

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: 82105869.0

⑤① Int. Cl.³: **G 03 C 3/02**

⑳ Anmeldetag: 01.07.82

③① Priorität: 09.07.81 DE 3127043

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.01.83 Patentblatt 83 3

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI

⑦① Anmelder: **AGFA-GEVAERT Aktiengesellschaft**

D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑦② Erfinder: **Kruck, Peter, Dr.**
Leopold-Gmelin-Strasse 72
D-5000 Köln 80(DE)

⑤④ **Lichtschutzpapier für photographische Filme.**

⑤⑦ Ein Lichtschutzpapier, das die Lichtsicherheit eines Filmmaterials und seinen fehlerfreien Transport in der Kamera garantiert, besteht aus einem Papierträger, der ein- oder beidseitig mit einem Polyolefin oder einer Polyolefinmischung beschichtet ist, die in Form einer Polyolefindispersion in Wasser oder einer organischen Flüssigkeit aufgetragen worden ist.

EP 0 069 927 A2

AGFA-GEVAERT
AKTIENGESELLSCHAFT
Patentabteilung

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Gs/m-c

02.07.81

Lichtschutzpapier für photographische Filme

Die Erfindung betrifft ein Lichtschutzpapier, das lichtempfindliches Filmmaterial vor der Einwirkung von Licht schützen und den einwandfreien Transport des Filmmaterials in der Kamera gewährleisten soll.

5 Lichtschutzpapiere bestehen im allgemeinen aus einer opaken, in der Regel gefärbten Papierunterlage, die einseitig mit Markierungen oder Schriftzeichen (dem sog. Signierdruck) versehen ist.

10 Die Schutzpapiere können beschichtet sein, um die Lichtsicherheit zu verbessern, um photographische Auswirkungen des Papiers bzw. der für den Signierdruck verwendeten Druckfarben auf das Filmmaterial zu verhindern oder um ein Verkleben des Papiers mit den photographischen lichtempfindlichen Schichten des Films
15 bzw. den gelatinehaltigen Rückschichten zu vermeiden.

Es ist bekannt, Lichtschutzpapiere mit Polyethylen-Schichten auszurüsten. Solche Beschichtungen oder Verbunde, die man durch Extrusion oder Kaschieren erzeugt, besitzen jedoch erhebliche Nachteile. Es ist aus
20 technologischen Gründen nicht möglich, Schichtdicken

kleiner als etwa 20µm herzustellen. Dementsprechend muß die Dicke des Rohpapiers herabgesetzt werden, um die für den jeweiligen Verwendungszweck festgelegte Enddicke des Lichtschutzpapiers nicht zu überschreiten. Da die Poly-
5 ethylen-Beschichtung keinen ihrer Dicke entsprechenden Beitrag zur mechanischen Festigkeit leistet, läuft die Verminderung der Festigkeit weitgehend mit dem Anteil der Beschichtung an der Gesamtdicke des Lichtschutzpapiers parallel. Die derart verminderte Festigkeit führt schließ-
10 lich zu Störungen bei der Verarbeitung der Schutzpapiere oder beim Gebrauch mit solchen Schutzpapieren ausgerüsteter Filmmaterialien in der Kamera. Darüber hinaus sind Extrusionsbeschichtung und Kaschieren technologisch aufwendige Verfahren.

15 Ein aus der DE-AS 1 036 050 bekannter lichtabdichtender Schutzstreifen für Rollfilme ist aus zwei dünnen aufeinandergeklebten Folien gebildet, von denen eine aus opakem und die andere aus transparentem Kunststoff besteht. Zwischen den beiden Folien oder auf der Innenseite
20 einer der beiden Folien ist eine Pigmentschicht und der sog. Signierdruck angebracht. Die Folien werden mittels eines Klebstoffes oder thermoplastisch miteinander verklebt. Die opake Folie kann auch ein pigmentiertes Papier sein. Die Herstellung solcher Schutzstreifen ist
25 der erforderlichen Klebetechnik wegen verhältnismäßig kompliziert.

Aus der FR-PS 1 449 852 ist ein Lichtschutzpapier bekannt, das aus einem durch Extrusion mit Ruß enthaltendem Polyethylen beschichteten Kraftpapier besteht. Die so hergestellte Polyethylenschicht trägt mindestens 20 µm
5 zur Dicke des Lichtschutzpapiers bei.

