



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 894.612

Classif. Internat. :

G03C/B41N/B32B

Mis en lecture le :

31-01-1983

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;**Vu le procès-verbal dressé le 6 octobre 1982 à 14 h. 00**au Service de la Propriété industrielle ;***ARRÊTE :**

Article 1. — Il est délivré à Mr. Horst H. KOSCHE
Heuem No 24, 4780 Saint-Vith (Heuem)

un brevet d'invention pour : Wasserquellbare Schichten auf Unterlagen ode
im Schichtenverbund,
(Inv. : Horst H. Kosche)

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 29 octobre 1982

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

89461

Dr. Horst H. Kosche

Patentanmeldung

Wasserquellbare Schichten auf Unterlagen
oder im Schichtenverbund

Erfinder : Dr. Horst H. Kosche
Heuem No. 24
Saint - Vith (Heuem)

Anmelder :
Dr. Horst H. Kosche
Heuem No. 24
Saint - Vith (Heuem)

Die Erfindung betrifft Material und Verfahren zur Ausbildung einer hydrophilen wasseraufnehmenden Schicht sowie eines haftfähigen Schichtenverbundes zwischen hydrophilen, in Wasser enthaltenden Lösungen quellbaren Schichten und hydrophilen, nicht quellbaren Barrierschichten, die den Durchtritt vorgenannter Flüssigkeit zu gegebenenfalls darunterliegenden Trägern hindern. Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Material ist gekennzeichnet durch eine hydrophile Schicht mit einem Netzwerk aus höher molukularen Natur- und/oder Kunststoffen, welches in Lösungsmitteln aus Aromaten, Estern und Ketenen löslich und weitgehend unlöslich in Wasser ist. Dieses Netzwerk wird in voluminöser schwammartiger poröser Form ausgebildet und gegebenenfalls oberflächlich mit hydrophilen Gruppen besetzt. In dieses schwammartige Netzwerk werden weitere polymere Stoffe, die sich jedoch hinsichtlich ihrer molekulen Größe und in ihren Quellvermögen für Wasser und durch ihre Unlöslichkeit in Estern und Aromaten unterscheiden, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer wasserlöslicher Stoffe, ein- oder abgelagert und gegebenenfalls durch chemische Reaktionen miteinander verbunden. Das Netzwerk bewirkt durch mechanische Einlagerung oder durch Verkleben mit der Barrierschicht oder durch Ausbildung einer gemeinsamen Zwischenschicht einen fest haftenden wasserbeständigen Schichtenverbund, der durch Quellung der hydrophilen Schicht nicht aufgehoben wird.

Die Wasser enthaltenden Lösungen aufsaugende Schicht, die das polymere Netzwerk enthält wird im folgenden als hydrophile Schicht, die darunter abgelagerte, die den Durchtritt von Wasser verhindert, als Barrier-

schicht bezeichnet, auch wenn die Unterlage nicht wasserempfindlich ist.

Der erfindungsgemäße Schichtenverbund kann einerseits auf Unterlagen abgelagert sein, es ist jedoch auch möglich, die hydrophile Schicht oder den Verbund in selbsttragender Form auszubilden. Weiterhin kann er beiderseits mit Trägermaterial belegt sein, wobei beispielsweise auf der hydrophilen Schicht ein hydrophiler - auf der hydrophoben ein hydrophober Träger aufliegt.

Die erfindungsgemäßen hydrophilen Schichten lassen sich alleine mit ausreichender Haftfestigkeit auf hydrophilen Trägern beispielsweise auf opaken Cellulose-Papieren aufbringen. Werden jedoch als Träger durch Wasser nicht benetzbare Kunststoff-Folien verwendet, so müssen geeignete Zwischenschichten ausgebildet werden, die in der Lage sind, den hydrophilen-hydrophoben Gegebenheiten in der Grenzfläche des Schichtenverbundes zu genügen, um eine ausreichende Haftung zu erzielen. Ähnliche Maßnahmen sind bei feuchtigkeitsempfindlichen Trägern angezeigt. Diese bedürfen hydrophob ausgebildeter Barrierschichten, die eine feste Verankerung mit der hydrophilen Schicht und der Unterlage bei Quellung der wasserführenden Schicht erbringen und den Zutritt von Wasser zum Träger verhindern.

Eine bevorzugte Ausbildungsform des vorgenannten Schichtenverbundes ist die Verwendung als Emulsions- oder Trägermaterial für lichtempfindliches Material der Reprographie, als wasserführende Schichten von Offsetdruckplatten, sowie als Abdeckmaterial für Drucksiebe der Seriegraphie.

Es ist bekannt zur Herstellung von transparentem reprografisches Material der Diazotypie hydrophile wasserführende Schichten, die der Aufnahme der Entwickler dienen, durch abgestufte Hydrolyse einer Schicht aus Celluloseacetaten zu erzeugen. Zu diesem Zweck wird auf ein Trägermaterial durch Lackierung ein Film aus Celluloseetriacetat aufgebracht und dieser anschließend mit alkoholischer Kalilauge verseift. Danach wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und die neutralisierte, ~~Schicht~~ mehrfach mit Wasser gewaschene Schicht sensibilisiert.

Durch diese Maßnahme entsteht eine lichtempfindliche wasserführende Schicht, deren Celluloseetriacetat je nach Konzentration, Einwirkungszeit und Eindringtiefe der alkoholischen Kalilauge partiell bis zu oberflächlich abgelagerten hydrophilen Hydratcellulosen verseift ist.

Die gleichmäßige Herstellung derartiger Schichten ist verhältnismäßig schwierig, zudem müssen teure Spezial-einrichtungen verwendet werden, wenn eine einigermaßen gleichmässige Verseifung erfolgen soll.

Die Erfindung strebt indessen an, durch Auswahl geeigneter Kunststoff- und/oder Naturstoffe bzw. deren Kombinationen wasserführende Schichten und Barrier-schichten eines Schichtenverbundes unter Variation der schichtenbildenden Stoffe verschiedenartige Anwendungsformen auch zur Erleichterung der Handhabung und Verarbeitung anzupassen. Auch wird angestrebt die Präparationen zur Erzeugung derart auszubilden, daß sie auf gebräuchlichen Beschichtungsanlagen herstellbar sind.

Gegenüber dem Stand der Technik ergeben sich durch die erfindungsgemäßen Schichten weitere Kombinationsmöglichkeiten, die vorher nicht erzielbar waren. So ist es beispielsweise möglich, makromolekulare Diazosalze und/oder Kupplungskomponenten zur Erzeugung eines Farbstoffbildes oder solche, die beispielsweise in Wasser unlöslich sind, sowie andere Reaktanten, dem polymeren Netzwerk aufzupropfen oder durch chemische Reaktion zu verbinden oder den anderen Bestandteilen der hydrophilen Schicht einzuverleiben.

