

# **Europäisches Patentamt European Patent Office**

Office européen des brevets



EP 0 697 622 A1 (11)

(12)

(43) Veröffentlichungstag: 21.02.1996 Patentblatt 1996/08

(21) Anmeldenummer: 95112374.4

(22) Anmeldetag: 06.08.1995

(51) Int. Cl.6: **G03C 1/775**, G03C 1/79, D21H 17/17

(84) Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 16.08.1994 DE 4428940

(71) Anmelder: FELIX SCHOELLER JR. FOTO- UND SPEZIALPAPIERE GmbH & Co. KG. D-49086 Osnabrück (DE)

(72) Erfinder:

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG** 

· Wicher, Martina, Dr. D-49082 Osnabrück (DE)

· Winiker, Robert, Dr. D-49082 Osnabrück (DE)

· Storbeck, Wolfgang D-49143 Bissendorf (DE)

(74) Vertreter: Cohausz & Florack D-40472 Düsseldorf (DE)

#### (54)Basispapier für fotografische Schichtträger

Beschrieben wird ein Basispapier für fotografische Schichtträger sowie ein Verfahren zur Herstellung des Basispapiers. Das Basispapier ist aus einer Papiermasse gebildet, die neben wenigstens einem hydrophobierenden Leimungsmittel, wenigstens einem naßfest machenden kationischen Harz zusätzlich eine Alkylammonium-Gruppen aufweisende Stärke oder eine Alkylammonium-Gruppen und Phosphat-Gruppen aufweisende Stärke enthält.

#### **Beschreibung**

5

10

35

Die Erfindung betrifft ein Basispapier für fotografische Schichtträger, das aus einer Papiermasse gebildet ist, die wenigstens ein hydrophobierendes Leimungsmittel und wenigstens ein naßfest machendes kationisches Harz enthält sowie ein Verfahren zur Herstellung des Basispapiers.

Es ist bekannt, beidseitig mit hydrophoben Harzschichten überzogenes Papier als Trägermaterial für naß zu entwickelnde fotografische Schichten zu verwenden. Ein solches Trägermaterial besteht aus einem Basispapier mit auf beiden Oberflächen aufgebrachten Polyolefinharzüberzügen, von denen der den fotografischen Schichten zunächst liegende Überzug üblicherweise wenigstens ein lichtreflektierendes Pigment, wie TiO<sub>2</sub>, enthält.

Die Polyolefinbeschichtung schützt das Papier flächig gegen das Eindringen von Wasser oder wäßrigen fotografischen Behandlungsflüssigkeiten.

Um das Eindringen dieser Flüssigkeiten an den Kanten des beschichteten Papiers zu verhindern, ist das Basispapier hart geleimt. Als Leimmittel für fotografische Basispapiere sind sowohl reaktive Substanzen, z.B. Alkylketendimer, als auch nicht reaktive Substanzen, z.B. höhere Fettsäuren, bekannt. Reaktive Leimmittel werden üblicherweise zusammen mit einem kationischen Harz neutral verarbeitet, während nicht reaktive Leimmittel unter Zugabe von Aluminiumionen sauer verarbeitet werden. Darüber hinaus gibt es eine Kombination dieser beiden Leimungsverfahren.

Die hydrophobierend wirkenden Leimmittel werden der Fasersuspension beigemischt und durch Zugabe der Hilfsmittel auf der Oberfläche der Fasern abgelagert. Ein solches Hilfsmittel ist im Fall einer sauren Leimung beispielsweise ein Aluminiumsalz, im Fall der Neutralleimung beispielsweise ein kationisches Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz, das vorwiegend zusammen mit C<sub>16</sub> bis C<sub>18</sub>-Alkylketendimer zum Einsatz kommt. Aber auch andere kationische Substanzen wie kationische Polyacrylamide, kationisierte Stärken oder Polyethylenimine eignen sich in bestimmten Fällen zur Verbesserung der Retention und zur Fixierung von reaktiven Leimungsmitteln im Papierblatt.

