 183.

Sie liefert gute Ergebnisse in den antistatischen Eigenschaften, der Klebebandhaftung, der Bedruckbarkeit 10 und der Abrieb- und Bäderfestigkeit und zeigt geringen "tar-stain" und geringe Verfärbung der Oberfläche durch oxidierte Entwicklerkomponenten. Hinzu kommt eine gute Bleistiftbeschreibbarkeit. Hinsichtlich der Thermobedruckbarkeit ist diese Rückseitenschicht jedoch schlecht.

Alle beschriebenen Lösungen erweisen sich jedoch in neuerer Zeit als unzureichend, weil infolge einer ständig intensiver werdenden Nutzung der Entwicklerkapazitäten die Topfzeiten (Wechselzyklus) der 15 fotografischen Bäder länger werden und vermehrt teerartige und stark gefärbte Oxidationsprodukte in den fotografischen Entwicklungsbädern entstehen. Infolgedessen werden an die fotografischen Trägermaterialien immer höhere Ansprüche, insbesondere im Hinblick auf "tar-stain" und Oberflächenverfärbung gestellt.

Eine weitere Forderung an die Rückseiten fotografischer Trägermaterialien besteht darin, sie mit 20 Thermodruckern bedruckbar zu machen; dabei wird die Druckfarbe in kurzen Zeitspannen bei hohen Temperaturen übertragen.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, Beschichtungsmassen für Rückseitenschichten von Trägermaterialien für lichtempfindliche Schichten zur Verfügung zu stellen, die auch nach dem Durchlauf durch stark gealterte fotografische Behandlungsbäder deutlich geringere Verschmutzung durch teerartige Oxidationsprodukte aus den fotografischen Entwicklungsbädern zeigen ("tar-stain"), deutlich geringere Verfärbung durch 25 auf der Oberfläche absorbierte oxidierende Entwicklerkomponenten aufweisen, als es dem derzeitigen Stand der Technik entspricht und die mit Thermodruckern bedruckbar sind. Dabei ist es eine Grundbedingung, daß die Schichten gegenüber dem Stand der Technik keine Verschlechterung in den anderen beschriebenen Eigenschaften aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch eine wässrige Beschichtungsmasse gelöst, die die folgenden Bestandteile

- 30 enthält:
eine kolloidale aluminiummodifizierte Kieselsäure,
ein Alkalosalz einer organischen Polysäure,
ein polyfunktionelles Aziridin und
eine Kunststoffdispersion, welche
35 einen Restmonomergehalt von < 200 ppm aufweist,
> 50 Mol.-% harte Monomere im Polymer besitzt,
freie Carboxylgruppen im Polymer enthält und
als getrockneter Film eine Grenzflächenspannung von > 50 dyn/cm hat.

Diese Grundrezeptur kann jedoch durch weitere Zusätze ergänzt werden, um vorhandene Eigenschaften zu verstärken oder andersartige Eigenschaften zu erzeugen. Solche Zusätze können sein, eine Kieselsäure von > 2 µm Teilchengröße, optische Aufheller, Nuancierfarbstoffe, Mattierungsmittel organischer oder anorganischer Art, Weißpigmente, Netzmittel und ähnliches.

Ein Zusatz von Kieselsäure von > 2 µm Teilchengröße fördert beispielsweise die Beschreibbarkeit mit Bleistiften.