Um einen derartigen Schichtenverbund nun für den technischen Gebrauch verwendbar zu machen ist es notwendig, diesen auch dann untrennbar zu gestalten, wenn die hydrophile Schicht durch Wasser gequollen ist, während die Barrierschicht im wesentlichen kein Wasser aufgenommen hat.

Infolge des Quellungsdruckes der hydrophilen Schicht und auch wegen der Ausbildung einer wasserreichen Zone an der Grenzfläche zu der nicht quellbaren hydrophilen Barrierschicht war es unter Verwendung herkömmlicher und bekannter Maßnahmen nicht möglich eine ausreichende Schichtenhaftung zu erzielen, wenn beide ihren funktionellen Zweck erfüllen sollen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Netzwerk aus wenigstens einem polymeren Stoff, aus einer Oberflächenzone der Barrierschicht in der dieses fest verankert ist, auswächst und sodann unter deren Verfestigung die hydrophile Schicht mit ausbildet und durchdringt. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, indem das Netzwerk der polymeren Stoffe und

die Barrierschicht stofflich so ausgebildet sind, daß sie in gleichen Lösungsmitteln wenigstens quellbar sind und die zur Ausbildung von klebfähigen Verbindungen benötigte stoffliche Verträglichkeit aufweisen. Zusätzlich ist es vorteilhaft, wenn die Barrierschicht durch Auswahl der Kunststoffe oder gegebenenfalls der Weichmachungsmitteln wenigstens eine Benetzbarkeit der Oberfläche durch Wasser erhält, während sie in Gänze nicht durchdringbar sein darf.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß zur Ausbildung des polymeren Netzwerkes erfindungsgemäß modifizierte Kunststoffdispersionen, wie sie beispielsweise durch Emulsionspolymerisationen erzeugt werden, sowie Dispersionen filmbildender Kunst- und/oder Naturstoffen wie sie durch Ausfällung aus einer Lösung mittels einer anderen ausfällenden Flüssigkeit, durch Sprühtrocknung oder durch Vermahlen auch in Kombination mit aus diesen herauslösbaren Stoffen erhalten werden, besonders brauchbar sind.

Werden Kunststoffdispersionen, die beispielsweise durch Emulsionspolymerisation erzeugt wurden, zur Ausbildung des polymeren Netzwerkes verwendet, so ist es notwendig, sie durch quellende mit bei der Trocknung flüchtigen Lösemitteln zur Ausbildung einer schwammartigen porösen Struktur zu einem Gel zu plastifizieren.

Hierzu verwendet man mit Wasser nicht mischbare org. Lösemittel, in denen die Dispersionsteilchen wenigstens quellbar sind, wie beispielsweise bei Dispersionen aus Polyvinylacetat, Butylacetat und/oder Toluol und dispergiert diese in ^{gegebenenfalls} durch Wasser oder durch Wasser-Alkoholgemische verdünnten Dispersion, wobei

diese Teilchen in den Gelzustand überführt werden. Aus diesen Gelteilchen bildet sich dann bei der Trocknung das polymere schwammartige Netzwerk aus, welches die hydrophile Schicht und die Grenzzone der Barrierschicht durchsetzt. Werden zur weiteren Ausbildung der hydrophilen Schicht beispielsweise niedermolekulare Polyvinylacetate, die ca. 60 - 40 % freie Hydroxylgruppen enthalten und in Gemischen aus Wasser und Äthanol oder Methanol zum Sol peptisierbar sind verwendet, so ist es zweckmäßig, die als Gel vorliegenden Dispersionsteilchen vor dem Einbringen weiterer Stoffe oberflächlich bei der Herstellung der Präparatlösung, zur Ausbildung zusätzlicher Hydroxyl und/oder Carboxylgruppen mit Alkalien zu verseifen und anschließend mit Säuren zu neutralisieren. Der hierbei erzielte ^{an}Gehalte~~ne~~ Hydroxylgruppen beträgt ca. 10 gew.%. Ein besonders homogener Verbund der hydrophilen Schicht und eine gesteigerte Haftung auf Unterlagen wird durch Dispersionsteilchen erhalten, die aus Mischpolymerisaten mit 75 - 95 gew.% Vinylacetat und 25 - 5 gew.% Maleinsäureestern, beispielsweise aus 90 gew.% Vinylacetat und 10 gew.% Maleinsäuredibutylester bestehen und eine Teilchengröße von etwa einem Mikron aufweisen.

Kunststoffdispersionen, die durch Ausfällen erzeugt wurden, muß ein zur Plastifizierung ausreichender Lösemittelrest verbleiben, damit die poröse Form bei der Schichtbildung eintritt.

In einer Speziellen Ausbildungsform ist es nun unter Würdigung des Vorstehenden angezeigt, zur Erzeugung der hydrophilen Schicht von Stoffen gleicher oder ähnlicher chemischer Zusammensetzung auszugehen. In hochmolekularer gering verseifter in Lösemitteln auf

Esterbasis löslicher Form dienen sie zum Aufbau des polymeren Netzwerkes. Dieses wird unter Vervollständigung der hydrophilen Schicht mit Stoffen gleicher Abkunft ausgefüllt, die durch Verseifung zusätzlich hydrophile Gruppen erhielten, im Molekulargewicht verringert, in Wasser quellbar und in Wasser-Alkoholgemischen zu einem Sol solvatisierbar sind. Sie sind in dieser Form unlöslich in Lösemitteln auf Esterbasis, in Aromaten und in Wasser

Zur Ausbildung der hydrophilen Schicht soll nun das nach vorstehenden Maßnahmen erzeugte hydrophile Netzwerk mit weiteren Stoffen ausgefüllt werden, deren Verseifungsgrad durch Hydrolyse unter Umwandlung in Hydroxyl- und Carboxylgruppen erhöht und deren Molekulargewicht gegenüber den Stoffen des polymeren Netzwerk erniedrigt ist.

Zum Verbund der eingelagerten Stoffe können nun weiterhin aminoplastbildende Vorkondensate oder solche der vorgenannten Stoffe verwendet werden, die Bestandteil eines aminoplastbildenden Vorkondensates sind. Letztere sind beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 30 44 493.0 beschrieben.

Zur Anpassung an gewünschte Anwendungsformen kann es zudem zweckmäßig sein, den hydrophilen Schichten weitere Substanzen wie beispielsweise Netz- Lichtschutz- und Weichmachungsmittel, Stabilisatoren oder Farbstoffe zuzusetzen.

Zur Herstellung der hydrophilen Schicht sind nun vorzugsweise Polyester von polymeren Ketten- oder Ringsystemen geeignet, die zur Hydroxylgruppen verseifbare Estergruppen tragen und deren Säurerest die Löslichkeit in mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln gestattet. Stoffe dieser Art sind beispielsweise Polyvinylester wie Polyvinylacetat und deren Mischpolymerisate und die Ester polymerer Kohlenhydrate.