Durch die Anlagerung der Leimmittel an der Oberfläche der Zellstoffasern ist die Bindung zwischen den Fasern in einem geleimten Papier schwächer als in einem nicht geleimten Papier. Um die Papierfestigkeit zu verbessern, werden der Papiermasse weitere Hilfsmittel zugegeben. Hierzu gehören wasserlösliche Harze, wie Polyvinylalkohol, anionisches Polyacrylamid und verschiedene Stärkederivate. In der DE-OS 32 10 621 wird beispielsweise die Verwendung von anionischem Polyacrylamid zusammen mit kationischer Stärke und in der DE-OS 33 28 463 eine Kombination von kationischem Harz mit anionischen Stärkephosphorsäureester beschrieben.

Nachteilig an einer harten Leimung des Basispapiers ist jedoch nicht nur der Festigkeitsverlust, sondern auch die durch die Verwendung flockend wirkender Zusätze nachteilig beeinflußte Blattbildung. Dies ist darin begründet, daß durch den Zusatz von kationischen Substanzen nicht nur das Leimmittel an der Faseroberfläche retendiert wird, sondern verstärkt Faserstoffflocken entstehen, weil die abstoßenden negativen Ladungen der Fasern durch die kationischen Substanzen weitgehend neutralisiert und Faser-Faser-Brückenbildungen erleichtert werden.

Die Faserstoffflocken haben in Abhängigkeit von den jeweils verwendeten Materialien und von maschinentechnischen Vorrichtungen unterschiedliche Größe und Verteilung im Papierblatt und bestimmen die Homogenität und die Oberflächengüte des Basispapiers (Formation).

Die eine Verringerung des Bädereindringens an den Schnittkanten bewirkende kombinierte Verwendung von kationischen und anionischen wasserlöslichen Harzen wurde z.B. in DE-OS 32 10 621 und DE-PS 36 06 806 beschrieben.

In neutral geleimten Papieren bewirkt die kombinierte Verwendung von anionischen und kationischen Harzen eine Verschlechterung der Formation.

Eine gute Papierformation ist insbesondere bei fotografischen Basispapieren von Bedeutung, da ein Zusammenhang zwischen der Faserverteilung der Papierunterlage und dem sogenannten "mottle" des später entwickelten fotografischen Bildes besteht.

Mit "mottle" werden Schwankungen der optischen Dichte (Densität) im fotografischen Bild bezeichnet. Bestimmend für dieses Phänomen ist die Oberfläche des Trägermaterials. Unebene Oberflächen führen selbst bei absolut gleichmäßigem Schicht-auftrag zu Fließerscheinungen in der Schicht, die im fertigen Bild als "mottle" sichtbar werden. Die Unebenheit eines Papiers ist in starkem Maße von der Faserstruktur des Zell-stoffs und von der Bildung von Zellstoff-Flocken während der Blattbildung bestimmt. Das wirkt sich auch noch bei beschichteten Papieren aus.

Zusätzlich zu der oben erwähnten Verschlechterung der Formation geht häufig die Gefügefestigkeit des Papierblattes zurück, weil isolierte Flocken aus anionischem und kationischem Harz entstehen, die ohne verfestigenden Effekt im Papiergefüge eingelagert sind.

Um die Flockungsprobleme zu umgehen, wurde versucht, der Zellstoffsuspension nichtionische Polymere, z.B. Polyvinylalkohol, Stärke, zuzugeben. Dies führt zwar zu einer gewissen Verbesserung der Blattbildung und der Oberflächengüte; die Retention dieser Stoffe ist jedoch deutlich schlechter, was zur Verschmutzung des Abwassersystems und zu Ablagerungen in der Papiermaschine führt.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Basispapier für fotografische Schichtträger zur Verfügung zu stellen, das die beschriebenen Nachteile nicht hat.

Darüber hinaus ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines Basispapiers vorzuschlagen, nach dem die oben genannten Eigenschaften verbessert sind und eine bessere Retention und damit saubere Kreislaufführung erreicht werden kann.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Basispapier aus einer Papiermasse gebildet ist, die zusätzlich zu wenigstens einem hydrophobierenden Leimungsmittel und wenigstens einem naßfest machenden Harz eine Alkylammonium-Gruppen aufweisende Stärke oder eine Alkylammonium-Gruppen und Phosphat-Gruppen aufweisende Stärke enthält.

