(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 114 973**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **83111927.6**

(22) Anmeldetag: **29.11.83**

(51) Int. Cl.³: **G 03 C 1/87**
D 21 H 1/22

(30) Priorität: **03.01.83 DE 3300025**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.08.84 Patentblatt 84/32

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

(71) Anmelder: **Felix Schoeller jr. GmbH & Co KG**
Burg Gretesch
D-4500 Osnabrück(DE)

(72) Erfinder: **Anthonsen, Reiner, Chem.-Ing.**
Geschwister-Scholl-Strasse 13
D-4550 Bramsche(DE)

(72) Erfinder: **Sack, Wieland, Dr. Dipl.-Phys.**
Deitinghauser Weg
D-4516 Bissendorf(DE)

(72) Erfinder: **Trentmann, Heinz**
Zum Klaskerl 6
D-4500 Osnabrück(DE)

(72) Erfinder: **Wöllmer, Hans-Georg**
Sandforter Strasse 103
D-4500 Osnabrück(DE)

(74) Vertreter: **Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.**
Hubertusstrasse 2
D-3000 Hannover 1(DE)

(54) Wasserfester fotografischer Papierträger.

(57) Beschrieben wird ein mehrschichtiger wasserfester fotografischer Papierträger, wobei der Papierträger mit einer Lackschicht aus einem strhlengehärteten Lack überzogen ist und zwischen Papier und Lackschicht eine weitere Sperrschicht angeordnet ist, die aus einem polymeren, filmbildenden Material besteht oder aus einer Extrusionsbeschichtung oder aus einem Auftrag einer wässrigen Lösung oder einer wässrigen Dispersion.

EP 0 114 973 A2

0114973

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen mehrschichtigen wasserfesten fotografischen Papierträger mit besonders hoher Oberflächenebenheit und guten fotografischen Eigenschaften sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Wasserfest beschichtete fotografische Papierträger sind in verschiedenen Ausführungsformen bekannt. Die DE-AS 14 47 815 beschreibt einen beidseitig mit Polyolefinharz beschichteten Papierträger für lichtempfindliche Schichten. In der DE-OS 30 22 451 wird ein Papierträger beschrieben, der beidseitig mit durch Elektronenstrahlen gehärteten Lackschichten überzogen ist. Die DE-OS 30 22 709 beschreibt schließlich einen mit härtbaren Mischungen überzogenen Papierträger, bei dem ein Überzug in Kontakt mit einer formgebenden Oberfläche ausgehärtet wird, und der infolgedessen durch hohe Ebenheit der Oberfläche ausgezeichnet ist. Die neuen in der DE-OS 30 22 451 und DE-OS 30 22 709 beschriebenen durch Elektronenstrahlen gehärteten wasserfesten Lacküberzüge sind vor allem kratzfester als die bislang üblichen Polyolefinüberzüge gemäß DE-AS 14 47 815. Darüber hinaus ist die Möglichkeit zu höherer Pigmentierung gegeben, die eine bessere Bildschärfe bei Aufsichtsbildern zur Folge hat, und die Verbesserung der Oberflächenstruktur gemäß DE-OS 30 22 709 trägt entscheidend dazu bei, daß dünnere fotografische Schichten gleichmäßig aufgezogen werden können. Auch dies hat eine Verbesserung der Bildqualität zur Folge.

Nachteilig an Trägermaterialien mit strahlengehärteten Überzügen ist bislang, daß bei normaler Lagerung der fotografischen Produkte eine geringfügige Verschiebung der Empfindlichkeit der fotografischen Schichten und bei längeren Lagerzeiten ein meßbarer Schleier auftritt. Dieser Nachteil macht sich nach einigen Monaten Lagerung bemerkbar.

Bislang ist unklar, warum die Lagerstabilität nicht gewährleistet ist, denn die Ausgangsmaterialien haben keinen meßbaren Einfluß auf die fotografischen Schichten. Es wird angenommen, daß ein fotochemisch aktives niedermolekulares Monomer oder Verunreinigung durch Diffusion in die fotografischen Schichten gelangt und dort zur Reaktion gelangt, nachdem es durch die Strahlung erst fotochemisch aktiv wurde. Solche niedermolekularen Monomere sind in der härtbaren, bzw. noch ungehärteten Schicht enthalten.

Um diesem Nachteil zu begegnen, wurde die durch Elektronenstrahlen gehärtete Schicht gemäß DE-OS 30 46 130 mit einer zusätzlichen Polyolefinschicht überdeckt. Dadurch gelang es, unter annäherndem Erhalt der guten Oberflächencharakteristik des Trägers eine Lagerstabilität von mehreren Monaten sicherzustellen und ein unter Normalbedingungen gebrauchsfähiges Produkt zu erhalten. Als Nachteil mußte eine durch die Polyolefinüberdeckung bedingte Verringerung der Bildschärfe in Kauf genommen werden. Auch die Kratzempfindlichkeit der Polyolefinoberfläche ist bei dieser Ausführungsform wieder nachteilig zu vermerken. Außerdem wird die Haltbarkeit des fotografischen Materials

durch das Polyolefin begrenzt, das hinsichtlich seiner Alterungsbeständigkeit deutlich hinter den klassischen Fototrägern mit Barytschichten zurückbleibt.

Es ist demzufolge Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein wasserfestes und kratzfestes fotografisches Trägerelement mit hoher Haltbarkeit zu schaffen, das nicht nur eine stabile, gleichbleibend ebene Oberfläche besitzt, sondern auch nach längeren Lagerungszeiten keinen Einfluß auf die Empfindlichkeit aufliegender fotografischer Schichten hat und keinen störenden Schleier in den fotografischen Schichten verursacht.