In der US T 871 004 wird ein Lichtschutzpapier beschrieben, das auf einer Papierunterlage eine mit Ruß geschwärzte, aus Styrol-Butadien-Mischpolymerisat bestehende Schicht enthält, die mit einer Schicht aus Ruß
10 und Polyethylen oder Polypropylen überzogen ist. Die obere Schicht kann nach den üblichen Verfahren auf die darunterliegende Polymerschicht aufgebracht werden, z.B. durch Schmelzextrusion oder aus einer wäßrigen Dispersion. Im zweiten Falle wird die untere Schicht vor der
15 Beschichtung zur Verbesserung der Haftung einer Coronabestrahlung ausgesetzt. Mit der Herstellung der Oberschicht durch Schmelzextrusion sind die bereits beschriebenen Nachteile verbunden. Das Auftragen der Oberschicht aus einer wässrigen Dispersion erfordert die An-
20 wendung einer Coronabestrahlung, also einen beachtlichen zusätzlichen technischen Aufwand.

Lichtschutzpapiere, die durch Beschichten eines Trägerpapiers mit einer Mischung eines Ethylen-Vinylacetat-Mischpolymerisats und Ruß in Toluol hergestellt werden,
25 sind in der DE-OS 1 903 378 beschrieben. So ausgerüstete Lichtschutzpapiere zeigen jedoch eine unzureichende Tropentauglichkeit. Sie weisen bei höheren Luftfeuchten eine ausgeprägte Klebeneigung auf.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein in technisch einfacher und wirtschaftlicher Weise herstellbares Lichtschutzpapier zu entwickeln, das bei möglichst geringer Gesamtdicke die Lichtsicherheit und die mechanischen Eigenschaften besitzt, die für ein Schutzpapier für photographische Rollfilme erforderlich sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Lichtschutzpapier gelöst, das einen Papierträger enthält, dessen Oberfläche ein- oder beidseitig mit einer aus einem Polyolefin oder einer Polyolefinmischung gebildeten Schicht versehen ist, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Schicht von der aufgetrockneten Dispersion eines oder mehrerer Polyolefine in Wasser oder einer organischen Flüssigkeit gebildet ist.

Geeigneten schichtbildenden Polyolefinen liegen C_2-C_4 -Alkene zugrunde. Beispiele sind Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen oder Polyisobutylen. Bevorzugt werden Polyethylen und Polypropylen.

Die Polyolefine werden als Dispersion in Wasser oder in einer organischen Flüssigkeit auf die Oberfläche eines gegebenenfalls gefärbten oder geschwärzten Papiers, das außerdem mit Markierungen und Schriftzeichen versehen sein kann, aufgetragen und die Schicht wird getrocknet.

Dispersionen der genannten Polyolefine in Wasser oder organischen Flüssigkeiten, die sich zur Ausrüstung der

Lichtschutzpapiere der Erfindung eignen, sind im Handel erhältlich. Wäßrige Polyolefindispersionen werden mit Feststoffgehalten von etwa 40 Gew.-% angeboten. Die Größe der dispergierten Teilchen liegt zwischen
5 0,1 und 0,2 μm . Die Dispersionen sind mit Wasser verdünnbar und untereinander mischbar.

Auch Polyolefindispersionen in organischen Flüssigkeiten sind im Handel zu haben. Es handelt sich dabei z.B. um Dispersionen von Polyethylen in Xylol, Ethanol, Butanol,
10 Butylglykol oder ähnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Teilchengrößen reichen von 0,5 bis 10 μm , die Feststoffgehalte liegen zwischen 20 und 25 Gew.-%.

Wie bereits festgestellt, können Polyolefindispersionen sowohl in Wasser als auch in organischen Flüssigkeiten
15 hergestellt werden. Geeignete Dispersionen können z.B. durch Emulsionspolymerisation von Olefinen oder durch Dispergierung von entsprechend micronisierten Polymeren in dem entsprechenden Medium erhalten werden. Wenn auch Dispersionen in organischen Medien sich unter be-
20 stimmten technischen Voraussetzungen mit Vorteil anwenden lassen, so werden dennoch wäßrige Dispersionen aus ökonomischen und ökologischen Gründen bevorzugt.

