

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 507 068 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **92103030.0**

(51) Int. Cl.⁵: **G03C 1/79, D21H 19/22**

(22) Anmeldetag: **24.02.92**

(30) Priorität: **02.04.91 DE 4110622**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.10.92 Patentblatt 92/41

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: **FELIX SCHOELLER JR. GMBH & CO.
KG
Burg Gretesch
W-4500 Osnabrück(DE)**

(72) Erfinder: **Dethlefs, Ralf-Burkhard, Dr.
Dipl.-Chem.
Schledehauser Weg 86
W-4500 Osnabrück(DE)**

(74) Vertreter: **Hoffmeister, Helmut, Dr. Dipl.-Phys.
Patentanwalt Goldstrasse 36
W-4400 Münster(DE)**

(54) **Polyolefin-beschichteter fotografischer Schichtträger.**

(57) Die Anmeldung betrifft fotografische Schichtträger mit einer Zweiseiten-Beschichtung, die aufwenigstens einer Seite aus einer Polyolefinmischung besteht und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe enthält, die die Anwendung des fotografischen Schichtträgers positiv beeinflussen, z.B. Weißpigment.

Zur Erhöhung der Arbeitsgeschwindigkeit bei der Herstellung des Schichtträgers enthält die Polyolefinmischung wenigstens ein Copolymerisat eines α -Olefins mit einer α,β -Carbonsäure, wobei der Anteil des Copolymerisates an der Polyolefinmischung wenigstens 5 Gew.-%, vorzugsweise 20 - 80 Gew.-% beträgt.

EP 0 507 068 A1

Die Erfindung betrifft einen fotografischen Schichtträger mit einer Zweiseitenbeschichtung, die auf wenigstens einer Seite aus einer Polyolefinmischung besteht und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, die die Anwendung des fotografischen Schichtträgers positiv beeinflussen, z.B. Weißpigment, enthält.

Es ist bekannt, Basispapiere mit thermoplastischen Kunstharzen zu beschichten und sie dann als Schichtträger fotografischer Schichten zu verwenden, wobei Wasserfestigkeit, Dimensionsstabilität und Wirtschaftlichkeit für den Hersteller im Vordergrund stehen. Dabei werden u.a. Beschichtungen verwendet, die aus Polyolefinen und Olefincopolymerisaten bestehen, die üblicherweise nach dem Verfahren der Extrusionsbeschichtung im Schmelzzustand auf beiden Oberflächen des Basispapiers aufgebracht werden. Das "Basispapier" des Schichtträgers kann anstelle von Papier auch Papier-Kunstharz-Gemische oder sogenannte synthetische Papiere umfassen. Nachfolgend ist von "Basispapier" die Rede, auch wenn es sich nicht um ein "Papier" im eigentlichen Sinne handelt.

Die für den erfindungsgemäßen Zweck zu verwendenden Basispapiere unterscheiden sich nicht von denen, die üblicherweise für derartige Schichtträger verwendet werden, beispielsweise Fotobasispapiere mit einem Flächengewicht von 170 g/m². Vorzugsweise handelt es sich um ein auf beiden Oberflächen mit hydrophoben Harzschichten (vorwiegend Polyolefinschichten) versehenes Papier, von denen die den fotografischen Schichten nächstliegende Harzschicht üblicherweise wenigstens ein lichtreflektierendes Pigment enthält und somit flächig gegen das Eindringen von Wasser oder fotografischen Verarbeitungslösungen geschützt ist. An den Kanten jedoch ist der Papierkern gegen das Eindringen wässriger Verarbeitungslösungen ungeschützt. Um diesem vorzubeugen, ist das Basispapier üblicherweise hart geleimt. Als Leimungsmittel für fotografische Basispapiere sind sowohl reaktive Substanzen, wie z.B. Alkylketendimer, als auch nicht reaktive Substanzen, wie z.B. höhere Fettsäuren bekannt.