Als geeignete hydrophobierende Leimungsmittel erweisen sich sowohl reaktive Leimungsmittel wie dimerisierte Alkylketene, epoxidierte Fettsäureamide oder Fettsäureanhydride als auch nichtreaktive Leimungsmittel wie höhere Fettsäuren und Salze höherer Fettsäuren. Ein besonders bevorzugtes dimerisiertes Alkylketen besteht zu wenigstens 50 % aus Behenylketen oder einem anderen Alkylketen mit mehr als 18 C-Atomen im Alkylrest. Es können aber auch zwei oder mehr hydrophobierende Leimungsmittel im Papier enthalten sein. Dabei können reaktive mit nichtreaktiven Leimungsmitteln kombiniert werden.

Ein kationisches Harz ist jedes in der Papierherstellung als Naßfestmittel gebräuchliches Harz mit kationischen Gruppen. Sie dienen üblicherweise zur Naßverfestigung und zur Retendierung von reaktiven Leimungsmitteln. Sie können jedoch sowohl in Kombination mit reaktiven als auch mit nichtreaktiven Leimungsmitteln eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das kationische Harz ein mit Epichlorhydrin modifiziertes Polyamin- oder Polyamidaminharz. Andere geeignete Harze sind z.B. Harnstoff/Formaldehydharze, Melamin/Formaldehydharze, Polyethylenimine und Polyethyleniminderivate.

Die als eine weitere Komponente in der Papiermasse enthaltene Stärke ist eine Alkylammonium-Gruppen oder eine Alkylammonium- und Phosphat-Gruppen aufweisende Stärke.

Insbesondere geeignet ist eine amphotere oder kationische Mais- oder Kartoffelstärke. Der Gehalt an Ammonium-Gruppen in der erfindungsgemäßen Stärke beträgt 0,9 bis 2,5 Mol. %. Der Gehalt an Phosphat-Gruppen kann bis 0,3 Mol. % betragen.

Die Menge der eingesetzten erfindungsgemäßen Stärke in der Papiermasse beträgt vorzugsweise 0,5 bis 2,0 Gew.%, bezogen auf Zellstoff (atro). Besonders bevorzugt wird jedoch eine Menge von 1 bis 1,5 Gew.%.

Als anionische anorganische Partikeln eignen sich insbesondere eine kolloidale Kieselsäure, eine kolloidale aluminiummodifizierte Kieselsäure oder ein kolloidales aluminiummodifiziertes Silikat.

Die Menge der anionischen anorganischen Partikeln in der Papiermasse beträgt vorzugsweise bis 0,2 Gew.%, bezogen auf die trockenen Zellstoffasern. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die anionischen anorganischen Partikeln in einer Menge von 0,02 bis 0,1 Gew.% eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Basispapiere werden in bekannter Weise mit Hilfe einer Papiermaschine hergestellt. Dabei kann die Papierfaserstoffpulpe neben Zellstoffasern noch synthetische Fasern, mineralische oder organische Füllstoffe, Weißpigment, Farbstoff oder Farbpigment, optischen Aufheller, Antioxidantien und/oder andere bei der Herstellung fotografischer Papierträger übliche Zusatzstoffe enthalten.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können die verschiedenen Komponenten in unterschiedlicher Reihenfolge und an verschiedenen dem Papierhersteller bekannten Stellen der Zellstoffsuspension zugefügt werden.

Im Hinblick auf die Erzielung optimaler Ergebnisse wird bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die erfindungsgemäße Stärke in der Reihenfolge vor den anionischen anorganischen Partikeln in die Faserstoffsuspension zugemischt. Die anionischen anorganischen Partikeln werden bevorzugt dem sogenannten Dünnstoff vor dem Stoffauflauf zugeführt.

Das Papier kann ferner oberflächengeleimt sein, z.B. mit Polyvinylalkohol, Stärke, Gelatine u.ä., und wird nach Fertigstellung und Glättung in üblicher Weise beidseitig mit Kunstharz überzogen.

Der Kunstharzüberzug kann als Extrusionsbeschichtung aus der Schmelze, als Dispersionsüberzug, als Überzug strahlenhärtender Mischungen oder auf andere bekannte Weise erfolgen. Das mit Harz überzogene Papier dient, gegebenenfalls auch nach Aufbringung weiterer Schichten und nach Anwendung einer haftungsverbessernden Vorbehandlung, als Träger für beliebige fotografische Schichten.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

50

5

20

Eine Mischung aus 100 Gew.% Laubholz-Sulfatzellstoff wurde bei einer Stoffdichte von 4 % bis zu einem Mahlgrad von 35 °SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann Leimungsmittel, erfindungsgemäße Stärke und andere Hilfsstoffe entsprechend Tabelle 1 zugesetzt und daraus ein ca. 170 g/m² schweres Basispapier gefertigt. Das Papier wurde in bekannter Weise mit einer wäßrigen Lösung, die 3,33 Gew.% Polyvinylalkohol und 3,33 Gew.% CaCl<sub>2</sub> enthält,

oberflächengeleimt und geglättet.