Erfindungsgemäß hat es sich nun herausgestellt, daß die Kombination beider zur Erzeugung eines Schichtenverbundes besonders wertvoll ist, wenn die Barrierschicht aus polymeren Estern von Kohlenhydraten, die hydrophile Schicht jedoch aus Polyvinylacetat und deren Verseifungsprodukten ausgebildet wird. Auch Mischpolymerisate aus 75 - 95 % Vinylacetat mit 5 - 25 % Maleinsäureestern, Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäureamiden wurden als besonders wertvoll erkannt.

Es hat sich außerdem herausgestellt, daß auch polymere Äther, die an kurzen aliphatischen Seitenketten Estergruppen tragen zum Aufbau der hydrophilen Schichten vorzüglich geeignet sind. Stoffe dieser Art sind beispielsweise die polymeren Umsetzungsprodukte von Pentaerithrith-di-acetat mit ~~V~~-Di-epoxy-hexan. Aber auch Mischpolymerisate aus Vinylacetat mit Olefinen, Vinyläthern, Maleinsäure, Maleinsäureestern, Acrylsäure, Acrylsäureestern, Methacrylsäure, Methacrylsäureestern, Acrylamiden, Acrylnitrilen, Styrol, Methylstyrol und andere sind brauchbar.

Unter Auswahl der vorgenannten Stoffe kann es zweckmäßig sein, die hydrophile Schicht nicht einheitlich auszubilden, sondern zur Erzeugung des polymeren Netzwerkes solche Polymerisate heranzuziehen, die nur gering verseifbar, aber löslich in Lösemitteln sind.

Die zur Einlagerung in das polymere Netzwerk verwendeten Stoffe sollen vor Ausbildung der Schicht eine geringere Molekülgröße als die des Netzwerkes besitzen.

Weiterhin ist es möglich, der hydrophilen Schicht partiell hydrolisierte Ester von Polysacchariden oder auch Celluloseäther, Salze oder lösliche Äther von Celluloseglykolsäure- oder Polyuronsäuren sowie Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylmethyäther oder Mischpolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Vinylmethyäther zuzusetzen. Diese Substanzen werden vorzugsweise zu Lösungen aus Gemischen aus Wasser, niederen Alkoholen und -Ketonen zur Schichtbildung verwendet.

Wird die hydrophile Schicht aus einem System, beispielsweise aus Polyvinylacetat aufgebaut, so können zur Ausbildung des polymeren Netzwerkes beispielsweise wässrige Dispersionen dieses Stoffes verwendet werden, wenn sie hierzu unter Aufhebung des Dispersionscharakters abgewandelt werden. Aus der Vielzahl der gebräuchlichen Homo- oder Mischpolymerisaten des Vinylacetats lassen sich die geeigneten hinsichtlich Flexibilität, Härte, Molekülgröße und Teilchengröße aussuchen. Sie werden durch einmulgieren von flüchtigen Plastifizierungsmitteln wie beispielsweise Butylacetat, Tolmol, Methylglykolacetat und andere in eine gelartige Masse überführt und dann gegebenenfalls durch Einwirkung starker Alkalien zusätzlich oberflächlich verseift. Hierbei ist ein Zusatz von Butanol zweckmäßig. Bei der Trocknung wird die Gelstruktur zerstört unter Ausbildung eines schwammartigen netzförmigen Gerüsts.

Die zur Ausfüllung des polymeren Netzwerkes gebräuchlichen Polyvinylacetate oder deren Mischpolymerisate werden zwecks Ausbildung des gewünschten Hydrolysengrades und zum Erhalt der gewünschten Kettenlänge in Lösungen partiell verseift. Hierzu verwendet man ein Gemisch der Lösungen von löslichen Polyvinylacetaten in Aromaten mit unterschiedlichem Molekulargewicht und unterwirft sie der hydrolysierenden Umesterung durch Natriummethylat in überschüssigem Methanol unter Erwärmen.

Die Umesterung wird vorzugsweise dann abgebrochen, wenn wenigstens die Hälfte der Acetatgruppen in Hydroxylgruppen umgewandelt sind. Eine Probe wird hierzu mit einem Gemisch aus etwa 50% Methanol und Wasser verdünnt, wobei keine Ausfällung des Polyvinylacetats erfolgen ^{Soll} darf. Die derart erzeugten Hydrolysenprodukte können in der Herstellungsform zur Ausbildung der Präparation der hydrophilen Schicht verwendet werden. Sie sind sowohl in Wasser wie auch in organischen Estern unlöslich. Sie erfahren in Wasser keine Solvatisierung und bilden ein Sol in einem Gemisch aus Wasser und Alkohol. Ihr Polymerisationsgrad liegt zwischen 10 und 500. Sie dienen zur Umhüllung und Einlagerung in das polymere Netzwerk bei deren Ausbildung.

Werden zur Erzeugung des Netzwerkes solche Polymeren verwendet, die ketten- oder ringständiges Hydroxyl enthalten, die mit niederen aliphatischen Carbonsäuren verestert sind, so ist zur Ausbildung der Barrierschicht vorteilhafter, ebenfalls Hydroxylgruppen enthaltene Polymere zu verwenden, die mit niederen aliphatischen Carbonsäuren verestert sind.

Auch kann die Barrierschicht und das polymere Netzwerk aus dem gleichen Stoff bestehen. Für spezielle Anwendungen ist die partielle Umsetzung der Polymeren

der hydrophilen Schicht ^{mit} ~~und~~ Propan- oder Butansulton zweckmäßig.

Schon geringe Mengen steigern die gleichmäßige Benetzbarkeit der Schichten durch Wasser.

Zur Ausbildung der Barrierschicht können gegebenenfalls vorteilhafterweise Kunststoffdispersionen, die durch Emulsionspolymerisation erzeugt wurden, herangezogen werden, wenn wasserbeständige Unterlagen vorliegen. Für diese Anwendungsform ist es jedoch zweckmäßig die Dispersionen mit nicht flüchtigen Weichmachungsmitteln zu plastifizieren, die eine niedere Verfilmungstemperatur erbringen, damit die notwendige Filmqualität erzielt wird oder bekannte weiche Dispersionstypen zu verwenden.