Die reaktiven Leimungsmittel werden üblicherweise unter Mitverwendung eines kationischen Harzes im neutralen Milieu verarbeitet (Neutraleimung). Die nicht reaktiven Leimungsmittel werden unter Zugabe von Aluminiumionen im sauren Milieu verarbeitet.

Darüber hinaus ist auch eine Kombination beider Leimungsverfahren bekannt (z.B. DE-OS 32 38 865).

Die hydrophobierend wirkenden Leimungsmittel werden der Fasersuspension beigemischt und durch Zugabe von Hilfsmittel auf der Faseroberfläche abgelagert. Ein solches Hilfsmittel ist bei der sauren Leimung beispielsweise ein Aluminiumsalz, bei der Neutraleimung kann das ein kationisches Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz sein. Aber auch andere kationische Substanzen wie kationische Polyacrylamide, kationisierte Stärken oder Polythylenimine eignen sich in bestimmten Fällen zur Verbesserung der Retention der reaktiven Leimungsmittel im Papierblatt.

Da die harte Leimung des Basispapiers einen Festigkeitsverlust verursacht, werden die Papiermasse zusätzlich Substanzen zugegeben, die die Papierfestigkeit verbessern, wie z.B. Polyvinylalkohol, anionisches Polyacrylamid und verschiedene Stärkederivate.

Außer der inneren Hydrophobierung kann die Oberfläche des Papiers durch das Auftragen hochmolekularer Substanzen zusätzlich verleimt werden (Oberflächenleimung). Zu den hochmolekularen Verbindungen, die hierzu eine Verwendung gefunden haben, zählen Substanzen wie z.B. Gelatine, oxydierte Stärke und andere Stärkederivate, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol und andere.

Die Oberfläche des Basispapier wird mit einer wässrigen Beschichtungsmasse behandelt, die neben den oben genannten hochmolekularen Substanzen noch andere Zusätze enthalten kann, wie z.B. optische Aufheller, Pigmente, Vernetzungsmittel u.a.

Beide Leimungsarten (Innenleimung und Oberflächenleimung) wirken sich nachteilig auf die Haftung des auf das geleimte Basispapier anschließend aufgetragenen Polyolefinüberzugs aus. Dadurch sind gemäß Stand der Technik auch nur begrenzte Arbeitsgeschwindigkeiten bei der Extrusionsbeschichtung möglich, die in der Regel höchstens 150 - 180 m/min betragen.

Bekannt ist ein wasserfester Schichtträger für lichtempfindliche, fotografische Materialien, bei dem ein Basispapier ein- oder beidseitig mit Polyolefinharz überzogen ist (z.B. US-PS 34 11 908), und solche bei denen der Überzug aus Polyolefinmischungen mit einem Copolymerisat von Ethylen und einem anderen α -Olefin besteht, (z.B. EP-OS 290 852) oder ausschließlich aus einem Ionomer-Harz mit Pigmentgehalt besteht, bei dem das Ionomer-Harz aus α -Olefinen und α , β -ungesättigten Monocarbonsäuren besteht (DE-OS 15 72 189).

Auf eine der Kunstharzschichten wird anschließend eine Silberhalogenid enthaltende lichtempfindliche Schicht aufgebracht. Bei der lichtempfindlichen Schicht kann es sich sowohl um eine Schwarz-Weiß- als auch um Farbfotografie-Schicht handeln. An die darunter liegende Beschichtung, welche die vorgenannte lichtempfindliche Emulsionsschicht tragen soll, werden spezielle Anforderungen hinsichtlich der Lichtreflektion, Weiße, Glätte und sensitometrischen Eigenschaften gestellt. Deshalb enthält diese Beschichtung gegebenenfalls Hilfsstoffe, wie Weißpigment, Gleitmittel, Antioxidantien, optische Aufheller, Dispergierhilfsmittel, Antistatika und andere, die die Anwendung des fotografischen Schichtträgers positiv beeinflussen.