- 45 Die einzelnen Bestandteile in der wässrigen Beschichtungsmasse liegen in den folgenden Mengen vor:

Kunststoffdispersion

als 50 Gew.-%ige wässrige Dispersion 3 - 7,0 Gew.-%

Aluminiummodifizierte kolloidale Kieselsäure

- 50 als 30 Gew.-%ige wässrige Dispersion 2,5 - 9,0 Gew.-%

Alkalosalz einer organischen Polysäure

als 30 Gew.-%ige wässrige Lösung 0,5 - 4,0 Gew.-%

Polyfunktionelles Aziridin

als 50 Gew.-%ige alkoholische Lösung 0,2 - 1,5 Gew.-%

- 55 Rest = Wasser

In der getrockneten Schicht resultieren dann etwa die folgenden Mengen:

5

Kunststoffpolymer	30 - 70 Gew.-%
Aluminiummodifizierte Kieselsäure	16 - 64 Gew.-%
Alkalalisalz einer organischen Polysäure	3 - 25 Gew.-%
Polyfunktionelles Aziridin	2 - 16 Gew.-%

Das Polymer der Kunststoffdispersion setzt sich zusammen aus einer oder mehreren der Monomeren Styrol, Butadien, Acrylester, Methacrylester, Vinylacetat, Vinylchlorid, Maleinsäureester, Olefin, Acrylitril, kombiniert mit Monomeren mit freier Carboxylgruppe. Diese Monomere mit freier Carboxylgruppe können 10 beispielsweise sein Maleinsäure, Acryl- und Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Vinylessigsäure und ähnliche.

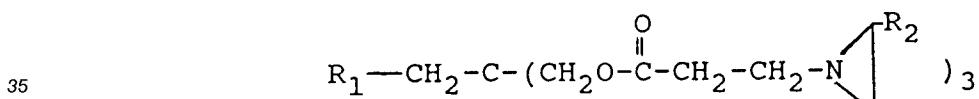
Bevorzugt ist ein Copolymer aus den oben genannten Monomeren. Dabei soll > 50 Mol.-% an harten Komponenten wie Styrol, Methacrylester, Acrylester, Vinylchlorid, Vinylacetat im Copolymer vorliegen. Dieses sind Komponenten bzw. Monomere, die als Homopolymere Kugeldruckhärten von > 1000 kg/cm² 15 aufweisen. Das Copolymer muß einen geringen Anteil an freien Carboxylgruppen für die Vernetzungsreaktion mit polyfunktionellen Aziridinen aufweisen. Dieser Anteil beträgt vorzugsweise 1 - 5 Mol.-%. Der Restmonomergehalt soll < 200 ppm betragen.

Überraschend hat sich herausgestellt, daß Beschichtungsmassen mit ausgewählten Kunststoffdispersionen, die als getrocknete Filme Grenzflächenspannungen von > 50 dyn/cm aufweisen, allen geforderten 20 Eigenschaften genügen, während sie mit Kunststoffdispersionen, die als getrocknete Filme Grenzflächenspannungen von < 50 dyn/cm aufweisen, unbefriedigende Ergebnisse erzielen.

Die aluminiummodifizierte Kieselsäure in der Beschichtungsmasse hat als kolloidale Lösung eine Teilchengröße von 7 - 16 nm, die Modifikation besteht vorzugsweise im Austausch von wenigen Siliciumatomen durch Aluminiumatome.

25 Das Alkalalisalz einer organischen Polysäure kann sein ein Lithium-, Natrium- oder Kaliumsalz der Polyacryl- oder Polymethacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Polysulfonsäure oder von Mischpolymerisaten dieser Verbindungen, sowie von Cellulosederivaten. Bevorzugt sind die Alkalalisale von Polystyrolsulfonsäure oder von Naphthalinsulfonsäure oder ein Alkalicellulosesulfat.

30 Von den polyfunktionellen Aziridinen sind trifunktionelle Aziridine der folgenden allgemeinen Formel besonders bevorzugt:



(R₁ = -CH₃ oder -OH; R₂ = -CH₃ oder -OH)

40 Als Auftragsaggregate für die Beschichtungsmassen eignen sich alle üblichen Systeme. Die Oberfläche des zu beschichtenden fotografischen Trägermaterials ist vorzugsweise durch Corona-Entladung vorzubehandeln, um eine bessere Haftung der aufgetragenen Schicht zu erzielen.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, jedoch nicht einschränken.