Diese Aufgabe wird gelöst, durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Merkmale.

Der Papierträger besteht aus einem voll geleimten Basispapier, welches mit strahlengehärteter Lackschicht überzogen ist. Zwischen Papier und Lackschicht ist mindestens eine Sperrschicht angeordnet. Das Basispapier besteht vorzugsweise aus Faserzellstoff oder aus synthetischen Fasern oder sonstigen Bestandteilen auch in Mischung, es ist hydrophobiert und mit sonstigen üblichen Leim- und Verfestigungsmitteln ausgerüstet. Auf dem Basispapier liegt die Sperrschicht, die unten ausführlich beschrieben ist.

Die Durchlässigkeit der Sperrschicht für Acrylatmonomer ist zweckmäßigerweise so gering, daß bei Prüfung mit dem Hercules-Sizing-Tester mehr als 100 Sekunden benötigt werden bis die Remission auf 70 % abgefallen ist.

Die Sperrschicht kann erfindungsgemäß auf unter-

schiedliche Weise aus unterschiedlichen Stoffen hergestellt werden.

Zu beachten ist lediglich, daß die Durchlässigkeit für ein Acrylatmonomer den genannten Wert von 100 Sekunden nicht wesentlich unterschreitet, und daß die Schicht nur minimale Mengen an freiem Netzmittel, vorzugsweise kein freies Netzmittel enthält.

In einer besonderen Ausführungsform besteht die Sperrschicht aus einem Polyolefinfilm, der durch Extrusionsbeschichtung aufgebracht wurde. Die Dicke der Schicht beträgt in diesem Falle 5 - 30 µ, vorzugsweise 7 - 20 µ. Das Polyolefin ist beispielsweise Polypropylen oder Polyäthylen oder ein Ionomerharz oder ein anderes Äthylencopolymerharz. Die Sperrschicht kann aber auch aus einer Mischung der genannten thermoplastischen Harze untereinander oder mit anderen thermoplastischen Harzen bestehen. Vorzugsweise enthält die Sperrschicht der Vorderseite Pigmente.

In einer weiteren Ausführungsform wird die Sperrschicht als wässrige Lösung eines wasserlöslichen filmbildenden Polymers aufgetragen und getrocknet. Geeignete wasserlösliche Polymere sind beispielsweise Polyvinylalkohole, filmbildende Stärkederivate, filmbildende Cellulosederivate, Copolymere oder Acrylsäure mit anderen Vinylmonomeren, Alginate, Kasein, Polyacrylamid, Polystyrolsulfonat oder Mischungen dieser Polymere untereinander oder mit anderen in Wasser gelösten oder dispergierten Stoffen. Die Dicke der getrockneten Sperrschicht beträgt je

nach Art des Polymers zwischen 3 und 30 µ.

In einer dritten Ausführungsform wird die Sperrschicht aus der wässrigen Dispersion eines in Wasser unlöslichen Polymerisates oder aus einer Mischung einer solchen Polymerisatdispersion mit einem in Wasser gelösten wasserlöslichen Bindemittel hergestellt. Geeignete Polymerisatdispersionen sind Dispersionen von Äthylen-Polymeren und -Copolymeren, Acrylat- oder Methacrylat-Polymeren und -Copolymeren, Vinylacetat-Copolymeren sowie Mischungen solcher Polymerisatdispersionen untereinander, die bei den in der Papiermaschine oder in der Streichmaschine üblichen Trocknungstemperaturen filmbildend sind. Die Dicke der getrockneten Sperrschicht beträgt bei Herstellung aus wässriger Dispersion zwischen 4 und 30 µ.

Grundsätzlich kann die Sperrschicht alle üblichen Zusätze und Hilfsmittel wie Pigmente, Farbstoffe, Aufheller, Weichmacher, Elektrolyte u.a. enthalten. Ausgenommen ist lediglich die Verwendung von größeren Mengen an freien Netzmitteln. Konkret bedeutet dies, daß die Oberflächenspannung einer wässrigen Streichmischung vorzugsweise nicht kleiner als 55 dyn. cm^{-1} sein sollte. Insbesondere sind nichtionische Netzmittel in der Sperrschicht möglichst zu vermeiden.

Auf die wasserfreie Sperrschicht wird entweder direkt oder nach Vornahme einer haftungsverbessernden Vorbehandlung eine durch Elektronenstrahlen härtbare

Mischung aufgezogen und durch Einwirkung von Elektronenstrahlen verfestigt. Auf diese mittels Elektronenstrahlen gehärtete Schicht werden, gegebenenfalls auch nach Anbringung einer Haftschicht, übliche fotografische Schichten auf der Basis von fotokatalytischen Redoxsystemen, beispielsweise Silbersalzen, aufgetragen.

Der mittels Elektronenstrahlen verfestigte Überzug enthält neben dem Bindemittel vorzugsweise Pigmente und gegebenenfalls kleine Mengen an Farbstoffen und/oder anderen Zusatzstoffen. Ein Überzug hat ein Flächengewicht von etwa 10 bis 60 g/m² (vorzugsweise 15 bis 40 g/m²).

