

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 86113855.0

⑤① Int. Cl.: **G 03 C 1/87, D 21 H 1/32**

㉔ Anmeldetag: 07.10.86

③① Priorität: 10.12.85 DE 3543597

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

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 16.06.87
Patentblatt 87/25

⑦② Erfinder: **Kerkhoff, Alois-Bernhard, Dr. Dipl.-Chem., Elbenweg 9, D-4516 Bissendorf 2 (DE)**
Erfinder: **Bunke, Dietmar, Dr. Dipl.-Chem., Zur Steinbreede 6, D-4504 GM-Hütte (DE)**

⑥④ Benannte Vertragsstaaten: **AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

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

⑥④ **Wasserfester fotografischer Papierträger.**

⑥⑦ Beschrieben wird ein beidseitig mit einem Polyolefinüberzug versehener Papierträger für fotografische Zwecke, der unter Verwendung hydrophobierender Leimmittel geleimt und mit einer wäßrigen Beschichtungsmischung behandelt ist und einen beidseitigen Polyolefinüberzug besitzt, wobei die wäßrige Beschichtungsmischung einen carboxylmodifizierten Polyvinylalkohol sowie gegebenenfalls Verbindungen mit mehrwertigen Kationen enthält, insbesondere für Papierträger mit solchen fotografischen Schichten, die einer Naßentwicklung oder Naßfixierung des fotografischen Bildes mit sogenannten fotografischen Behandlungslösungen bedürfen.

EP 0 225 446 A1

Wasserfester photographischer Papierträger

Die Erfindung betrifft einen beidseitig mit einem Polyolefin-Überzug versehenen Papierträger für photographische Schichten.

Insbesondere betrifft sie beschichtete Papierträger für solche photographische Schichten, die einer Naßentwicklung oder Naßfixierung des photographischen Bildes mit Hilfe sogenannter photographischer Behandlungslösungen bedürfen.

Der Papierkern des erfindungsgemäßen photographischen Trägers ist auch an den Kanten, die durch das Schneiden entstehen, weitestgehend gegen die Einwirkung der photographischen Behandlungslösungen geschützt und im wesentlichen von Verschmutzungen an den Kanten durch die Behandlungslösungen frei.

Als Trägermaterialien für die Aufnahme photoempfindlicher Schichten, insbesondere von Schichten für die Schwarz/Weiß- und Farbsilbersalzphotographie, wurden früher sogenannte barytierte Papiere verwendet, deren Oberflächen mit sogenannten Barytschichten, die im wesentlichen aus Bariumsulfat und Gelatine bestanden, versehen waren.

Um den Anforderungen, die durch die neuen automatischen Schnellentwicklungsverfahren an die photographischen Trägermaterialien gestellt werden, genügen zu können, sind in neuerer Zeit wasserfeste photographische Träger beschrieben worden, die auf beiden Oberflächen mit einem hydrophoben Polyolefin beschichtet worden sind. Die obere Polyolefin-Überzugsschicht des wasserfesten photographischen Trägers, auf die eine photographische Emulsionsschicht aufgebracht werden soll, enthält gewöhnlich ein weißes Pigment, um die Schärfe des photographischen Bildes zu erhöhen.

Die beidseitig mit Polyolefin überzogenen Papierträger sind grundsätzlich in beiden Flächen gegen die Einwirkung üblicher photographischer Behandlungsflüssigkeiten geschützt. Lediglich an den Kanten der beschichteten Papiere ist dieser Schutz unterbrochen, und die Flüssigkeiten haben dort Zutritt zum Papierkern. Aufgrund einer natürlichen Saugfähigkeit von Papier dringen sie an den Kanten in den Papierkern ein und können selbst in nachfolgenden Wässerungsschritten nicht mehr vollständig entfernt werden. Da die Flüssigkeiten vielfach Substanzen enthalten, die sich bei Luftzutritt oder bei Lichteinwirkung dunkel verfärben, treten eingedrungene photographische Behandlungsflüssigkeiten nach kurzer Zeit als dunkler verfärbte Ränder in Erscheinung, was zu einer Verringerung des Wertes des photographischen Materials führt.

Um dem Problem des Kantenverschmutzens des photographischen Trägers zu begegnen, wird das Basispapier üblicherweise mit einer starken hydrophobierenden Innenleimung versehen,

indem Leimungsmittel bei der Herstellung des Papieres der Faserstoffsuspension zugesetzt werden.

Es wurde auch versucht, hydrophobierende Mittel nach dem Schneiden auf die betroffenen, neu entstandenen Kanten aufzutragen.