Zur Ausbildung der Barrierschicht haben sich insbesondere solche Stoffe bewährt, die neben Carboxyl- Hydroxylgruppen im Molekül enthalten. Diese sind beispielsweise Celluloseester wie Celluloseacetate, Cellulose-acetopropionate und Celluloseacetato-butyrate. Zusätzlich von Celluloseäthern wie Äthyl- oder Hydroxyläthylcellulose, Mischpolymerisate aus Alkenen und Vinylacetat, aus Vinylchlorid und Vinylacetat, aus Vinyläthern und Vinylacetat, aus Polyvinylidenchlorid und Vinylacetat-Mischpolymere, aus Maleinsäureanhydrid, deren Estern, Halbestern oder Amiden und Vinylacetat, Vinyläthern, aus Alkenen und Vinylacetat.

Neben der stofflichen Auswahl der das polymere Netzwerk und die Barrierschicht ausbildenden Natur- und/oder Kunststoffen ist ihre Molekülgröße ausschlaggebend.

Sie müssen einen derartigen Polymerisationsgrad aufweisen, daß eine gegenseitige Verzahnung möglich ist.

Diazoverbindungen allein oder im Gemisch besonders zur Erzeugung von transparenten Diazomaterialien geeignet sind, bei der die Solvatisation der hydrophilen Schicht auf saure Entwickler in einen P_H -Bereich zwischen 5 und 6,8 abgestimmt ist. *

Die nachfolgenden Beispiele sind Bestandteil des Schutzes umfanges der Erfindung, erläutern sie jedoch nur beispielhaft ohne sich hierauf zu beschränken.

Beispiel 1

Zur Ausbildung des polymeren Netzwerkes einer hydrophilen Schicht wird die Präparatlösung I) bereitet.

Hierzu werden:

- 10,0 kg einer durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Methylcellulose als Stabilisator erzeugte Kunststoffdispersion eines Mischpolymerisates bestehend aus ca. 90 Gew.% Vinylacetat und ca. 10 Gew.% Di-butylmaleinat mit einem mittleren Polymerisationsgrad von ca. 15.000 und einer Teilchengröße von ca. 1,0 Mikron, einem Verseifungsgrad von 0,5 % ca. 50 Gew.%ig in Wasser, unter schnellem Rühren mit
- 10,0 kg Methanol vermischt und hierzu mit einem Dispergiergerät
- 2,5 kg Dipropylenglykol
- 6,0 kg Butylacetat und
- 0,1 kg eines nicht ionogenen Netzmittels eindispersiert.

Die Mischung wird 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und zu der stark gequollenen Masse

- 0,08 kg Natriumhydroxyd in
 - 300 ml Wasser zugefügt und unter stetigem Rühren 2 Stunden auf 50 Grad erwärmt.
- Danach wird auf 20 Grad rückgekühlt.

Die Präparation wird nun durch Eindispersieren von 10 Gew.%iger Schwefelsäure auf etwa $P_H = 6$ eingestellt und 2 Stunden stengelassen. Danach wird durch Eindispersieren von 1/2-normaler Schwefelsäure die Azität auf $P_H=5,8$ eingestellt.

Das in der Präparation enthaltende Mischpolymerisat besitzt überwiegend an der Oberfläche der gequollenen Teilchen 8 - 10 % Hydroxylgruppen und ca. 1,5 % Carboxylgruppen.

Zu der vorstehenden Lösung werden bei 20 Grad

0,45 kg Glyoxal 30 Gew.%ig in Wasser
und

0,5 kg eines zu etwa 50 Mol % mit
Äthanol verätherten Hexamethanol-
melamins hinzugefügt und ein-
dispargiert.

Das Präparat wird in dieser Form bei 20° 5 Stunden
stehengelassen.

Zur Herstellung des das polymere Netzwerk ausfüllenden
Bestandteile der hydrophilen Schicht wird die Präpa-
ration II wie folgt bereitet:

In einem Rührgefäß mit Rückkühlung werden

35 kg eines in Lösemittel polymerisierten
Polyvinylacetat mit einem Polymeri-
sationsgrad von ca. 500 und einem
Veresterungsgrad von ca. 99 % sowie

15,0 kg eines beispielsweise in Lösemitteln
polymerisierten Polyvinylacetats
mit einem Veresterungsgrad von ca.
99 % und einem Polymerisationsgrad
von ca. 150 in

120,0 kg Methanol und

80,0 kg Isopropanol gelöst. Hierzu werden
0,25 kg frisch bereitetes Natriummethylat
gelöst in
3,0 kg Methanol zugesetzt

und zur verseiften Umesterung 10 Stunden unter Rückfluß
erhitzt.

Nach 5 Stunden werden weiterhin

0,125 kg Natriummethylat und
1,5 kg Methanol zugetropft.

Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und durch
Einführen von

10,0 Gew.% methanolischer Salzsäure
auf $p_H = 5,8$ neutralisiert. Die wie vorstehend be-
schrieben hergestellte Präparation II besteht aus ca.:

37,0 kg Polyvinylacetat mit einem
mittleren Verseifungsgrad von
58 % ein Spektrum des Poly-
merisationsgrades von 60 - 1500
und einem mittleren Polymerisations-
grad von 340

24,0 kg Methylacetat
105,0 kg Methanol
78,0 kg Isopropanol

Zur Herstellung der die hydrophile Schicht ausbildenden
Präparation III wird wie folgt verfahren:

45,0 kg der vorstehend bereiteten
Präparation II
werden mit
10,0 kg Methanol
22,0 kg Isopropanol
20,0 kg Wasser
verdünnt und diese Lösung in die
vorstehend bereitete Präparations-
lösung I eingerührt.
Zu dieser Mischung werden
20 g ParaToluolsulfonsäure gelöst in
1 l Äthanol
0,1 kg Acrolein
0,2 kg Glyoxal 30 % in Wasser und
0,15 kg Cr₃-nitrat zugesetzt.

Die vorgenannte Präparation ist nun geeignet, hydrophile
Schichten, die gewünschten Anwendungsformen angepaßt sind,
herzustellen.

Beispiel 2

Eine hochtransparente Folie aus Cellulosetriacetat mit einer Dicke von 0,12 mm wird beidseitig mit einer, die Haftung verbessernden Barrierschicht mit einem Auftragsgewicht von ca. 6,0 g/m² auf jeder Seite, beidseitig beschichtet.

Hierzu wird die folgende Präparation bereitet:

Lösung I

Zu

- 70,0 l Methanol
- 60,0 l Isopropanol und
- 85,0 l Äthanol werden unter Rühren
- 67,5 kg $\frac{1}{10}$ sec. alkohol soluble
Celluloseacetobutyrat
eingetragen und nach Quellung
unter Rühren
- 40,0 l Äthylacetat und
- 25,0 l Butylacetat zugesetzt.

Die klare Lösung wird mit
8,0 kg eines polymeren Weichmachers
plastifiziert und anschließend
zentrifugiert.

Diese Lösung wird auf die Folie maschinell aufgetragen und im Warmluftstrom zwischen 50 - 80° klebfrei getrocknet und in dieser Form mit der, die hydrophile Schicht erbringenden Präparation sofort weiterbeschichtet.