Die härtbare Mischung wird unter Verwendung eines der bekannten Beschichtungsverfahren aufgetragen, egalisiert und nach Abdeckung mit einem Schutzgas mittels Elektronenstrahlen ausgehärtet. Sie kann aber auch gemäß der DE-OS 30 22 709 nach Auftragung gegen eine formgebende Oberfläche gedrückt werden und dann ohne Anwendung eines Schutzgases durch Papier- und Sperrschichten hindurch mittels Elektronenstrahlen verfestigt werden. Schließlich können die beidseitigen Schichten gemäß der DE-OS 30 22 709 auch in einem Arbeitsgang aufgetragen und gleichzeitig verfestigt werden.

Das Bindemittel der durch Elektronenstrahlen härtbaren Schicht besteht im wesentlichen aus solchen Stoffen, die vor der Härtung c=c Doppelbindungen, z.B. in Form von Acrylat- oder Methacrylatgruppen enthalten.

Es kann auch kleinere Anteile an nicht härtbaren polymeren, oligomeren oder niedermolekularen Substanzen enthalten, soweit solche Zusätze zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften sinnvoll sind und den Charakter einer durch Elektronenstrahlen härtenden Mischung nicht grundsätzlich verändern. Bevorzugte Pigmente in einer mittels Elektronenstrahlen zu härtenden Schicht sind Weißpigmente, z.B. Titanoxid, Zirkonoxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Antimonoxid, Bariumsulfat, Calciumcarbonat. Für spezielle Anwendungszwecke oder aus geschmacklichen Erwägungen können auch Farbpigmente, Ruß oder lösliche Farbstoffe in der Schicht enthalten sein. Die Schicht kann aber auch transparent sein.

Im allgemeinen wird die Papierrückseite des erfindungsgemäß hergestellten mehrschichtigen Trägermaterials gleichfalls mit Sperrschicht und härtbarer Schicht sowie gegebenenfalls weiteren Schichten überzogen. Für einfache Anwendungen ist jedoch der einseitige Mehrschichtaufbau gemäß der Erfindung ausreichend.

Über der vorderseitigen durch Elektronenstrahlen gehärteten Schicht werden, gegebenenfalls nach Aufbringung einer weiteren Zwischenschicht, eine oder mehrere fotografische Schichten auf der Basis von Silbersalzemulsionen für Schwarz/Weiß- oder Farbfotografie angeordnet.

Zum besseren Verständnis des Aufbaus des erfindungsgemäßen Trägermaterials sind in den Abbildungen 1 - 3 verschiedene Ausführungsformen im Querschnitt dargestellt.

In den Zeichnungen ist jeweils mit 1 die fotografische Schicht bezeichnet, die ihrerseits aus mehreren Schichten bestehen kann. 2 bezeichnet eine gegebenenfalls Vorhandene haftungsvermittelnde Zwischenschicht, 3 bezeichnet die vorderseitige mittels Elektronenstrahlen verfestigte und vorzugsweise Pigment enthaltende Schicht, 4 bezeichnet die vorderseitige Sperrschicht, 5 bezeichnet das fotografische Basispapier mit einer hydrophobierenden Innenleimung und/oder gegebenenfalls einer Oberflächenleimung, 6 bezeichnet die rückseitige Sperrschicht, 7 bezeichnet eine weitere durch Elektronenstrahlen gehärtete Schicht und 8 bezeichnet eine weitere funktionelle Rückseitenschicht.

Die Erfindung wird nun anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Ein ca. 80 g/m² schweres fotografisches Basispapier, das innen mit Alkylketendimer und Polyamidepichlorhydrin-Harz geleimt ist und eine Oberflächenleimung aus anionischer Stärke mit NaCl erhalten hat, wird beidseitig mittels Extrusionsbeschichtung mit ca. 12 g/m² einer Polyäthylenmischung beschichtet. Die Polyäthylenmischung enthält ca. 10 Gew.-% Titandioxid und 0,2 Gew.-% Kobaltviolett-Pigment.

Es hat sich gezeigt, daß die Art, die Dicke oder das Molekulargewicht oder eventuelle Abmischungen mit anderen thermoplastischen Stoffen keinen Einfluß auf

die Sperrwirkung haben. Polyäthylen steht stellvertretend für alle extrudierbaren thermoplastischen Polymere.

Teile des so vorbeschichteten Papieres werden dann jeweils nach Coronabehandlung der Polyäthylenoberflächen auf beiden Seiten gemäß dem in der DE-OS 30 22 709 beschriebenen Verfahren mit je 25 g/m² von strahlenhärtbaren Mischungen überzogen und diese mittels Elektronenstrahlen verfestigt. Dabei wird der Überzug der einen Seite jeweils in Kontakt mit einem Hochglanzylinder durch das Papier hindurch und der Überzug der entgegengesetzten Seite nach Egalisierung jeweils unter Stickstoff als Schutzgas verfestigt. Die Verfestigung geschieht mittels Elektronenstrahlen mit einer Energiedosis von 40 J/g.

Die verwendeten härtbaren Mischungen bei den verschiedenen Proben des Beispiels waren wie folgt zusammengesetzt:

A)	51,60 Gew.-%	Polyesteracrylat (M= ca. 1000 mit 4 Acrylgruppen je MG)
	13,00 Gew.-%	Hexandioldiacrylat
	19,00 Gew.-%	Oligotriacrylat (MG=480)
	16,00 Gew.-%	Titandioxid (Rutiltype mit organischer Oberflächenbehandlung)
	0,35 Gew.-%	Celluloseacetobutyrat
	0,05 Gew.-%	Zinkrizinoleat