45 Beispiel 1

Ein Trägermaterial, bestehend aus einem hochgeleimten Basispapier von 175 g/m² Flächengewicht und 30 g/m² Polyethylen mit 11 Gew.-% Titandioxid auf der Vorderseite und 35 g/m² Polyethylen auf der Rückseite, wurde auf der Rückseite mit den folgenden Beschichtungsmassen beschichtet. (Tabelle 1).

50 Nach einer Oberflächenbehandlung des Trägermaterials mittels Corona-Entladung wurden die Beschichtungsmassen mit einem Schöpfwalzensystem auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen, mit einer Glattrakel dosiert und im Heißluftkanal bei Lufttemperaturen von etwa 90 °C getrocknet. Die Arbeitgeschwindigkeit betrug 100 m/min. Das Auftragsgewicht der getrockneten Schicht war 0,4 g/m² ± 0,2 g/m².

55

Tabelle 1:

5

Beschichtungsmassen nach Beispiel 1

10

15

20

25

30

35

40

45

50

	Beispiel	1a	1b	1c	1d	1e	1f
10	Kolloidale, aluminium-modifizierte Kieselsäure 30 Gew.-%ig in Wasser (Ludox AM)*	6,0	4,0	3,0	8,0	5,0	6,0
15	Natriumpolystyrolsulfonat 30 Gew.-%ig in Wasser	1,8	-	-	0,6	1,6	1,0
20	Natriumnaphthalin-trisulfonat 30 Gew.-%ig in Wasser	-	3,5	-	-	-	-
25	Natriumcellulosesulfat 10 Gew.-%ig in Wasser	-	-	3,0	-	-	-
30	Styrol/Butadien-Copolymer 1* 50 Gew.-%ige Dispersion in Wasser	6,0	5,0	4,0	-	-	-
35	Styrol/Butadien-Copolymer 2* 48 Gew.-%ige Dispersion in Wasser	-	-	-	7,0	5,0	-
40	Styrol/Butylacrylat-Copolymer 3* 42 Gew.-%ige Dispersion in Wasser	-	-	-	-	-	6,0
45	Kieselsäure (Teichengröße 3 - 6 μm), 10 Gew.-%ig in Wasser	-	-	5,0	-	5,0	-
50	trifunktionelles Aziridin 50 Gew.-%ig in IPA (Xama 7)*	0,6	0,7	0,3	1,3	0,7	0,9
	Netzmittel, 10 Gew.-%ig in Wasser/Methanol = 1 : 1	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Entsalztes Wasser	84,6	85,8	83,7	82,1	81,7	85,1

(Gew.-%)

- * Ludox AM = Produkt der E.I. Du Pont de Nemours & Co.
- * Xama 7 = Produkt der Celanese Virginia Chemicals
- * Copolymer (als Kunststoffdispersion):

5

	Copolymer 1	Copolymer 2	Copolymer 3
10 Styrol-Butadien-Verhältnis	68 : 32	55 : 45	-
15 Styrol-Butylacrylat-Verhältnis	-	-	55 : 45
20 Carboxylgruppengehalt im Copolymer (mol-%)	ca. 2	ca. 1	ca. 3
Grenzflächenspannung des getrockneten Films	> 56 dyn/cm	52 dyn/cm	55 dyn/cm
Restmonomergeh. (ppm)	100 - 200	100 - 200	ca. 120

25

Die Grenzflächenspannung wird bestimmt durch Aufstreichen von Testlösungen bekannter Oberflächenspannung auf die zu prüfende Schicht. Der Wert der Testlösung mit der höchsten Oberflächenspannung, die mindestens 2 sek lang die zu prüfende Schicht vollflächig benetzt, wird als Grenzflächenspannung in dyn/cm angegeben.

30 Die gefertigten Muster wurden den folgenden Prüfungen unterzogen.:

Oberflächenwiderstand:

35 Die Prüfung der antistatischen Eigenschaften erfolgte durch Messung des Oberflächenwiderstandes mit einer Elektrode nach DIN 53482.