Zur Erzeugung der hydrophilen Schicht wird die in Beispiel 1 beschriebene Präparatlösung III, die ohne die Cr^{III}-salze erzeugt wurde, zentrifugiert.

Hierzu werden

90,0	kg	Präparatlösung III (Beisp. 1) mit
15,0	kg	Butylacetat und
50,0	g	des in Beispiel 3 be- schriebenen Fluoralkyl enthaltenen Netzmittels versetzt und je nach Verwendungszweck gegebenen- falls
0,4	kg	pyrogene Kieselsäure zuge- setzt und eindispersiert.

Diese Präparatlösung wird in einer Beschichtungsanlage auf die vorstehend vorbeschichtete Folie aufgetragen und so dosiert abgestrichen, daß das Auftragsgewicht nach Trocknung pro Seite ca. 10,0 g/ m² beträgt und mit ansteigender Temperatur zwischen 60 - 100° getrocknet.

Die dergestalt beschichtete Vorderseite der Folie kann für bestimmte Anwendungszwecke in gleicher Art auch auf der Rückseite beschichtet werden.

Ein derartig beschichtetes Material ist beispielsweise für Zeichenzwecke geeignet, da es hervorragend Tusche und Wasserfarben annimmt.

Auch dient eine rückseitige Beschichtung zur Erhöhung der Planlage, wenn wässrige Entwickler beidseitig aufgetragen werden.

Zur Weiterverarbeitung in ein lichtempfindliches Material der Diazotypie, welches beispielsweise als Mikrofilm - Kopiermaterial für Lesegeräte dient, wird in das wie vorstehend beschriebene Material die nachfolgende Diazo- präparation eingelagert. Sie wird wie folgt bereitet:

In

50,0	l	Wasser und
40,0	l	Äthanol werden bei 30°
0,5	kg	Thioharnstoff
0,7	kg	Nitrilotriessigsäure
1,0	kg	Aluminiumsulfat
0,5	kg	Weinsäure
1,8	kg	(p -Tolyl)-4-mercapto-2,5- diäthoxy-benzoldiazoniumchlorid- Zinksalz, verschnitten mit 30 Gew% Weinsäure,
1,8	kg	(p -tolyl)-4-mercapto-2,5- dimethoxy-benzoldiazoniumchlorid- Zinksalz und, verschnitten mit 30 Gew% Weinsäure
2,3	kg	2-Chloro-4-diäthylamine-5- (4-chlorophenoxy)-benzoldiazonium- chlorid-Zinksalz gelöst und filtriert. Danach wird eine Lösung aus
1,0	kg	Polyvinylpyrrolidon und
10,0	l	Wasser zugesetzt.

Diese Lösung wird im Überschuss auf die Vorderseite der mit der hydrophilen Schicht versehenen Acetatfolie aufgetragen und nachdem die überwiegende Menge eindiffundiert ist, mit einer Luftbürste abgestrichen und im Warmluftstrom getrocknet.

Zur Herstellung eines Mikrofilms wird das so erhaltene Kopiermaterial in eine gebräuchliche Entwicklerlösung für das halbfeuchte Diazoverfahren bis zur Durchentwicklung eingelegt, danach in fließend Wasser gewaschen und durch

-21-

894612

warme Luft getrocknet.

Der Mikrofilm trägt ein neutral schwarzes Farbstoff-
bild und erbringt gute grau abgestufte Halbtöne.
Er ist ebenfalls als Kopiermaterial für Luftbild-
aufnahmen geeignet.

-22-

Beispiel 3

Zur Herstellung eines transparenten Diazopapiers, welches der Herstellung von Zwischenoriginalen dient und welches mit wässrigen Entwicklerlösungen entwickelt wird, wird ein naturtransparentes Zellulosepapier mit einem Flächen-
gewicht von 104 g/m² verwendet.

Zur Erzeugung beidseitiger Barrierschichten wird die nachfolgende Präparation bereitet:

Lösung I

In einem Rückgefäß werden

70,0	1	Methanol	
50,0	1	Äthanol	
60,0	1	Isopropanol und	
35,0	1	Aceton vermischt und in dieses	
		Gemisch	
67,5	kg	$\frac{0,2}{10}$	sec. alcohol soluble
		Celluloseacetopropionat	
		eingerührt.	
		Nach Verquellen werden hierzu	
40,0	1	Äthylacetat und	
25,0	1	Butylacetat zugesetzt und	
		bis zur klaren Auflösung	
		gerührt. Anschließend werden	
1,5	kg	eines polymeren Weichmachers und	
1,0	kg	Tri(β-hydroxyäthyl)-citrat	
		zugesetzt	

Diese Lösung wird beidseitig auf die vorgenannte Unterlage derart maschinell aufgetragen und getrocknet, daß das Auf-
tragsgewicht pro Fläche ca. 8,0 g/m² beträgt.

Zur Ausbildung der hydrophilen Schicht wird die in Beispiel 1 beschriebene Präparat-Lösung III, unter Weglassung des Crom^{III} -nitrats mittels einer Zentrifuge von Quellschwebkörpern befreit.

In

- 90 kg Präparatlösung III (Beisp. 1)
wird eine Dispersion aus
- 0,6 kg pyrogener Kieselsäure, dispergiert
in
- 25,0 kg Butylacetat, eingerührt.
Zur Schönung werden
- 10,0 g Azillanbrillantblau FFR 200 gelöst
in 2 l Butanol
- 0,5 kg Thioharnstoff und
- 50,0 g eines Fluor enthaltenden Netzmittels vom
Mersolat-Typ, dessen aliphatische
Kette aus Undeca-fluor-hexan besteht
und bei dem das sulfitische Hydroxyl mit
einem Polyglykol aus 6 Äthylenoxyd-
Molekülen verestert ist.

Die Lösung wird auf das mit den Barrierschichten versehene Transparentpapier so aufgetragen und dosiert abgestrichen, daß beidseitig ein Auftragsgewicht von 20 - 22 g resultiert und anschließend im Warmluftstrom zwischen 60 - 100° getrocknet.

Die derartig hergestellte hydrophile Schicht ist vorzüglich mit einer wässrigen Tuschelösung unter Erhaltung der Strichbreite bezeichnbar und läßt sich gut radieren und vorzüglich mit Wasserfarben bemalen oder tönen. Es kann in dieser Form als Zeichenmaterial Verwendung finden.