Die aufzutragende Menge an Dispersionen bzw. Polyolefinen kann den jeweiligen Erfordernissen angepaßt werden. Die
25 an trockener Substanz aufgetragene Menge kann im Bereich zwischen 1 g/m^2 und 20 g/m^2 liegen. Bevorzugt werden Auftragsmengen zwischen 3 und 10 g/m^2 . Die Dicke der trockenen Beschichtung soll 1 - 20 μm , vorzugsweise 3 - 10 μm betragen.

Mit den Dispersionen können z.B. auch Pigmente, Farbstoffe, Mattierungsmittel oder andere Substanzen auf die Papierunterlage aufgebracht werden, mit denen sich die optischen oder mechanischen Eigenschaften der Lichtschutzpapiere in gewünschter Weise beeinflussen lassen.

Um die Eigenschaften der Polymeren aber nicht in nachteiliger Weise zu verändern, sollten die Zusätze einen Anteil von etwa 20 - 30 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmenge an aufgetragenem Polymerem, nicht übersteigen.

10 Die Lichtschutzpapiere der Erfindung können einseitig oder beidseitig mit der Polyolefinschicht versehen sein. Zum Auftrag der Dispersionen eignen sich alle gebräuchlichen Verfahren, z.B. Tauchverfahren, Walzenauftragsverfahren mit Glatt- oder Rasterwalzen, Luftmesser oder
15 Rakel. Das Rohpapier kann unmittelbar oder auch erst nach dem Bedrucken beschichtet werden. Im ersten Fall wird der Auftrag am zweckmäßigsten bereits vom Papierhersteller an der Leimpresse oder Streichmaschine vorgenommen. Im zweiten Fall ist es am wirtschaftlichsten,
20 die Beschichtung in einem Arbeitsgang mit dem Signierdruck durchzuführen. Die Schichten können nach bekannten Verfahren getrocknet werden, also z.B. mit Warmluft, IR-Strahlern, Heizwalzen oder dgl.

Als Papierträger eignen sich insbesondere sogenannte
25 Kraftpapiere. Selbstverständlich sind aber auch andere Papiersorten, die die erforderliche physikalische Festigkeit haben, geeignet. Die Rohpapiergewichte liegen

bei 40 bis 100 g/m². Solche Rohpapiere besitzen die für den vorgesehenen Zweck nötige mechanische Festigkeit und Elastizität. Zur Ausbildung der erforderlichen Lichtsicherheit kann das Papier Ruß enthalten oder
5 einseitig geschwärzt sein. Das verwendete Papier kann weiter in konventioneller Weise mit Zeichen oder Bildziffern bedruckt werden.

Die der Erfindung entsprechend mit Polyolefinschichten ausgerüsteten Lichtschutzpapiere erweisen sich den
10 bekannten Lichtschutzpapieren mit aufextrudierten oder aufkaschierten Polyolefinschichten in überraschender Weise überlegen. Die Polyolefinschichten können erheblich dünner gehalten werden, so daß sich bei gleicher, im wesentlichen durch die Qualität
15 und Dicke des Papiers bedingten Gesamtdicke des Lichtschutzpapierses, entsprechend höhere mechanische Festigkeiten erreichen lassen. Darüberhinaus zeichnen sich die Lichtschutzpapiere der Erfindung durch die Einfachheit und die Wirtschaftlichkeit ihrer Herstellung so-
20 wie durch ihre hervorragende Tropentauglichkeit aus.

Es war überdies nicht zu erwarten, daß die antiadhäsiven Eigenschaften von extrudierten oder kaschierten Polyolefinschichten erhalten bleiben, obwohl Polyolefin-Dispersionen in der Regel Zusätze von Dispergiermitteln
25 enthalten, die im allgemeinen keine antiadhäsiven Eigenschaften besitzen. Man kann deshalb vermuten, daß diese

Dispergiermittel weitgehend in das Papier eindiffundieren und nach Abschluß des Trocknungsprozesses nur noch Reste in der Schichtoberfläche vorhanden sind.

5 Zur Prüfung der Klebeneigung werden Lichtschutzpapier und photographischer Film beide in 60 mm Breite, mit 500 p Belastung von Hand auf eine Rollfilmspule 120 aufgewickelt. Die Spule wird dann 7 Tage in einem Klimaschrank bei 35°C und 90 % relativer Feuchtigkeit gelagert. Als Klebeneigung der beiden Partner wird nach 10 dem Trennen von Film und Papier das Ausmaß des auf dem Film erkennbaren Übertrags von Papierfasern beurteilt. Bei der Benotung bedeuten: 1 = keinerlei Papierfasern erkennbar, 6 = Film und Photoschutzpapier vollständig verklebt, Zwischenstufen entsprechend.