Das spätere Auftragen hydrophiler Schichten, wie gelatinehaltige Haftvermittlungsschichten oder lichtempfindliche Schichten, sowie die Anwendung wäßriger fotografischer Bäder zur Entwicklung und Fixierung, erfordern eine besonders feste Haftung der Beschichtung auf dem Basispapier. Die Schnittkanten oder Ränder des fotografischen Schichtträgers sind hierbei besonders beansprucht, da die Chemikalien des fotografischen Prozesses in das ungeschützte Material eindringen können. Wenn die Haftung zwischen der Beschichtung und der Papieroberfläche unzureichend ist, delaminiert der Schichtträger und es entstehen Fransen an den Schnittkanten. Auch können an diesen Stellen Entwicklerflüssigkeit in das Basispapier eindringen und dieses verfärben.

Es sind verschiedene Maßnahmen zur Verbesserung der Haftung der hauptsächlich aus Polyolefinen bestehenden Beschichtung auf einem Basispapier bekannt. So kann die Erhöhung der Extrusionstemperatur des geschmolzenen Polyolefins zur Verstärkung der Haftung führen. Zu hohe Extrusionstemperaturen wirken sich aber ungünstig aus, weil durch sie insbesondere bei Anwesenheit von Titandioxyd als Weißpigment, das auch katalytisch wirksam ist, der Abbau der Kunstharze beschleunigt wird. Diese Zersetzung äußert sich einerseits als Vergilbung, andererseits durch Entstehung von Zersetzungsprodukten, die zu einer Schleierbildung in der fotografischen Schicht führen.

Eine andere Maßnahme zur Haftverbesserung ist die Bestrahlung der Papierbahn durch eine Corona-Entladung. Es wird beispielsweise in den US-PS 3 411 908 und 3 501 298, sowie in der GB-PS 1 005 631 eine Behandlung des Basispapiers mit einer Corona-Entladung vor dem Beschichten vorgeschlagen, um die Bindung des Polyolefins mit dem Basispapier zu verbessern. Das Corona-Verfahren besitzt jedoch einige Nachteile. Die Oberflächenbearbeitung mittels Corona-Entladung erfordert relativ kostspielige Hochspannungs-Einrichtungen. Eine zu starke Oberflächenbearbeitung wirkt sich auf die Innenleimung des Basispapiers schädigend aus, wodurch die Resistenz des Basispapiers an seinen Schnittkanten gegen eine Durchdringung der Entwicklerflüssigkeit beeinträchtigt wird.

Weiterhin kann die Haftung verbessert werden durch Verwendung chemischer Haftvermittler. Hierzu gehören Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisate, Ethylen/Acrylamid-Copolymerisate, Ionomere, Terpolymere und dergleichen. Die Haftvermittler werden in Form eines Haftstriches (Zwischenschicht) aus wäßriger Dispersion auf das Basispapier aufgetragen. Die Verwendung solcher Haftvermittler, wie sie beispielsweise aus der DE-PS 23 26 759 oder der japanischen Offenlegungsschrift 49-15423 bekannt ist, schafft jedoch meist keine optimale Haftung. Es ist ein weiterer Schritt für das Aufbringen des Haftstriches erforderlich, was wiederum weitere Installation erfordert. Auch hier können die fotografischen Eigenschaften des gesamten Schichtträgers negativ beeinflußt werden.

Schließlich ist als Maßnahme zur Verbesserung der Haftung bekannt, Kunstfasern in die Masse des Basispapiers einzuarbeiten. Diese Maßnahme wird zum Beispiel in der DE-PS 23 44 367 beschrieben. Hierbei ist nachteilig, daß eine besondere Papiermischung gesondert hergestellt werden muß.

Es ist außerdem bekannt, daß bei der Extrusionsbeschichtung fotografischer Basispapiere nur begrenzte Arbeitsgeschwindigkeiten, etwa 150-180 m/min möglich sind.