Zur Überführung in ein lichtempfindliches Kopiermaterial der Diazotypie wird die folgende Lösung bereitet:

In

60,0 kg Wasser von 35° werden
0,5 kg Thioharnstoff
1,0 kg Weinsäure
0,5 kg Nitrilotriessigsäure
0,5 kg Aluminiumsulfat
0,1 kg Saponin
3,0 kg 2-(Äthylurethan-N-methylamido)-
4-mercaptotolyl-5-methoxy-benzol-
diazoniumchlorid-Zinksalz
2,0 kg 2-Chloro-4-diäthylamino-
5-(4-Chlorophenoxy)-benzoldiazo-
niumchlorid gelöst und
40,0 l Äthanol zugefügt, filtriert und
hierin
2,0 kg Polyvinylpyrrolidon gelöst.

Diese Lösung wird bei 28° einseitig auf die hydrophile Schicht maschinell aufgetragen, mit einer Luftbürste dosiert abgestrichen und im Warmluftstrom getrocknet.

Das Kopiermaterial wird unter einer positiven Vorlage mit aktinischem Licht belichtet, mit einer für das halbtrockene Diazoverfahren gebräuchlichen Entwicklerlösung guter Qualität durch beidseitigen Anstrich der Lösung mittels Rillenwalzen entwickelt. Es entsteht ein braunschwarzes Farbstoffbild mit erhöhter Adsorption von UV-Licht. Das Kopiermaterial besitzt eine vorzügliche Planlage. Das Farbstoffbild ist leicht radierbar.

Beispiel 4

Der in Beispiel 2 erzeugte Diazofilm wird zwecks Erhöhung der Farbstoffdichte zusätzlich rückseitig sensibilisiert. Zur Sensibilisierung wird die folgende Präparation bereitet:

In

50,0	l	Wasser und
40,0	l	Äthanol werden bei 30°
0,6	kg	Thioharnstoff
0,7	kg	Nitrilotriessigsäure
0,5	kg	Aluminiumsulfat
1,0	kg	Weinsäure
0,1	kg	Saponin
5,0	kg	2-(Äthylurethan-N-methylamido)- 4-mercaptotolyl-5-methoxy- benzoldiazoniumchlorid-Zinksalze, gelöst und filtriert und hierzu eine Lösung aus
10,0	l	Wasser, erwärmt auf 35°
0,5	kg	Polyvinylpyrrolidon und
0,5	kg	Gelantine (230 Bloom) zugesetzt.

Die lichtempfindliche Präparation wird entsprechend Beispiel 2 auf die rückseitig aufgebrachte hydrophile Schicht aufgetragen, dosiert abgestrichen und getrocknet.

Das dergestalt hergestellte Kopiermaterial der Diazotypie wird unter einer positiven Vorlage mit aktinischem Licht bildmässig belichtet und mit wässrigen, für das halbfeuchte Diazoverfahren gebräuchlichen Entwicklern entwickelt.

Auf der Rückseite entsteht ein braunrotes Farbstoffbild mit gegenüber der Vorderseite erhöhten UV-Lichtadsorption. In der Durchsicht besitzt das Linienbild eine braunschwarze Farbe mit hohem Kontrast.

Beispiel 5

Zur Herstellung einer klebfähigen Polyesterfolie, die mit Diazoniumverbindungen für Lichtdrucke sensibilisiert ist und deren Farbstoffbild mit sauren wässrigen Entwicklerlösungen für das halbfeuchte Diazoverfahren hervorgerufen wird, wird eine zur Haftungsverbesserung mit Polyvinyläthylchlorid vorbehandelte Polyesterfolie wie beispielsweise eine Folie aus Mylar (Wz) mit einer Dicke von 0,05 mm als Unterlage verwendet.

Zur Aufnahme der hydrophilen Schicht wird der Träger entsprechend Beispiel 2 mit der dort beschriebenen Lösung I beschichtet und getrocknet. Darauf wird aus der im Beispiel 1 beschriebenen Lösung III entsprechend Beispiel 2 die hydrophile Schicht erzeugt und diese mit der entspr. Beispiel 3 hergestellten Diazolösung sensibilisiert und getrocknet. Das Folienmaterial wird aufgerollt.

Ein einseitig silikonisiertes Releasepapier wird rückseitig mit einer die Aufnahme wässriger Entwickler vermindernenden Schutzschicht versehen.

Hierzu werden in

50 1 Tolnol

25 1 Benzin Kp. 100 - 125 und

25 1 Äthylacetat

20,0 kg eines Mischpolymerisates aus Vinylchlorid und Vinylacetat, beispielsweise das Handelsprodukt Vylit (WZ) gelöst und hiermit die Rückseite des Silikonpapiers mit einem Auftrag von ca. 4 - 5 g/m² (trocken) beschichtet.

Auf das derart vorbehandelte Silikonpapier wird ein gebräuchlicher Acrylatkleber, 50 Gew%ig in Äthylacetat, mit der gleichen Menge Äthylacetat verdünnt und maschinell

mit einem Auftragsgewicht des abgetrockneten Klebstoff-
filmes von 25 - 30 g/m² aufgetragen und getrocknet.
Die abgetrocknete Klebeschicht wird in einem Kaschier-
werk mit der Polyesterfolie derart zusammengeführt und
angepresst, daß der Klebstoff auf die Folie übertragen
wird und die Diazoschicht die Oberfläche bildet.
Das derart hergestellte klebefähige Polyester-Repro-
material wird unter einer positiven Vorlage mit
aktinischem Licht belichtet und mit einem wässrigen
Entwickler für das halbfeuchte Diazoverfahren entwickelt.
Das Folienmaterial trägt ein braunschwarzes Linienbild
mit erhöhter UV-Lichtadsorption. Ein gewünschter Bild-
teil der Kopie wird ausgeschnitten vom Silikonpapier
abgezogen und auf ein transparentes Zeichenmaterial,
beispielsweise ein Polyester-Zeichenfolie aufgeklebt.
Die klebefähige Kopie ist gut radierbar und läßt sich
auch an den radierten Stellen vorzüglich mit Tusche
bezeichnen. Sie besitzt eine hohe Transparenz.

Beispiel 6

Ein gebräuchlicher Entwickler für das halbfeuchte Diazo-
verfahren wird wie folgt bereitet:

5,7	g	Phloroglucin
4,5	g	Resorcin
0,5	g	2,3-Di-hydroxyphthalin
0,3	g	Acetessiganilid
20,0	g	Natriumfluorid
3,0	g	eines äthoxylierten Fluoralkyl-Netzmittels vom Mersolat Typ
50,0	g	Trinatriumcitrat
15,0	g	Natriumformiat
20,0	g	Natriumbenzoat
1,5	g	Zitronensäure
15,0	g	Invertzucker aus Rohrzucker
5,0	g	Polyvinylpyrrolidon

In 1000 ml Wasser gelöst besitzt die Lösung
einen $P_H = 6,8$.

Invertzucker und Polyvinylpyrrolidon verzögern merklich die
Kristallisation, verhindern die Ausbildung harter Kristalle
beim Eintrocknen auf den aus Hartgummi bestehenden Rillen-
walzen und erhöht die Wiederlösbarkeit.