B)	18,00 Gew.-%	Polyesteracrylat
		(M=ca. 1000 mit 4 Acrylatgruppen je MG)
	18,00 Gew.-%	Epoxiharzacrylat
		(M= ca. 2400 mit 2 Acrylatgruppen je MG)
	4,00 Gew.-%	2-hydroxiäthylacrylat
	8,00 Gew.-%	Tripropylenglykoldiacrylat
	20,00 Gew.-%	Hexandioldiacrylat
	20,00 Gew.-%	Titandioxid, Rutil
		(mittl. Ø 0,32 µm mit Al + Si stabilisiert)
	10,00 Gew.-%	Calciumcarbonat
		(oberflächenveredelt mit Ca-resinat)
	0,0025 Gew.-%	Tetrachlor-Thioindigo
	0,0025 "	Phthalocyaninblau-Pigment
	1,995 "	Perfluoralkylester FC 430

C)	25 Gew.-%	Polyesteracrylat
		(M= ca. 1000 mit 4 Acrylatgruppen je MG)
	12 Gew.-%	Hexandioldiacrylat
	8 Gew.-%	N-Vinylpyrrolidon
	10 Gew.-%	Polyesterweichmacher aus Phthalsäure und Äthylenglykol
	5 Gew.-%	Xylylenglykoldiacrylat
	40 Gew.-%	Titandioxid, Anatas
		(mittl. Teilchendurchmesser ca. 0,35 µm).

D) 27 Gew.-% aliphatisches Polyurethanacrylat
(M= ca. 4000 mit 3 Acrylatgruppen je MG)
16 Gew.-% Hexandioldiacrylat
3 Gew.-% Trimethylolpropantriacrylat
4 Gew.-% Äthylenglykolmonoacrylat
5 Gew.-% Aziridin
15 Gew.-% Titandioxid, Anatas
20 Gew.-% Bariumsulfat
(mittl. Teilchendurchmesser ca. 0,8 µm).

E) 5 Gew.-% Polystyrolharz
($\bar{M}$= ca. 325)
10 Gew.-% Vinylacetatcopolymer mit Vinylstearat
5 Gew.-% Polyesterweichmacher
aus Phthalsäure und Glykol
20 Gew.-% Tripropylenglykoldiacrylat
30 Gew.-% Hexandioldiacrylat
10 Gew.-% Trimethylolpropantriacrylat
4 Gew.-% Äthylenglykolmonoacrylat
16 Gew.-% Titandioxid, Rutil

F) 29 Gew.-% Polyesteracrylat
($\bar{M}$= ca. 1000 mit 4 Acrylgruppen je MG)
9 Gew.-% Oligotriacrylat
6 Gew.-% Hexandioldiacrylat
6 Gew.-% N-Vinylpyrolidon
50 Gew.-% Titandioxid, Rutil

G) 40 Gew.-% Epoxiharzdiacrylat
10 Gew.-% Pentaerythritoltriacrylat
12 Gew.-% Hexandioldiacrylat
7,8 Gew.-% Cyclohexylacrylat
0,2 Gew.-% Ethyltripenylphosphoran
30 Gew.-% Titandioxid, Anatas

Beispiel 2

Ein ca. 110 g/m² schweres und wie im Beispiel 1 geleimtes fotografisches Basispapier wird beidseitig mittels Rakel mit einer Mischung der folgenden Zusammensetzung überzogen und getrocknet:

60 Gew.-% 50%ige Polymerisatdispersion von Äthylacrylat/Vinylacetat/Acrylsäure-Copolymer
10 Gew.-% Natriumpolystyrolsulfonat ($\overline{M}$ = 40.000)
1 Gew.-% Natriumpolyacrylat ($\overline{M}$= ca. 5000)
0,5Gew.-% konz. NH_3-Lösung
18 Gew.-% Wasser
10 Gew.-% Titandioxid, Anatas
0,5 Gew.-% Papierblaufarbstoff (Papierblau S der Firma Bayer).

Der getrocknete Sperrschicht-Überzug hat ein Flächengewicht von ca. 15 g/m² je Seite. Er wird mit Hilfe einer Kalandriervorrichtung geglättet und gemäß Beispiel 1, Rezeptur F, beidseitig mit je 20 g/m² einer durch Elektronenstrahlen gehärteten Schicht überzogen.

Beispiel 3

Ein ca. 100 g/m² schweres und wie im Beispiel 1 geleimtes fotografisches Basispapier wird innerhalb einer Papiermaschine beidseitig mit Hilfe einer Twinblade-Streicheinrichtung mit einer Lösung der folgenden Zusammensetzung überzogen:

14 Gew.-% Hydroxipropylstärkeäther (Solfarex A 115 der Firma Scholten's Chemische Fabrieken)

5 Gew.-% Natriumsalz eines 1:1 Styrol/Maleinsäureanhydrit-Copolymers

0,1 Gew.-% Remastrahlblau FFRL

80,9 Gew.-% Wasser.

Der nach Trocknung und Glättung erhaltene Sperrschicht-Überzug hat ein Flächengewicht von ca. 7 g/m² je Seite. Das so vorbeschichtete Papier wird anschließend gemäß Beispiel 1, Rezeptur F, beidseitig mit je 30 g/m² einer durch Elektronenstrahlen gehärteten Schicht überzogen.