Es stellt sich demnach als Aufgabe für die Erfindung, bei einem Schichtträger der eingangs genannten Art die Haftung zwischen einem Basispapier und der Polyolefinschicht über das bisherige Maß hinaus zu verbessern und kostspielige und umständliche Zusatzmaßnahmen, wie sie vorgehend beschrieben worden sind, zu vermeiden. Darüberhinaus soll eine sichere Haftung sowohl ohne Corona-Entladung als auch bei Extrusionsgeschwindigkeiten über 180 m/min gewährleistet werden.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen fotografischen Schichtträger der eingangs genannten Art, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Polyolefinmischung für die Beschichtung wenigstens ein Copolymerisat eines α -Olefins mit einer α,β -ungesättigten Carbonsäure enthält.

Vorzugsweise handelt es sich bei dem Polyolefin um ein Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP). Das hier verwendete Polyethylen kann HDPE (High Density Polyethylen), LDPE (Low Density Polyethylen), LLDPE (Linear Low Density Polyethylen) oder eine Mischung dieser PE-Typen sein. Der Anteil des Copolymerisats am Gemisch beträgt wenigstens 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 80 Gew.-%. Dabei handelt es sich um Copolymerisat, dessen α -Olefin vorzugsweise Ethylen oder Propylen ist. Die α,β -ungesättigte Carbonsäure hat einen Anteil im Copolymerisat von wenigstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 bis 15 Gew.-%.

Überraschend hat es sich herausgestellt, daß die Zugabe eines α -Olefins/ α,β -ungesättigten Carbonsäure-Copolymerisats der vorgenannten Art die Haftung der Beschichtung zur Oberfläche des Basispapiers auf hervorragende Weise verbessert.

Die hervorragenden Haftungseigenschaften der Beschichtung lassen sich insbesondere dadurch auch in einem wirtschaftlichen Vorteil ummünzen, daß die Arbeitsgeschwindigkeit bei der Herstellung des fotografischen Schichtträgers gemäß Erfindung wesentlich gegenüber der bei anderen Haftungsvermittlungsmaßnahmen verbessert ist. Die Härte (Kristallinität) der Polyolefinschicht ist nicht meßbar verändert. Die

Verarbeitungsgeschwindigkeit ist jedoch wesentlich gegenüber der Verarbeitungsgeschwindigkeit bei anderen Beschichtungen erhöht. Diese Verarbeitungsgeschwindigkeit kann nochmals um einen gewissen Betrag erhöht werden, wenn das Basispapier zusätzlich eine durch Corona-Entladung erzeugte haftverbessernde Struktur erhält.

5 Es ist auch möglich, die Beschichtung selbst außenseitig zur Haftverbesserung in Bezug auf die aufliegende Emulsion mit einer Corona-Entladung zu behandeln.

Bei den α,β -ungesättigten Carbonsäuren handelt es sich um Monocarbonsäuren, wie z.B. Acryl- und Methacrylsäure, oder auch um Dicarbonsäuren, wie z.B. Itaconsäure (Methylen-Bernsteinsäure). Bei den Dicarbonsäuren sind diejenigen gut geeignet, die nicht zur Anhydridbildung neigen.

10 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Die in der Tabelle zusammengestellten Prüfergebnisse dokumentieren die Vorteile des erfindungsgemäß hergestellten fotografischen Schichtträgers.

Beispiel 1

15 Ein 170 g/m² schweres, mit Stärke oberflächengeleimtes fotografisches Basispapier wurde auf der Vorderseite mit ca. 30 g/m² einer Mischung aus 45 Gew.-% HDPE (Vestolen AV 7172, d = 0,963 g/cm³, MFI (melt flow index) = 8 und 55 Gew.-% Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer (1,2 Gew.-% Carbonsäureanteil, d = 0,922 g/cm³, MFI = 8) bei einer Extrusionstemperatur von ca. 295 ° C und Maschinengeschwindigkeiten von 180, 200, 220, 240, 270 und 290 m/min beschichtet.