Tabelle 1

Leimstoffe*	Probe					
	1a	1b	1c	1d	1e	1f
Maisstärke mit Alkylammonium-Gruppen						
0,9 Mol.%	-	-	-	-	1,5	-
1,7 Mol.%	0,5	1,0	1,2	2,0	-	-
2,5 Mol.%	-	-	-	-	-	1,5
Polyamid/Polyamin-Epichchlorhydrin-Harz	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Alkylketendimer	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Epoxyd.Fettsäureamid	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Weißtöner	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

 $<sup>^{\</sup>star}$  Alle Mengenangaben in dieser Tabelle sind Gew.%, bezogen auf den Faserstoff

## Beispiel 2

5

10

15

20

30

35

40

45

50

Analog Beispiel 1 wurden 170 g/m² schwere Basispapiere mit den in Tabelle 2 aufgeführten Stoffen hergestellt und anschließend analysiert.

Tabelle 2

Leimstoffe <sup>*</sup>		Probe		
	2a	2b	2c	
Kartoffelstärke mit 1,7 Mol.% Ammonium-Gruppen und 0,2 Mol.% Phosphat-Gruppen	1,50	1,50	1,50	
Polyamid-/Polyamin-Epichlorhydrin-Harz	0,40	0,40	0,40	
Alkylketendimer	0,50	0,50	0,50	
Epoxyd. Fettsäureamid	0,05	0,05	0,05	
anion. Silikat	0,05	0,10	0,20	
Weißtöner	0,05	0,05	0,05	

<sup>\*</sup> Mengenangaben in Gew.%, bezogen auf den Faserstoff

## Beispiel 3

Einer Zellstoffsuspension aus 50 Gew.% Laubholz-Sulfatzellstoff und 50 Gew.% Laubholz-Sulfitzellstoff wurden Leimungsmittel und erfindungsgemäße Stärke entsprechend Tabelle 3 zugesetzt und daraus ca. 190 g/m² schwere

### Basispapiere gefertigt.

5

10

15

20

25

30

40

45

Tabelle 3

Leimstoffe <sup>*</sup>		Probe			
	3a	3b	3с		
Maisstärke mit 1,7 Mol.% Alkylammonium-Gruppen	0,9	0,6	0,3		
Polyamid-/Polyamin-Epichlorhydrin-Harz	1,2	1,2	1,2		
Alkylketendimer	0,5	0,5	0,5		
Epoxyd. Fettsäureamid	0,05	0,05	0,05		
Weißtöner	0,05	0,05	0,05		

<sup>\*</sup> Mengenangaben in Gew.%, bezogen auf den Faserstoff

## Vergleichsbeispiel V1

Einer Zellstoffsuspension aus 100 Gew.% Laubholz-Sulfatzellstoff wurden folgende Stoffe zugesetzt:

Anionische Stärke (Emcoat KPS)	1,50 Gew.%
Alkylketendimer	0,50 Gew.%
Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrin-Harz	0,70 Gew.%
Epoxyd. Fettsäureamid	0,05 Gew.%
Weißtöner	0,05 Gew.%

Daraus wurde ein 170 g/m² schweres Basispapier gefertigt.

#### 5 Vergleichsbeispiel V2

Einer Zellstoffsuspension aus 50 Gew.% Laubholz-Sulfitzellstoff und 50 Gew.% Laubholzsulfatzellstoff wurden folgende Stoffe zugesetzt:

Polyacrylamid	0,3 Gew.%
Alkylketendimer	0,5 Gew.%
Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrin-Harz	1,2 Gew.%
Epoxyd. Fettsäureamid	0,05 Gew.%
Weißtöner	0,05 Gew.%

Daraus wurde ein 190 g/m² schweres Basispapier gefertigt.