Klebebandhaftung

40 Für die Klebebandhaftung wurde ein handelsübliches Klebeband, z.B. 3M-Klebeband 8422 benutzt. Das Klebeband wurde auf die Rückseitenschicht aufgedrückt und mit einem Gewicht von 3 kg belastet. Anschließend wurde das mit dem Klebeband beklebte Muster in 1,5 cm breite Streifen geschnitten, und das Klebeband in einem Bruchlasttester in einem Winkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 20 cm/min vom Muster abgezogen. Die zum Abziehen benötigte Kraft wurde gemessen. Als gut gilt eine Kraft von mehr als 2.0 KNm.

45

Tar-stain:

50 Bei der "tar-stain"-Prüfung (Schmutzaufnahme) wurden verschiedene handelsübliche Colorentwickler aus Europa, Japan und USA ca. 2 cm hoch in eine offene Schale gefüllt und eine Woche an der Luft stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich auf der Oberfläche eine dunkle teerartige Schicht aus Oxidationsprodukten gebildet. Über diese teerartige Oberflächenschicht wurde das leicht gewölbt gehaltene zu prüfende Muster gezogen, so daß ein enger Kontakt des Musters mit dem Teer gewährleistet war. Anschließend wurde das Muster unter fließendem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Der haftengebliebene Schmutz wurde als Maß für den "tar-stain" (Schmutzaufnahme) der zu prüfenden Schicht visuell beurteilt.

55 Befanden sich nur ganz vereinzelte Schmutzteilchen auf der Oberfläche des Musters, war das Verhalten "gut". Waren keine Schmutzteilchen auf der Oberfläche, war das Verhalten "sehr gut".

Verfärbung:

Die Verfärbung der Rückseitenschicht durch den fotografischen Entwicklungsprozeß wurde nach dem Durchlauf der Muster durch den Entwickler-Automaten und anschließender Lagerung der Muster für 4 Tage unter Luftzutritt bei Raumtemperatur visuell beurteilt.

5 Bedruckbarkeit:

Die Prüfung der Bedruckbarkeit (Druckbild nach Bädereinwirkung) wurde mit handelsüblichen Färbändern durchgeführt. Die Muster wurden mit Typenanschlag über die Farbbänder bedruckt. Zur Prüfung wurden die bedruckten Muster 30 Sekunden lang in einen handelsüblichen Entwickler getaucht. Danach 10 wurde das Druckbild leicht mit dem Finger überstrichen und mit Wasser nachgespült. Verwischungen oder Verfärbungen dienten zur visuellen Beurteilung der Bedruckbarkeit der Muster.

Abrieb- und Bäderfestigkeit:

15 Bedruckte Muster (siehe Prüfung der Bedruckbarkeit) wurden 30 Sekunden lang in einen handelsüblichen Entwickler getraucht und anschließend mit Wasser abgespült. Die Abrieb- und Bäderfestigkeit wurde durch intensives Reiben mit dem Finger auf der bedruckten und nassen Oberfläche der Muster ermittelt.

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2:

Prüfungsergebnisse

	1a	1b	1c	1d	1e	1f
Oberflächenwiderstand (Ω/cm^2) vor dem Entwicklungsprozeß	$7 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^8$	$9 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^9$	$6 \cdot 10^9$
nach dem Entwicklungsprozeß	$4 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$
Klebebandhaftung (kNm)	2,4	2,4	2,2	2,8	2,1	2,3
Tar-stain, Entwickler aus						
Europa	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Japan	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
USA	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Verfärbung durch						
Entwickler	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering
Bedruckbarkeit	gut	gut	gut	gut	gut	gut
Abrieb- u. Bäderfestigkeit	gut	gut	gut	gut	gut	gut
Bedruckbarkeit mit Thermodruckern	sehr gut	gut	gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut

Proben 1c und 1e zeigten auch gute Beschreibbarkeit mit Bleistiften

55 Patentansprüche

1. Beschichtungsmasse zur Herstellung einer Schicht auf der Rückseite fotografischer Trägermaterialien, gekennzeichnet durch eine mit Wasser verdünnte Mischung aus den Komponenten:

- aluminiummodifizierte kolloidale Kieselsäure,
Alkalosalz einer organischen Polysäure,
polyfunktionelles Aziridin
Kunststoffdispersion, welche
5 einen Restmonomergehalt von < 200 ppm aufweist,
> 50 Mol-% harte Monomere im Polymer besitzt,
freie Carboxylgruppen im Polymer enthält und
als getrockneter Film eine Grenzflächenspannung von > 50 dyn/cm hat.
- 10 2. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Kunststoffdispersion das Polymer 1 - 5 Mol.-% freie Carboxylgruppen enthält.
- 15 3. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der Kunststoffdispersion sich zusammensetzt aus einer oder mehreren der Monomeren Styrol, Butadien, Acrylester,
Acrylnitril, Methacrylester, Vinylacetat,
15 Vinylchlorid, Maleinsäureester, Olefin, kombiniert mit Monomeren mit freier Carboxylgruppe.
- 20 4. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß die freien Carboxylgruppen in das Polymer durch Monomere wie Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinylessigsäure, Itaconsäure eingebaut sind.
- 25 5. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der Kunststoffdispersion überwiegend aus harten Monomeren aufgebaut ist, die als Homopolymer Kugeldruckhärten von > 1000 kg/cm² aufweisen.
6. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polyfunktionelle Aziridin ein trifunktionelles Aziridin ist.
- 30 7. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalosalz einer organischen Polysäure ein Alkalosalz der Polystyrolsulfonsäure oder der Naphthalinsulfonsäure oder ein Alkalicellulosesulfat ist.
- 35 8. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Massenanteile der Komponenten die folgenden sind:
Kolloidale aluminiummodifizierte Kieselsäure als
30 Gew.-%ige
Dispersion in Wasser 2,5 - 9 Gew.-%
- 40 Alkalosalz einer organischen Polysäure als
30 Gew.-%ige
wässrige Lösung 0,5 - 4 Gew.-%
- 45 Kunststoffdispersion als
50 Gew.-%ige
Dispersion in Wasser 3 - 7 Gew.-%
- 50 polyfunktionelles Aziridin als
50 % Gew.-%ige
alkoholische Lösung 0,2 - 1,5 Gew.-%
- Wasser, gegebenenfalls mit Netzmitteln
Rest zu 100 Gew.-%
- 55 9. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 und 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Kieselsäure von > 2 µm Teilchengröße enthält.
10. Beschichtungsmasse nach Anspruch 1 und 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich bis zu 2

Gew.-% Feststoff an anderen Hilfsstoffen, wie optischen Aufhellern, Weißpigmenten, Farbstoffen, Dispergier- und Netzmitteln, Antioxydantien u.ä. zugesetzt sind.

11. Rückseitenschicht, hergestellt unter Verwendung einer Beschichtung nach Anspruch 1 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach der Trocknung die folgende Zusammensetzung aufweist:

10	Aluminiummodifizierte Kieselsäure	16 - 64 Gew.-%
	Alkalosalz einer organischen Polysäure	3 - 25 Gew.-%
	Kunststoffpolymer	30 - 70 Gew.-%
	polyfunktionelles Aziridin	2 - 16 Gew.-%

12. Rückseitenschicht nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Kunststoffpolymer besteht aus einem oder mehreren der Komponenten Styrol, Butadien, Acrylester, Acrylnitril, Methacrylester, Vinylacetat, Vinylchlorid, Maleinsäureester, Olefin, kombiniert mit Monomeren mit freier Carboxylgruppe.