Beispiel 2

20 Ein 175 g/m² schweres, mit Polyvinylalkohol oberflächengeleimtes fotografisches Basispapier wurde auf der Vorderseite mit ca. 40 g/m² einer Mischung aus 95 Gew.-% Polyethylen und 5 Gew.-% Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer (10,0 Gew.-% Carbonsäureanteil) unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschichtet.

Beispiel 3

30 Ein 170 g/m² schweres Basispapier wurde auf der Vorderseite mit ca 20 g/m² einer Mischung aus 20 Gew.-% Polyethylen (Vestolen AV 7172) und 80 Gew.-% Ethylen/Itaconsäure-Copolymer (0,5 Gew.-% Carbonsäureanteil) bei gleichen Versuchsbedingungen beschichtet.

Beispiel 4

35 Ein 170 g/m² schweres, mit Stärke oberflächengeleimtes fotografisches Basispapier wurde auf der Vorderseite mit ca. 30 g/m² einer Mischung aus 25 Gew.-% HDPE (Vestolen AV 7172, d = 0,963 g/cm³, MFI = 8), 20 TiO₂-Masterbatch (PPM 2073/1 mit 50 % Rutil, MFI = 20) und 55 Gew.-% Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer (1,2 Gew.-% Carbonsäureanteil, d = 0,922 g/cm³, MFI = 8) bei einer Extrusionstemperatur von ca. 295 ° C und Maschinengeschwindigkeiten von 180, 200, 220, 240, 270 und 290 m/min beschichtet.

Vergleichsbeispiel 1

45 Die Oberflächen eines 175 g/m² schweren, fotografischen Basispapiers wurde mit wäßriger Dispersion eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers(Vinnapas EP1) behandelt (5 g/m²) und anschließend mit einer Polyethylenmischung (50 Gew.-% HDPE, 50 Gew.-% LDPE) bei gleichen Extrusionsbedingungen wie im Beispiel 1 beschichtet.

Vergleichsbeispiel 2

Ein 180 g/m² schweres, mit Stärke oberflächengeleimtes fotografisches Basispapier wurde mit ca. 35 g/m² einer Polyethylenmischung (45 % HDPE und 55 % LDPE) extrusionsbeschichtet (Versuchsbedingungen wie im Beispiel 1).

55 Die Prüfung der Haftung des Polyolefinharzes auf der Papierunterlage wurde nach einer bei der Anmelderin üblichen Prüfungsmethode durchgeführt. Hierfür wurde je ein 1 cm breiter PE-Streifen sofort, nach 1 Stunde und nach 2 Stunden nach der Extrusion unter gleichen Bedingungen manuell mit einem Messer von der Oberfläche abgehoben und dann weiter von Hand etwa 20 cm lang in beiden Laufrichtun-

gen des Papier abgezogen.

Der Abriß wird nach der Menge der mit dem PE-Streifen aus dem Papier herausgerissenen Faserbahn visuell beurteilt und mit den Zahlen 1 bis 5 benotet. Die Note 1 bedeutet dabei eine völlige Spaltung in der Papierebene, die Note 5 eine Delaminierung des PE-Filmes ohne Faserriß.

5 Die Ergebnisse der Haftungsprüfung sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die Maschinengeschwindigkeit wesentlich erhöht werden kann, ohne daß die Qualität der Produkte verringert wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle Polyolefinhaftung auf den gemäß Beispiel 1 - 3 und Vergleichsbeispiel 1 und 2 hergestellten fotografischen Schichtträgern

Maschinen- geschwindigkeit m/min	Haftung														
	1			2			3			4			V1		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
180	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
200	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1	2
220	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	2	2	5
240	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	5	5	3	2-3	5
270	2	1	1	3	1	1	2	1	1	3	1	5	5	5	5
290	4	2	1	4	3	2	4	3	2	4	2	2	-	-	-

a - sofort nach Extrusion
b - nach 1 h
c - nach 2 h bei 60°C

Patentansprüche

1. Fotografischer Schichtträger mit einer Zweiseiten-Beschichtung, die auf wenigstens einer Seite aus einer Polyolefinmischung besteht, und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, die die Anwendung des

fotografischen Schichtträgers positiv beeinflussen, z.B. Weißpigment, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolefinmischung wenigstens ein Copolymerisat eines α -Olefins mit einer α,β -ungesättigten Carbonsäure enthält.