Prüfung der gemäß den Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Basispapiere

Von den gefertigten Papierproben wurden jeweils ein Teil unbeschichtet belassen und geprüft, ein anderer Teil wurde beidseitig in bekannter Weise mit Polyethylen beschichtet und in dieser Form einer Prüfung unterzogen. Zur Bewertung wurden folgende Prüfverfahren herangezogen:

#### Innere Festigkeit (Gefügefestigkeit)

Die Gefügefestigkeit wurde nach TAPPI RC 308 mit einem Scott Bond Spaltfestigkeitsprüfer (Internal Bond Impact Tester Model B) bestimmt. Die Zahlenangaben in den nachfolgenden Tabellen sind jeweils Mittelwerte aus 5 Einzelmessungen.

Die Meßwerte werden in 1/1000 Fuß x Pfund (ft.lb/1000) angegeben.

#### Kanteneindringen von Entwickler (KE)

Die mit Polyethylen beschichteten Papierproben wurden in erforderlicher Mustergröße für 14 Minuten in ein handelsübliches Color-Entwicklerbad (T = 30°C) getaucht. Nach Zwischenwässerung, Behandlung mit handelsüblicher Fixierlösung und Endwässerung wurden die Muster getrocknet und mit einer Meßlupe die Eindringtiefe (mm) der Entwicklerlösung an der Schnittkante gemessen. Die Zone des Entwicklereindringens ist als bräunlich verfärbter Randstreifen zu erkennen.

#### Steifigkeit

5

10

15

20

25

Die Steifigkeitswerte der Rohpapiere wurden mit dem Biegesteifigkeitsprüfer von Lorentzen & Wettre, gemäß Norm SCAN-P 29.69 ermittelt. Die Meßwerte werden in mN angegeben.

#### **Formation**

Die Formation wird in einem internen Prüftest an Hand von Vergleichsmustern durch eine Notenskala von 1 bis 5 beurteilt, wobei die Note 1 für ein sehr gleichmäßiges und die Note 5 für ein sehr "wolkiges" Erscheinungsbild des Papiergefüges im Durchlicht stehen.

#### Retention

Die Retention (Gesamtretention, %) wurde nach der von der Fa. Paper Research Materials, Inc. entwickelten "Britt" Dynamic Drainage Jahr Methode (DDJ - Methode) ermittelt.

Routinemäßig wurden ferner auch andere Eigenschaften des Basispapiers wie Oberflächenzahl, Reißfestigkeit, Haftung der Polyethylenschichten und fotochemische Eigenschaften geprüft. Die Ergebnisse bewegen sich jedoch im bekannten Rahmen und wurden für die Bewertung der Erfinung nicht herangezogen.

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Für die Bewertung der Erfindung sollte die Gesamtheit der geprüften Eigenschaften herangezogen werden.

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist es gelungen unter Beibehaltung der erforderlichen Festigkeiten und Steifigkeiten eine wesentliche Verbesserung der Formation und dadurch Oberflächengüte zu erreichen (s. Vgl. V1 und Bspl. 1-3). Auch eine Erhöhung der Gesamtretention und dadurch eine sauberere Kreislaufführung kann mit der erfindungsgemä-

6

40

35

45

50

ßen Leimung erreicht werden.

5		

Prüfergebnisse

Retention	0,68 8,08 8,08 8,08 8,08	91,5 92,5 93,0	88 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8 8	89,0 88,5
Formation (Note)	2,25 2,00 2,00 2,00 2,00 2,00	2,50 2,75 3,00	1,25 1,25 1,25	4,00 1,75
KE (mm)	0,41 0,42 0,39 0,40 0,40	0,38 0,39 0,39	0,42 0,42 0,43	0,40
Scott-Bond (ft.1b/1000)	170 198 196 190 196	202 200 203	100 96 87	200
Steifigkeit (mN)	230 235 239 244 240 239	242 237 234	180 181 179	230 178
Beispiel	1a 1b 1c 1d 1e 1f	2a 2b 2c	3a 3b 3c	V1 V2