Beispiel 4

Ein ca. 100 g/m² schweres und wie im Beispiel 1 geleimtes fotografisches Basispapier wird einseitig mit einer Mischung der folgenden Zusammensetzung überzogen:

20 Gew.-% Äthylen/Vinylacetat-(30/70)-Copolymer-Dispersion (50%ig)

8 Gew.-% Polyvinylalkohol, mittelviskos

2 Gew.-% Natriumalginat, mittelviskos

10 Gew.-% Titandioxid, Anatas

60 Gew.-% Wasser.

Nach Trocknung beträgt der Schichtauftrag ca. 10 g/m². Die getrocknete Schicht wird mittels eines gewärmten Kalanders geglättet und mit ca. 20 g/m² einer härtbaren Mischung gemäß Rezeptur F aus Beispiel 1 überzogen, gegen einen Hochglanzzylinder gedrückt und von der unbeschichteten Papierseite her mittels Elektronenstrahlen mit einer Energiedosis von 40 J/g verfestigt.

Beispiel 5

Ein ca. 70 g/m² schweres fotografisches Basispapier, das mit epoxidiertem Difettsäureamid ($R=C_{14}$ oder größer), Stärke/Polyacrylamid und Aluminiumstearat geleimt ist, wird in der Leimpresse der Papiermaschine beidseitig mit einer Mischung der folgenden Zusammensetzung überzogen:

20 Gew.-% Polyesterharz-Dispersion, 30%ig

5 Gew.-% Natriumcellulosesulfat
(Substitutionsgrad ca. 1,5)

10 Gew.-% Titandioxid, Anatas

65 Gew.-% Wasser.

Nach Trocknung und Glättung beträgt der Schichtauftrag ca. 6 g/m² je Seite.
Das vorbeschichtete Papier wird einseitig mit ca.

25 g/m² einer härtbaren Mischung entsprechend Rezeptur F aus Beispiel 1 überzogen, die ungehärtete Mischung gegen einen Hochglanzzylinder gedrückt und von der unbeschichteten Papierseite her mittels Elektronenstrahlen mit 40 J/g verfestigt. Dann wird die Gegenseite mit ca. 25 g/m² einer härtbaren Mischung überzogen, die folgende Zusammensetzung hat:

40 Gew.-% Polyesteracrylat ($\bar{M}$ = ca. 1000 mit 4 Acrylgruppen je MG)

12 Gew.-% Hexandioldiacrylat

13 Gew.-% Oligotriacrylat

10 Gew.-% Titandioxid, Rutil

25 Gew.-% Gasruß.

Die Schicht wird unter Stickstoff mittels Elektronenstrahlen mit einerEnergiedosis von 30 J/g verfestigt und bildet die Rückseite des fotografischen Trägers.

Beispiel 6

Ein ca. 170 g/m² schweres fotografisches Basispapier, das mit Alkylketendimer, Aluminiumstearat, Gelatine und Polyamidepichlorhydrinharz geleimt ist, wird beidseitig mit einer Streichmischung überzogen, die folgende Zusammensetzung hat:

30 Gew.-% 40%iger Dispersion eines Copolymerisates aus Styrol/Äthylacrylat/Acrylamid (40:55:5)

8 Gew.-% Gelatine

1 Gew.-% Polyacrylamid

20 Gew.-% Kaolin

41 Gew.-% Bariumsulfat

Nach Trocknung beträgt das Flächengewicht der Sperrschicht ca. 25 g/m² je Seite. Das vorbeschichtete Papier wird geglättet und gemäß Beispiel 1, Rezeptur F, einseitig mit ca. 15 g/m² einer härtbaren Mischung überzogen. Die Mischung wird gegen einen Hochglanzzylinder gedrückt und von der Rückseite mittels Elektronenstrahlen mit 50 J/g verfestigt.

Vergleichsbeispiele

Als Vergleiche 7 - 12 wurden jeweils die in den Beispielen 1 - 6 benutzten Rohpapiere ohne vorherige Aufbringung der Sperrschichten direkt mit den in den Beispielen angegebenen strahlenhärtbaren Mischungen überzogen. Dabei wurde das Überzugsgewicht jeweils um den Betrag erhöht, den die halbe Sperrschicht ausmacht. Die Überzüge wurden wie in den zugehörigen Beispielen mittels Elektronenstrahlen mit der in den Beispielen angegebenen Energiedosis verfestigt.

Als Vergleichsbeispiel 13 wurde ein standardgemäß beidseitig mit Polyäthylen überzogenes fotografisches Trägerpapier genommen, das gemäß Vergleichs-beispiel A aus DOS 30 22 451 vorderseitig mit einer 15/85-Titan-

dioxid/Polyäthylenmischung und rückseitig mit einer nicht pigmentierten Polyäthylenschicht überzogen war.

Prüfung der Trägermaterialien

Der Effekt der Sperrschichten wurde mit dem Hercules-Leimungsprüfgerät unter Verwendung von Hexandioldiacrylat (HDDA) als Prüfmittel bestimmt. Das Gerät und seine Funktion sind beschrieben in dem Merkblatt "Hercules - Leimungsgradprüfer" der Hercules NV. Den Haag (Holland). Diese Prüfungen wurden jeweils vor Aufbringung des härtbaren Überzugs an den Papieren durchgeführt.