Anspruch 1

Wasser oder wässrige Lösungen aufnehmendes Material mit wenigstens einer hydrophilen Schicht, zur Einbettung oder Aufnahme an sich bekannter lichtempfindlicher Systeme für Lichtdrucke oder Druckformen, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophile Schicht auf Unterlagen oder in selbsttragender Form von einem festen porösen Netzwerk aus polymeren Stoffen durchsetzt ist, welches in Wasser unlöslich und höchstens an den Grenzflächen quellbar, dagegen in organischen Lösemitteln wie Ester löslich ist, sowie darin eingelagerte in der Molekülgröße verminderte polymere Stoffe, die in Wasser unlöslich aber darin quell- und/oder selvatisierbar sind.

Anspruch 2

Bei Aufnahme von wässrigen Lösungen, haftfähiger Schichtenbünd zur Ablagerung auf wasserempfindlichen Trägern oder zur Verbesserung der Haftung, aus einer hydrophilen Schicht entsprechend Anspruch 1 und einer abdeckenden Barrierschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierschicht aus in Wasser unlöslichem makromolekularen Natur- und/oder Kunststoffen, gegebenenfalls unter Zusatz von plazifizierend wirkenden oder die Klebfähigkeit erhöhenden Weichmachern oder Harzen, sowie gegebenenfalls wasserträglichen Weichmachern besteht, in welche das polymere Netzwerk der hydrophilen Schicht bei deren Ausbildung unter mechanischer Verzahnung und/oder Verklebung, gegebenenfalls aus der Barrierschicht aufwachsend, eingelagert oder eine Zwischenschicht aus beiden Schichtbestandteilen ausgebildet ist.

Anspruch 3

Material nach den Ansprüchen 1 und 2, oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das feste Netzwerk aus polymeren Stoffen der hydrophilen Schicht in porös schwammartiger Struktur ausbildet, einen höheren Polymerisationsgrad als die in dieses eingelagerten in Wasser quellbaren oder solvatisierbaren Substanzen aufweist.

Anspruch 4

Material nach den Ansprüchen 1 - 3 oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die das Netzwerk in der hydrophilen Schicht ausbildenden Stoffe unlöslich und nur gering quellbar in Wasser, aber löslich in aus Estern oder Aromaten bestehenden Lösemitteln, die darin zur Vervollständigung der Schicht eingelagerten niedermolekularen Stoffe in den vorgenannten Lösemitteln unlöslich, dagegen in einem Gemisch aus Wasser und niederen Alkoholen als Sol löslich sind.

Anspruch 5

Material nach den Ansprüchen 1 - 4 oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Ausbildung eines festen polymeren Netzwerkes der hydrophilen Schicht verwendeten Stoffe ein Polymerisationsgrad zwischen 1.000 und 50.000, die darin eingelagerten Stoffe von 10 - 1.000 aufweisen.

Anspruch 6

Material nach Anspruch 1 - 5 oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophile Schicht überwiegend aus polymeren Natur- und/oder Kunststoffen besteht, die Carboxyl-, Carboxylester-, Hydroxyl-, Hydroylester- und/oder Hydroxyläthergruppen enthalten, wobei das polymere Netzwerk zur Ausbildung der Löslichkeit in Estern überwiegend Carboxylester-, Hydroxylester- und/oder wasserunlösliche Hydroxyläthergruppen, die darin eingelagerten wasseraufnehmenden polymeren Stoffe ein abgestimmtes Verhältnis zwischen Carboxyl- und Carboxylestergruppen und/oder zwischen Hydroxyl- und Hydroxylester oder Hydroxyläthergruppen besitzen, wodurch sie in Gemischen aus Wasser und Alkoholen solvatisierbar, in Wasser quellbar, aber in Wasser und Esterlösemitteln unlöslich sind.

Anspruch 7

Material nach Anspruch 1 - 6, oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das feste polymere Netzwerk der hydrophilen Schicht aus Kunst- und/oder Naturstoffen besteht, die aus ihren Lösungen durch Sprühtrocknung, durch Vermahlen von Press-, Guss- oder Filmteilen, die gegebenenfalls unter Zusatz herauslösbarer Hilfsstoffe erzeugt wurden oder durch Ausfällen aus ihren Lösungen, in einer porösen schwammartigen Form ausgebildet sind, deren Oberflächenzone gegebenenfalls unter Freilegung von Hydroxyl- und/oder Carboxylgruppen anschließend verseift wurde.

Anspruch 8

Material nach Anspruch 1 - 7 oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Netzwerk aus einem Verbund durch in Wasser nicht mischbaren organischen flüchtigen Lösemitteln gelatinierten Teilchen einer Kunststoffdispersion in netzartiger Form vorgebildet ist, deren Oberfläche gegebenenfalls durch Verseifen oder Umesterung in eine hydrophile Grenzzone mit freien Hydroxyl und/oder Carboxylgruppen überführt wurde, während das Innere unbehandelt bleibt und welches durch Vertreiben der gelatinierenden Lösemittel bei der Schichtbildung durch Trocknung eine mikroporös, schwammartige Struktur erhielt, in die die wasserquellbaren Anteile abgelagert sind.

Anspruch 9

Material nach Anspruch 1 - 8, oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierschicht überwiegend aus Kunst- und/oder Naturstoffen besteht, die organisch lösliche Hydroxylester-, Hydroläther- und/oder Carboxylestergruppen enthält.

Anspruch 10

Material nach Anspruch 1 - 9, oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophile Schicht überwiegend aus Polyvinylacetaten mit unterschiedlicher Molekülgröße und unterschiedlichem Verseifungsgrad, die Barrierschicht aus Celluloseestern wie beispielsweise Celluloseacetopropionat besteht.

Anspruch 11

Material nach Anspruch 1 - 10, oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das feste polymere Netzwerk vorzugsweise aus Polyvinylacetat mit einem Verseifungsgrad von 0 - 15 % der Estergruppen sowie einem 1.000 übersteigenden mittleren Polymerisationsgrad, die das Netzwerk ausfüllenden, durch Wasser solvatisierbaren Stoffe, ebenfalls aus Polyvinylacetaten mit einem Verseifungsgrad von 40 - 80 %, vorzugsweise 50 - 70 % und einem Spektrum der Polymerisationsgrade von 10 - 1.000, vorzugsweise 10 - 500, gegebenenfalls aus einer Mischung derselben erzeugt wurde.

Anspruch 12

Material nach Anspruch 1 - 10, oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophile Schicht weitere Zusätze die die Wasserlöslichkeit nach Schichtbildung erniedrigen oder den Schichtverbund verfestigen, wie beispielsweise aminoplastbindende Vorkondensate, Glyoxal, Aerolein, Diketen, Maleinsäureanhydrid, enthaltende Polymere und/oder polyvalente Metallsalze enthalten.