15 Die Dickenmessung der Papiere erfolgt nach DIN 53111 mit einem Meßgerät, das eine Meßfläche von 2 cm² mit einem Auflagedruck von 1 kp/cm² besitzt. Die mechanische Festigkeit wird an einer kommerziellen Zerreißmaschine geprüft. Die Breite des Probestreifens beträgt 15 mm, 20 die Einspannlänge 180 mm. Das Prüfklima ist 23°C, 50 % relative Luftfeuchtigkeit. Vor der Prüfung werden die Proben 24 Stunden angeglichen. Die ermittelte Bruchlast dient unmittelbar als Maß für die mechanische Festigkeit.

25 Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung.

Beispiel 1

Probe A.

Rußgefülltes unbeschichtetes Kraftpapier, 90 µm dick.
 Geprüft wurden mechanische Festigkeit und Klebneigung
 5 gegen die NC-Schicht auf der Rückseite eines Rollfilms
 120.

Probe B.

Auf ein Rohpapier entsprechend Probe A wurde im Walzen-
 auftragsverfahren eine 40 gew.-%ige wäßrige Polyethylen-
 10 dispersion mit 30 m/min aufgebracht und mit Warmluft
 von 60°C getrocknet. Das Auftragswerk wurde so eingestellt,
 daß der Trockenschichtauftrag 10 g/m² betrug. Die Dicke
 des beschichteten Papiers war dann 100 µm, die der
 Beschichtung etwa 10 µm. Geprüft wurden mechanische
 15 Festigkeit und Klebneigung, letztere in der Weise, daß
 die Rückseite des Rollfilms mit der beschichteten Seite
 des Papiers Kontakt hat.

Probe C.

Ein 60 µm dickes rußgefülltes Kraftpapier wurde im
 20 Extrusionsverfahren mit 40 µm Polyethylen beschichtet
 und in gleicher Weise wie Probe B geprüft.

Probe	Dicke	Bruchlast	Klebneigung gegen NC-Schicht
A	90 µm	11,6 kp	5 - 6
B	100 µm	11,8 kp	1
C	100 µm	8,2 kp	1

Beispiel 2

Probe A.

Rußgefülltes unbeschichtetes Kraftpapier, 95 µm dick.

Probe B.

- 5 Auf Rohpapier entsprechend Probe A wurde bei 25 m/min im Tauchverfahren mit anschließender Luftbürstenab-
blasung eine 20 gew.-%ige wäßrige Polyethylendispersion aufgetragen. Die Luftbürste war so eingestellt, daß die
Feststoffauftragsmenge 6 g/m² betrug und die Schicht
10 etwa 5 µm dick war. Die Gesamtdicke des beschichteten
Papiers betrug dann 100 µm.

Probe C.

- 15 Ein 75 µm dickes rußgefülltes Kraftpapier wurde im Extrusionsverfahren mit einer 25 µm dicken Polyethylenschicht beschichtet.

Probe	Dicke	Bruchlast	Klebeneigung gegen NC-Schicht
A	95 µm	12,3 kp	4 - 5
B	100 µm	12,5 kp	1 - 2
C	100 µm	9,8 kp	1

Die Ergebnisse der Beispiele 1 und 2 zeigen für die Lichtschutzpapiere der Einfindung eine gegenüber vergleichbaren bekannten Lichtschutzpapieren deutlich höhere mechanische Festigkeit.

Probe B.

Auf die bedruckte Seite eines Papiers entsprechend Probe A wurde im Walzenauftragsverfahren eine 15 gew.-%ige Polyethylen-Dispersion so aufgetragen, daß die Beschichtung etwa 3 g/m^2 betrug und etwa $3 \text{ }\mu\text{m}$ dick war. Die Prüfung erfolgte wie bei Probe A.

Probe C.

Ein rußgefülltes Kraftpapier, $60 \text{ }\mu\text{m}$ dick, wurde mit Bildzahlsignierungen für Kassetten Pak 110 bedruckt und anschließend mit einer $23 \text{ }\mu\text{m}$ dicken Polyethylenschicht im Extrusionsverfahren beschichtet. Die Prüfung erfolgte wie bei Probe A.