Die Wirkung der Sperrschichten auf Schleier und Empfindlichkeit der fotografischen Schichten wurde auf zweierlei Art ermittelt. Zunächst wurden Muster der mit strahlengehärteten Schichten überzogenen Beispiele und Vergleichsbeispiele sowie Muster der zugehörigen Basispapiere je zwischen zwei Blatt handelsüblichen fotografischen Bromsilberpapiers gelegt und so im Dunkeln vier Tage bei 60° C und 80% relativer Luftfeuchte gelagert. Bei dieser Kontaktlagerprüfung waren die Blätter einer Druckbelastung von etwa 300 g/m² ausgesetzt. Nach Ablauf der 4-Tage-Kontaktprüfung wurden die Prüflinge entnommen und die mit den Prüflingen in Kontakt gewesenen fotografischen Papiere zu einem mittleren Grauton belichtet und entwickelt und die jeweils mit den Prüflingen in Kontakt gewesenen Flächen mit den umgebenden Flächen verglichen. Eine eventuell vorhande-

ne Abweichung im Grauton wurde bewertet und in einer 6er Skala benotet. Dabei bedeutet:

1 - keine Abweichung

2 - kaum sichtbare Abweichung

3 - sichtbare Abweichung

4 - deutliche Abweichung

5 - starke Abweichung

6 - extreme Abweichung

Eine Abweichung vom Vergleichsgrauton zeigte sich immer als Sensibilisierung (=dunkler).

Bei der zweiten fotografischen Prüfung wurden die mit strahlengehärteten Schichten überzogenen Papiere nach Coronabehandlung der Oberfläche mit einer üblichen feinkörnigen Schwarzweiß-Silberhalogenidemulsionsschicht mit hohem Auflösungsvermögen überzogen.

Teile der so hergestellten lichtempfindlichen Papiere wurden lichtdicht verpackt und ein Jahr bei Zimmertemperatur gelagert. Dann wurden sie standardmäßig entwickelt und der jeweils entstandene Schleier wurde mit dem Densitometer ausgemessen. Die erhaltenen Meßwerte sind mit den anderen Prüfdaten in Tabelle 1 zusammengestellt.

Andere Teile der wie beschrieben hergestellten lichtempfindlichen Papiere wurden durch ein Testnegativ bildmäßig belichtet und in üblicher Weise entwickelt und fixiert.

Das verwendete Testnegativ war ein Linienraster, das in Form eines Verlaufkeiles hergestellt war. Aus dem

unterschiedlichen Verlauf der optischen Dichte über den Verlaufkeil ermöglicht das aufkopierte Linienraster eine vergleichende Aussage über die Schärfeleistung der verschiedenen Proben. Die relativen Bildschärfezahlen sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengestellt. Dabei sind alle Werte auf die Probe mit der relativ höchsten Schärfeleistung bezogen. (d.i. Beispiel 1 F= 100 %).

Fotografische Prüfergebnisse und Durchlässigkeit der Sperrschicht

Probe-Nr.	Kontakt-Lagerprüfung (Benotung)	Schleier n. 1 Jahr Lagerung	relative Bildschärfe (%)	Durchlässigkeits-prüfung mit HDDA, HST 70% Remission
Beispiel 1 A	1 - 2	0,10	78	» 300 sec
" 1 B	1 - 2	0,12	90	» 300 sec
" 1 C	1	0,10	96	» 300 sec
" 1 D	1 - 2	0,10	82	» 300 sec
" 1 E	2	0,13	78	» 300 sec
" 1 F	1 - 2	0,11	100	» 300 sec
" 1 G	1 - 2	0,11	92	» 300 sec
" 2	2 - 3	0,14	100	260 sec
" 3	2 - 3	0,16	98	150 sec
" 4	2	0,12	96	200 sec
" 5	2	0,10	98	120 sec
" 6	1 - 2	0,12	94	> 300 sec
Vergl. 7 A	3 - 4	0,32	80	2 sec
" 7 B	3 - 4	0,34	92	2 sec
" 7 C	3 - 4	0,30	96	2 sec
" 7 D	3 - 4	0,30	84	2 sec
" 7 E	4	0,34	80	2 sec
" 7 F	3 - 4	0,32	98	2 sec
" 7 G	3 - 4	0,32	92	2 sec
" 8	4	0,34	98	3 sec
" 9	3 - 4	0,41	100	4 sec
" 10	3 - 4	0,32	94	3 sec
" 11	4	0,30	96	2 sec
" 12	3 - 4	0,38	98	4 sec
" 13	2	0,13	70	-
Beispiel 1 aus DOS 30 46 130	3	0,26	80	-
unbeschichtetes Basispapier				
zu 1 (7)	1 - 2	0,10		
zu 2 (8)	2	0,10		
zu 3 (9)	2	0,10		
zu 4 (10)	1 - 2	0,10		
zu 5 (11)	1	0,07		
zu 6 (12)	1 - 2	0,09		

Es sind weitere Ausgestaltungen der Erfindung möglich. In einer Variante kann der mittels Elektronenstrahlen härtbaren Mischung zur Erhöhung der Weiße neben Weißpigment und gegebenenfalls Farbpigment ein optischer Aufheller, z.B. vom Aminocumarintyp, wie er von der Firma ACC unter der Bezeichnung "Calcofluor White RW" in den Handel gebracht wird, zugefügt sein. Es ist ferner möglich, das Basispapier einzufärben und es kann eine Seite des Papieres mit einer Ruß enthaltenden Schicht überzogen werden, während die andere mit einer weißen Schicht überzogen wird.

In einer speziellen Ausführungsform ist es auch möglich, eine wässrige Sperrschicht aufzutragen und diese ohne Zwischentrocknung mit der strahlenhärtbaren Mischung zu überziehen. Überraschenderweise kann die härtbare Mischung auch dann ohne nachteilige Begleiterscheinung gehärtet werden, während das Wasser zunächst vom Basispapier aufgenommen und über die Rückseite entfernt wird, nachdem die Härtung vollzogen ist.