13. Rückseitenschicht nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragsgewicht nach der Trocknung 0,1 - 1,5 g/m² beträgt.

14. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsmasse für die Rückseite fotografischer Trägermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst Wasser vorgelegt wird, in das die folgenden Komponenten unter ständigem Rühren in der Reihenfolge eingetragen werden:

- 1.) Dispersion einer aluminiummodifizierten kolloidalen Kieselsäure,
- 2.) Kunststoffdispersion mit einem Restmonomergehalt von < 200 ppm ,
> 50 Mol-% harter Monomere im Polymer,
freien Carboxylgruppen im Polymer und
einer Grenzflächenspannung des getrockneten Films von > 50 dyn/cm.

30 3.) Wässrige Lösung eines Alkalosalzes einer organischen Polysäure,
4.) Alkoholische Verdünnung eines polyfunktionellen Aziridins,
nach vollständiger Verteilung die Beschichtungsmasse auf die Rückseite eines fotografischen Trägermaterials aufgetragen und anschließend unter Wärmeeinwirkung getrocknet wird.

- 35 15. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsmasse nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß in der Kunststoffdispersion der Gehalt an freien Carboxylgruppen im Polymer 1 - 5 Mol.-% beträgt.

16. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsmasse nach Anspruch 14 und 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der Kunststoffdispersion sich zusammensetzt aus einer oder mehreren der Monomeren Styrol, Butadien, Acrylester, Acrylnitril, Methacrylester, Vinylacetat, Vinylchlorid, Maleinsäureester, Olefin, kombiniert mit Monomeren mit freier Carboxylgruppe.

- 45 17. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsmasse nach Anspruch 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die freien Carboxylgruppen in das Polymer durch Monomere wie Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinylessigsäure, Itaconsäure eingebaut sind.

18. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsmasse nach Anspruch 14 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer der Kunststoffdispersion überwiegend aus harten Monomeren aufgebaut ist, die als Homopolymer Kugeldruckhärten von > 1000 kg/cm² aufweisen.

- 50 19. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsmasse nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das polyfunktionelle Aziridin ein trifunktionelles Aziridin ist.

20. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsmasse nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalosalz einer organischen Polysäure ein Alkalosalz der Polystyrolsulfonsäure oder der Naphthalinsulfonsäure oder ein Alkalicellulosesulfat ist.

21. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsmasse nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß

die Massenteile der Komponenten die folgenden sind:

Kolloidale aluminiummodifizierte Kieselsäure als
30 Gew.-%ige

5 Dispersion in Wasser 2,5 - 9 Gew.-%

Alkalosalz einer organischen Polysäure als
30 Gew.-%ige
wässrige Lösung 0,5 - 4 Gew.-%

10 Kunststoffdispersion als
50 Gew.-%ige
Dispersion in Wasser 3 - 7 Gew.-%

15 polyfunktionelles Aziridin als
50 Gew.-%ige
alkoholische Lösung 0,2 - 1,5 Gew.-%

20 Wasser, gegebenenfalls mit Netzmitteln
Rest zu 100 Gew.-%.

22. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsmasse nach Anspruch 14 und 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Kieselsäure von $> 2 \mu\text{m}$ Teilchengröße enthält.

25 23. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtungsmasse nach Anspruch 14 und 21 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich bis zu 2 Gew.-% Feststoff an anderen Hilfsstoffen, wie optischen Aufhellern, Weißpigmenten, Farbstoffen, Dispergier- und Netzmitteln, Antioxydantien u.ä. zugesetzt sind.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 11 7120

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D, X	EP-A-0 312 638 (F SCHOELLER GMBH) * Ansprüche 1-4 * ---	1	G03C1/95 B41M5/00
P, X	EP-A-0 438 621 (F SCHOELLER GMBH) * Ansprüche 1-10 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)
			G03C B41M
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p>			
Recherchenart DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 12 MAI 1992	Prüfer FOUQUIER J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		<p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>	
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p>			