## **Patentansprüche**

5

10

20

35

45

- Basispapier für fotografische Schichtträger, das aus einer Papiermasse gebildet ist, die wenigstens ein hydrophobierendes Leimungsmittel und wenigstens ein naßfest machendes kationisches Harz enthält, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß die Papiermasse außerdem eine Alkylammonium-Gruppen aufweisende Stärke oder eine Alkylammonium-Gruppen und Phosphat-Gruppen aufweisende Stärke enthält.
- 2. Basispapier nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß der Gehalt an Ammonium-Gruppen in der Stärke 0,9 bis 2,5 Mol. % beträgt.
- **3.** Basispapier nach Anspruch 1, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß der Gehalt an Phosphat-Gruppen in der Stärke bis 0,3 Mol.% beträgt.
- **4.** Basispapier nach Anspruch 1 bis 3, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß die Papiermasse zusätzlich anionische anorganische Partikeln enthält.
  - **5.** Basispapier nach Anspruch 4, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß die anionischen anorganischen Partikeln ausgewählt sind aus kolloidalen Kieselsäuren, aus kolloidalen aluminiummodifizierten Kieselsäuren oder aus kolloidalen aluminiummodifizierten Silikaten.
  - **6.** Basispapier nach Anspruch 1 bis 5, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß die Menge der Stärke 0,5 bis 2 Gew.%, insbesondere aber 1 bis 1,5 Gew.% beträgt, bezogen auf den Zellstoffaseranteil.
- 7. Basispapier nach Anspruch 4 bis 6, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß die Menge der anionischen anorganischen Partikeln bis 0,2 Gew.%, insbesondere aber 0,02 bis 0,1 Gew.% beträgt, bezogen auf den Zellstoffaseranteil.
  - **8.** Basispapier nach Anspruch 1 bis 7, <u>dadurch</u> <u>gekennzeichnet</u>, daß die Oberfläche des Kernpapiers zusätzlich mit einem in Wasser gelösten oder dispergierten Bindemittel beschichtet ist.
- 9. Verfahren zur Herstellung eines Basispapiers für fotografische Schichtträger, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß einer aus Zellstoff sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen bestehenden Papierstoffsuspension wenigstens ein hydrophobierendes Leimungsmittel, wenigstens ein naßfest machendes kationisches Harz und wenigstens eine Alkylammonium-Gruppen aufweisende Stärke oder eine Alkylammonium-Gruppen und Phosphat-Gruppen aufweisende Stärke zugesetzt werden und aus dieser Suspension ein Papier gefertigt wird.
  - **10.** Verfahren nach Anspruch 9, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß der Papierstoffsuspension zusätzlich anionische anorganische Partikeln zugesetzt werden.
- Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die anionischen anorganischen Partikeln eine kolloidale
   Kieselsäure, eine kolloidale aluminiummodifizierte Kieselsäure oder ein kolloidales aluminiummodifiziertes Silikat ist.
  - **12.** Verfahren nach Anspruch 10 und 11, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß die anionischen anorganischen Partikeln stets im Dünnstoff und kurz vor dem Stoffauflauf zugesetzt werden.
  - **13.** Verfahren nach Anspruch 9 bis 12, <u>dadurch gekennzeichnet</u>, daß die Oberfläche des Papiers zusätzlich mit einem in Wasser gelösten oder dispergierten Bindemittel beschichtet ist.



# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung EP 95 11 2374

		E DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokume der maßgeblic	nts mit Angabe, soweit erforderlich, hen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)	
X	DATABASE WPI Week 9343 Derwent Publication AN 93-340621 & JP-A-05 249 614 ( 28.September 1993 * Zusammenfassung *	OJI PAPER CO.) ,	1-13	G03C1/775 G03C1/79 D21H17/17	
X	DATABASE WPI Week 9332 Derwent Publication AN 93-253685 & JP-A-05 173 288 ( 13.Juli 1993 * Zusammenfassung *	OJI PAPAER CO) ,	1-13		
X	DE-A-32 10 621 (MIT LTD.) 14.Oktober 19 * Beispiel 1 *	SUBISHI PAPER MILLS, 182	1-13		
A	and Chemical Techno Volume III' 1981 , JOHN WILEY A * Seite 1491 - Seit	e 1494 * 	ry 1,9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) G03C D21H	
Der vo	Recherchenort	de für alle Patentansprüche erstellt  Abschlußdatum der Recherche		Prüfer	
	MÜNCHEN	19.0ktober 199	5 Mar	rkowski, V	
X:von Y:von and A:tec O:nic	KATEGORIE DER GENANNTEN I besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung ieren Veröffentlichung derselben Kate hologischer Hintergrund htschriftliche Offenbarung ischenliteratur	E: älteres Pate nach dem A g mit einer D: in der Anme gorie L: aus andern G	E T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, 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		

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)