Beidseitig wasserfest überzogene Papiere sind in der Regel nur auf der Seite mit Sperrschicht und Elektronenstrahlen gehärteter Schicht überzogen, die für die Beschichtung mit lichtempfindlichen Schichten vorgesehen ist. Die Gegenseite kann beliebig wasserfest überzogen sein gemäß eines der in der Literatur beschriebenen Verfahren. Dabei können alle bekannten Arten der Ausgestaltung der Oberfläche praktiziert werden, die durch die Anwendung der Papiere erforderlich werden, d.h. Rauhigkeit, Be-

schreibbarkeit, antistatische Eigenschaften und Rollverhalten der Papiere werden vorzugsweise über die Rückseitenbeschichtung gesteuert.

Patentansprüche

1. Wasserfester, fotografischer Papierträger, mit mehreren Schichten, wobei der Papierträger mit einer Lackschicht aus einem strahlengehärteten Lack überzogen ist, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Papier und Lackschicht mindestens eine Sperrschicht angeordnet ist.

2. Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht so ausgeführt ist, daß die Durchlässigkeit für das Acrylatmonomer den Wert von 100 Sekunden nicht unterschreitet und die Sperrschicht vorzugsweise kein freies Netzmittel enthält.

3. Papierträger nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht eine Dicke von 2 - 30 µ, vorzugsweise 4 - 20 µ aufweist.

4. Papierträger nach Anspruch 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht aus einem polymeren, filmbildenden Material hergestellt ist, das durch Extrusionsbeschichtung oder durch Auftrag einer wässrigen Lösung oder einer wässrigen Dispersion erfolgt.

5. Papierträger nach Anspruch 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht Pigmente, Farbstoffe, Aufheller, Weichmacher, Elektrolyte und sonstige bekannte Zusätze enthält.

6. Papierträger nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht Weißpigmente, wie Titandioxid, Zirconoxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Antimonoxid, Bariumsulfat und Calciumcarbonat enthält.

7. Papierträger nach Anspruch 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht aus einem Polyolefin oder Polyolefin-Copolymer besteht.

8. Papierträger nach Anspruch 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht aus einem (Meth)acrylat-Polymer oder-Copolymer besteht.

9. Papierträger nach Anspruch 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht aus einem filmbildenden Stärkederivat mit einem Anteil eines synthetischen filmbildenden Polymers besteht.

10. Papierträger nach Anspruch 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht aus Polyvinylalkohol oder einer Kombination mit anderen wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Polymeren besteht.

11. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen fotografischen Trägermaterials auf Papierbasis, nach Anspruch 1 bis 10, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Verfahrensschritte:

a) Aufbringung einer Sperrschicht mit geringer Durchlässigkeit für monomere Acrylsäureester auf wenigstens einer Oberfläche eines Basispapieres,

b) Überziehen der Sperrschicht mit einer mittels Elektronenstrahlen härtbaren fließfähigen Mischung,

c) Härtung der über der Sperrschicht angeordneten Schicht mittels Elektronenstrahlen.

12. Verfahren nach Anspruch 11, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Verfahrensschritte:

a) Aufbringung einer Sperrschicht mit geringer Durchlässigkeit für monomere Acrylsäureester auf wenigstens einer Oberfläche eines Basispapieres,

b) Vorbehandlung der Oberfläche der Sperrschicht zwecks Verbesserung der Haftung des nachfolgend aufgebrachten härtbaren Überzugs,

c) Überziehen der vorbehandelten Oberfläche der Sperrschicht mit einer mittels Elektronenstrahlen härtbaren fließfähigen Mischung,

d) Härtung der über der Sperrschicht angeordneten härtbaren Schicht mittels Elektronenstrahlen.

13) Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht mittels eines Extrusionsbeschichtungsverfahrens aus einem thermoplastischen Harz erzeugt wird.

14) Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, die Sperrschicht durch Aufbringen einer wässrigen Dispersion eines filmbildenden Stoffes oder Stoffgemisches mit anschließender Trocknung gebildet wird.

15) Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht durch Aufbringen einer wässrigen Lösung eines filmbildenden Stoffes oder Stoffgemisches gebildet wird.

16) Verfahren gemäß Anspruch 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung der Oberfläche der Sperrschicht eine oxidierend wirkende Vorbehandlung ist.

17) Verfahren gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die oxidierend wirkende Vorbehandlung eine Coronabehandlung ist.

18) Verfahren gemäß Anspruch 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorbehandlung der Oberfläche der Sperrschicht eine gesonderte Haftbeschichtung ist.

19) Verfahren gemäß Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die mittels Elektronenstrahlen härtbare Schicht mit einer Energiedosis von 5 - 60 Joule/g gehärtet wird (vorzugs-

...se 10 - 50 J/g).

20. Verfahren gemäß Anspruch 11 - 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der mittels Elektronenstrahlen gehärteten Schicht vor Auftrag einer fotografischen Schicht einer haftungsverbessernden Vorbehandlung unterzogen wird.

21. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen fotografischen Trägermaterials auf Papierbasis, nach Anspruch 11 - 20, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Verfahrensschritte:

a) Aufbringung eines im wesentlichen aus Polyolefin bestehenden Überzugs auf beiden Oberflächen eines Basispapiers,

b) oxidierende Vorbehandlung einer der beiden Polyolefinoberflächen,

c) Überziehen der vorbehandelten Polyolefinoberfläche mit einer mittels Elektronenstrahlen härtbaren fließfähigen Mischung,

d) Härtung der härtbaren Schicht mittels Elektronenstrahlen.

22. Verfahren gemäß Anspruch 11 - 21, dadurch gekennzeichnet, daß die mittels Elektronenstrahlen härtbare Schicht in Kontakt mit einer formgebenden Oberfläche gebracht wird, dann durch das Papier hindurch mittels Elektronenstrahlen gehärtet und anschließend von der formgebenden Oberfläche getrennt wird.