- 5 **2.** Fotografischer Schichtträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Copolymerisats an der Polyolefinmischung wenigstens 5 Gew.-% beträgt.
- 3.** Fotografischer Schichtträger nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Copolymerisats an der Polyolefinmischung zwischen 20 und 80 Gew.-% beträgt.
- 10 **4.** Fotografischer Schichtträger nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das α -Olefin im Copolymerisat Ethylen oder Propylen ist.
- 5.** Fotografischer Schichtträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an α,β -ungesättigter Carbonsäure im Copolymerisat wenigstens 0,1 Gew.-% beträgt.
- 15 **6.** Fotografischer Schichtträger nach Anspruch 1 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an α,β -ungesättigter Carbonsäure im Copolymerisat zwischen 0,5 bis 15 Gew.-% beträgt.
- 20 **7.** Fotografischer Schichtträger nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die α,β -ungesättigte Carbonsäure eine Monocarbonsäure ist.
- 8.** Fotografischer Schichtträger nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die α,β -ungesättigte Carbonsäure Acryl- oder Methacrylsäure ist.
- 25 **9.** Fotografischer Schichtträger nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die α,β -ungesättigte Carbonsäure eine Dicarbonsäure ist.
- 30 **10.** Fotografischer Schichtträger nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die α,β -ungesättigte Dicarbonsäure Itaconsäure ist.
- 11.** Fotografischer Schichtträger nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Auftragsmenge des Gemisches pro Seite zwischen 10 und 45 g/m² beträgt.
- 35 **12.** Fotografischer Schichtträger nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete fotografische Basispapier im Bereich der Beschichtung mit Stärke, Gelatine, Carboxymethylcellulose oder Polyvinylalkohol oberflächengeleimt ist.
- 40 **13.** Fotografischer Schichtträger nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf wenigstens einer Seite eine durch Corona-Entladung erzeugte haftverbessernde Struktur besitzt.
- 45 **14.** Fotografischer Schichtträger nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine der Seiten des Basispapiers eine durch Corona-Entladung erzeugte haftverbessernde Struktur besitzt.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 3030

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 8, no. 48 (P-258)(1485) 3. März 1984 & JP-A-58 199 344 (ASAHI KASEI KOGYO KK) 19. November 1983	1-6, 9, 11	G03C1/79 D21H19/22
Y	* Zusammenfassung *	7-10	
Y	EP-A-0 183 467 (THE WIGGINS TEAPE GROUP LIMITED) * Spalte 4, Zeile 12 - Zeile 40 *	7, 8	
Y	GB-A-2 026 900 (FUJI PHOTO FILM CO. LTD.) * Seite 1, Zeile 55 - Zeile 58 * * Seite 2, Zeile 37 - Zeile 38 *	7-10	
Y	BE-A-687 292 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) * Anspruch 3 *	7, 8	
X	US-A-4 188 220 (T. KASUGAI ET AL) * Spalte 3, Zeile 11 - Zeile 63 *	1-8	
X	GB-A-1 243 303 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.) * Ansprüche 1, 34, 41 * * Seite 2, linke Spalte, Zeile 40 *	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	GB-A-2 108 865 (FUJI PHOTO FILM CO. LTD.) * Seite 2, Zeile 24 - Zeile 31 *	1-10	G03C D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23 JULI 1992	Prüfer BOLGER W.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	