Probe	Dicke	Bruchlast	Klebeneigung gegen Emulsionsschicht
A	$80 \text{ }\mu\text{m}$	$10,4 \text{ kp}$	5
B	$83 \text{ }\mu\text{m}$	15 kp	1 - 2
C	$83 \text{ }\mu\text{m}$	$8,0 \text{ kp}$	1

Es zeigt sich, daß ein erfindungsgemäßes Lichtschutzpapier gegenüber einem Papier mit extrudierter Polyethylenschicht bei gleicher Gesamtdicke und gleicher Tropentauglichkeit höhere mechanische Festigkeit erreicht.

Beispiel 5

Ein rußgefülltes Kraftpapier, Dicke 80 μm , wurde auf der bedruckten Seite im Walzenauftragsverfahren mit der 15 gew.-%igen Lösung eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren in Toluol so beschichtet, daß der Auftrag 3 g/m^2 betrug.

Die Klebeneigung des so hergestellten Materials wurde wie für Probe A aus Beispiel 4 beschrieben geprüft und ergab den Wert 4. Das Lichtschutzpapier ist damit für eine Verwendung bei höheren Luftfeuchten untauglich.

Beispiel 6

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Maßgabe, daß eine Polyethylen-Dispersion in organischem Medium verwendet wurde.

15 Probe A.

Unbeschichtetes rußgefülltes Kraftpapier, Dicke 95 μm .

Probe B.

Kraftpapier entsprechend Probe A, einseitig mit einer 20 gew.-%igen Polyethylen-Dispersion in n-Butanol beschichtet, Auftragsmenge 6 g/m^2 , Schichtdicke 5 μm .

Probe C.

Rußgefülltes Kraftpapier, Dicke 75 μm , einseitig im Extrusionsverfahren mit Polyethylen beschichtet,

Schichtdicke 25 μm .

Die Prüfergebnisse entsprechen denen von Beispiel 2.

Beispiel 7

Beispiel 2 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß eine
5 20 %ige wäßrige Polypropylen-Dispersion verwendet wurde.

Probe A.

Unbeschichtetes rußgefülltes Kraftpapier, Dicke 95 μm .

Probe B.

Kraftpapier entsprechend Probe A, einseitig mit einer
10 20 gew.-%igen wäßrigen Polypropylen-Dispersion be-
schichtet, Auftragsmenge 6 g/m^2 , Schichtdicke 5 μm .

Probe C.

Rußgefülltes Kraftpapier, Dicke 75 μm , einseitig mit Poly-
propylen im Extrusionsverfahren beschichtet, Schicht-
15 dicke 25 μm .

Probe	Dicke	Bruchlast	Klebneigung gegen NC-Schicht
A	95 μ	12,3 Kp	4 - 5
B	100 μ	12,4 Kp	2
C	100 μ	9,6 Kp	1 - 2

Die Ergebnisse sind mit denen des Beispiels 2 vergleichbar.

Patentansprüche:

1. Lichtschutzpapier, das einen Papierträger enthält,
dessen Oberfläche ein- oder beidseitig mit einer
aus einem Polyolefin oder einer Polyolefinmischung
gebildeten Schicht versehen ist, dadurch gekennzeich-
5 net, daß die Schicht von der aufgetrockneten Dis-
persion eines oder mehrerer Polyolefine in Wasser
oder in einer organischen Flüssigkeit gebildet ist.
2. Lichtschutzpapier nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
10 zeichnet, daß den Polyolefinen C₂-C₄-Alkene
zugrunde liegen.
3. Lichtschutzpapier nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Polyole-
finschicht 1 bis 20 µm beträgt.
- 15 4. Lichtschutzpapier nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht nicht mehr
als 30 Gew.-%, bezogen auf den Polyolefingehalt
eines oder mehrerer Färbemittel enthält.
5. Lichtschutzpapier nach Anspruch 4, dadurch gekenn-
20 zeichnet, daß das Färbemittel Ruß ist.
6. Lichtschutzpapier nach den Ansprüchen 1 bis 5, da-
durch gekennzeichnet, daß die Schicht von einer

aufgetragenen wäßrigen Dispersion von Polyethylen oder Polypropylen gebildet ist.

7. Lichtschutzpapier nach den Ansprüchen 1 bis 5, da-
durch gekennzeichnet, daß die Schicht von einer Dis-
5 persion von Polyethylen in n-Butanol gebildet ist.