23. Verfahren gemäß Anspruch 11 - 21 dadurch gekennzeichnet dass die mittels Elektronenstrahlen härtbare Schicht in Kontakt mit

einer formgebenden Oberfläche gebracht wird, dann durch das formgebende Material hindurch mittels Elektronenstrahlen gehärtet und anschließend von der formgebenden Oberfläche getrennt wird .

0114973

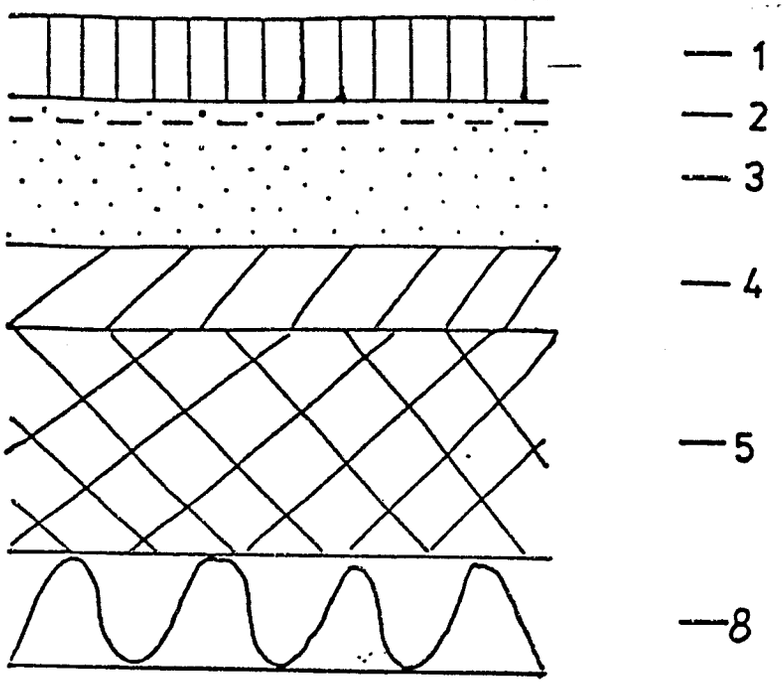

Abb.1

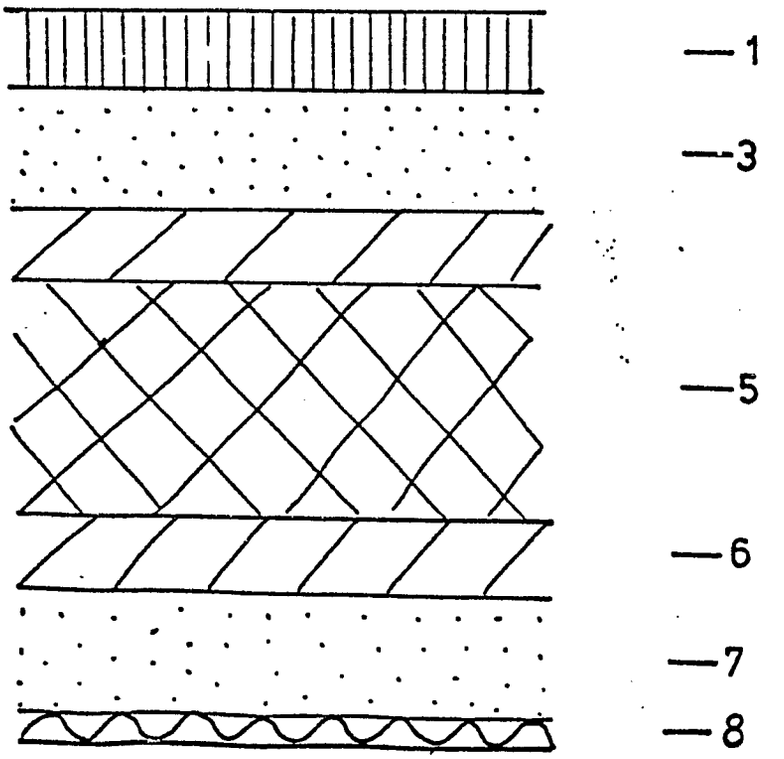

Abb.2

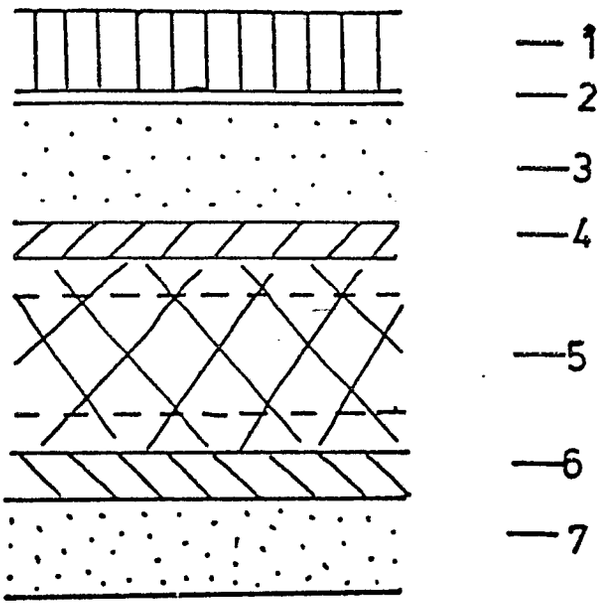

Abb. 3