Anspruch 13

- Hydrophile wasseraufnehmende Schicht, gegebenenfalls mit einer Barrierschicht nach Ansprüchen 1 - 12 oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Wasserbenetzbarkeit und zur Egalisierung des Schichtauftrages Netzmittel zugesetzt sind, die überwiegend erschöpfend fluorierte Alkylketten enthalten und die sich von den Netzmitteltypen der Mersolate, der Schwefelsäureester der Fettalkohole und deren Äthoxylierungsprodukte, sowie von Äthoxylierungsprodukten eines fluorierten Alkylols ableiten.

Anspruch 14

Material nach Anspruch 1 - 13 oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein gegebenenfalls beiseitig mit Barrierschichten versehender gegebenenfalls wasserempfindlicher Träger beidseitig mit hydrophilen Schichten versehen ist, von denen gegebenenfalls nur eine lichtempfindliche Substanzen enthält.

Anspruch 15

Material nach Anspruch 1 - 14 , oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Oberfläche der hydrophilen Schicht eine diese gegen das Ausbluten des Farbstoffbildes schützende und die Annahme der wässrigen Entwicklerlösungen egalisierenden Hilfsschicht aufgebracht ist, die aus Polyvinylalkoholen, Methylcellulosen, Gelantine, Polyvinylpyrrolidone, Polyacrylamide, Hydroxyläthylcellulose, Polyuronsäuren, Umsetzungsprodukte von Kohlenhydraten mit Propan- oder Butansulton, oder aus verseiften Celluloseestern oder Polyvinylacetat, gegebenenfalls unter Zusatz von Kieselsäuren besteht.

Anspruch 16

Material nach Anspruch 1 - 15, oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Netzwerk der hydrophilen Schicht ganz oder teilweise aus Polystyrolbutadien erzeugt wurde.

Anspruch 17

Material nach Anspruch 1 - 16, oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierschicht und gegebenenfalls die hydrophile Schicht Hydroxyäthylcellulosen,

Carboxymethylcellulosen, gegebenenfalls im Gemisch mit ihren Estern. Äthylcellulose, Nitrocellulosen, Amide, Ester- und die freien Säuren der Polyacryl- bzw. der Polymethacrylsäure, aminplastbildende Vorkondensate, Weichmachungsmittel, Weichharze, Netzmittel, Gelantine, Kautschuke, Chlorkautschuke, chlorierte Polypropylene oder Pflanzenschleime enthalten.

Anspruch 18

Schichtenverbund mit einer hydrophilen- und einer Barrierschicht nach Ansprüchen 1 - 17, oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausbildung der Barrierschicht in Esterlösemittel lösliche Homo- oder Mischpolymerisate des Vinylchlorids, des Vinylacetat bzw. des Vinylidenchlorids oder lösemittellösliche Celluloseester, wie beispielsweise Celluloseacetat, Celluloseacetopropionat oder Celluloseacetobutyrat zur Ausbildung der hydrophilen Schicht in unterschiedlicher Molekülgröße und Verseifungsgrad vorliegende Polyvinylacetate verwendet wurden.

Anspruch 19

Hydrophile Schicht nach Ansprüchen 1 - 18 oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das schwammartige poröse polymere Netzwerk aus mit flüchtigen wasserunlöslichen Lösemitteln zu Gelen plastifizierten Kunststoffdispersionen ausgebildet wurde, welche Mischpolymerisate aus 95 - 75 Gew.% Vinylacetat und 5 - 25 Gew.% Maleinsäureestern wie ein Mischpolymerisat aus 90 Gew.% Vinylacetat und 10 Gew.% Maleinsäure-dibutylester, mit einer Teilchengröße von etwa 1 Mikron, sind.

Anspruch 20

Hydrophile, Wasser oder wässrige Lösungen aufnehmendes lichtempfindliches Material mit einer hydrophilen Schicht, nach Ansprüchen 1 - 19, oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Ausbildung der Lichtempfindlichkeit für Kopier- und/oder für Druckzwecke Diazoniumverbindungen und gegebenenfalls Kupplungskomponenten sowie weitere Hilfsstoffe zur Ausbildung von Druckmastern, Drucksieb-abdeckungen, Kopierfolien oder -Papiere enthalten sind.

Anspruch 21

Lichtempfindliches Material der Diazotypie mit wenigstens einer hydrophilen Schicht, nach Ansprüchen 1 - 20, oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erhöhung der Adsorption von ultraviolettem Licht und zur Vertiefung der visuellen Farbwahrnehmung eine mengenmäßig variierbare Kombination der an sich bekannten Diazoverbindungen aus der Klasse der 2-(Alkylurethan-N-alkylamido)-4-Mercaptotolyl- 5- alkyloxy-benzoldiazoniumchlorid-Salze und 2- Chloro - 4 - dialkylamino - 5 - (4' - chlorophenox) - benzoldiazoniumchlorid-Salze enthalten sind.

Anspruch 22

Druckfähiges Sieb der Serigrafie nach Ansprüchen 1 - 20, oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Siebdruckgewebe wenigstens eine hydrophile Schicht, gegebenenfalls neben anderen Schichten, die an sich bekannte, Gerbbilder ausbildende lichtempfindliche Diazoniumverbindungen oder Bichromatsalze enthält, nach bildmäßiger Belichtung mit aktinischem Licht und nach Entwicklung in ein Gerbbild überführt ist, wonach durch Auswaschen der bildfreien Bereiche der hydrophilen Schicht beispiels-

- weise mit erwärmten Wasser und/oder einem Gemisch aus etwa gleichen Teilen Wasser und niederen Alkoholen das Sieb druckfähig gemacht wurde.

Anspruch 23

Reprografisches Kopiermaterial der Diazotypie mit wenigstens einer hydrophilen und gegebenenfalls einer Barrierschicht nach Ansprüchen 1 - 22 oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Trägermaterialien Papiere, Faser-
vliese, Gläser, Natur- und/oder Kunststoffe beispielsweise deren Folien, Metalle oder Metallfolien, Holz und Gewebe verwendet sind, die gegebenenfalls ein- oder mehrseitig vorgenannte Schichten tragen.

Anspruch 24

Verfahren zur Bilderzeugung von lichtempfindlichem Diazomaterial mit einer hydrophilen Schicht nach Ansprüchen 1 - 23 oder einem der Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß durch Eindiffundieren an sich bekannter wässriger Entwickler der Diazotypie, insbesondere für das halbfeuchte Diazoverfahren, die Ausbildung eines Farbstoffbildes erfolgt.

Horst H. Krosche

01.10.1982