Jedoch genügen die Ergebnisse dieser beiden Verfahrensweisen nicht den Anforderungen, die an ein qualitativ hochwertiges photographisches Material gestellt werden.

In der DOS 32 41 599 wurde vorgeschlagen, das Basispapier durch Auftragen eines mit Maleinsäure oder Itaconsäure carboxylierten Polyvinylalkohols abzudichten. Jedoch konnte das dort beschriebene Verfahren in Bezug auf die Kantenverschmutzung und vor allem die innere Festigkeit des Papierkerns nicht voll befriedigen. Außerdem war die Haftung zwischen dem Polyolefinüberzug und dem Basispapier nicht gleichmäßig gut. Haftungsprüfungen lieferten stark schwankende Werte.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen wasserfesten photographischen Träger zur Verfügung zu stellen, der frei von den beschriebenen Nachteilen ist, d.h. der auch bei der Verwendung in einem automatischen Schnellentwicklungsprozeß keine Verschmutzung der Kanten aufweist und dessen Papierkern die für die Verwendung in photographischen Trägern erforderliche innere Festigkeit und eine sichere Haftung des Polyolefinüberzugs besitzt.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen beschriebenen Merkmale gelöst.

Der erfindungsgemäße photographische Träger besitzt eine Grundstruktur aus einem Basispapier und einer Polyolefinüberzugsschicht, die auf beiden Oberflächen vorgesehen ist und die lichtreflektierendes Weißpigment (speziell in

der Vorderseitenbeschichtung) sowie gegebenenfalls Farbpigmente, optische Aufheller und/oder andere Zusätze wie antistatisch wirkende Verbindungen, Dispergierhilfsmittel für das Weißpigment und Antioxidantien enthalten kann.

Das Basispapier wird in bekannter Weise mit Hilfe einer Papiermaschine hergestellt. Dabei wird die Papierfaserstoffsuspension unter Verwendung von Alkylketendimeren oder Fettsäuren bzw. Fettsäuresalzen, epoxidierten Fettsäureamiden oder Anhydriden von Fettsäuren sowie Mischungen hiervon geleimt. Darüber hinaus kann die Papierfaserstoffsuspension neben Zellstoffasern noch synthetische Faser, mineralische oder organische Füllstoffe, Weißpigment, Farbstoff oder Farbpigment, optische Aufheller, Antioxidantien und/oder andere bei der Herstellung photographischer Träger übliche Zusatzstoffe, z.B. verfestigende Harze, enthalten.

Es können Basispapiere beliebigen Flächengewichts und beliebiger Dichten verwendet werden.

Das Basispapier wird erfindungsgemäß mit einer Lösung von carboxylmodifiziertem Polyvinylalkohol imprägniert (oberflächengeleimt). Unter einem carboxylmodifizierten Polyvinylalkohol ist beispielsweise ein Vinylalkohol-Croton- oder -iso-Crotonsäurepolymer oder ein Vinylalkohol-Acryl oder -Methacrylsäurecopolymer zu verstehen. Erfindungsgemäß bevorzugt ist das Vinylalkohol-Crotonsäurecopolymer.

Die carboxylmodifizierten Polyvinylalkohole zeigen in 4%iger Lösung bei Raumtemperatur eine Viskosität von 20 bis 50 mPa s. Das mittlere Molekulargewicht beträgt 5000 bis 20 000, bevorzugt 7000 bis 10 000.

Die erfindungsgemäß verwendeten carboxylmodifizierten Polyvinylalkohole werden als wäßrige Lösung unter Verwendung der bekannten und üblichen Auftragsverfahren aufgebracht. Die Auftragsmenge beträgt 0,5 bis 10 g/m² vorzugsweise 1 bis 4,5 g/m².

Bei einer Auftragsmenge geringer als $0,5 \text{ g/m}^2$ wird keine ausreichende Imprägnierung des Papierkerns (Basispapiers) erreicht und das Eindringen der photographischen Behandlungslösungen in die Kanten sowie das Verschmutzen der Kanten durch die photographischen Behandlungslösungen nicht im gewünschten Ausmaß vermieden.

Es wurde gefunden, daß der erfindungsgemäße Effekt nur bei Copolymeren mit einem Verseifungsgrad von wenigstens 96% erhalten wird.

Ist der Verseifungsgrad kleiner als 96% wird keine befriedigende Abdichtung des Papierkerns gegen das Eindringen der photographischen Behandlungslösungen erreicht.

Es wurde ferner gefunden, daß die erfindungsgemäß beschriebenen Vorteile, nämlich die Verringerung des Eindringens photographischer Behandlungslösungen, Erhöhung der inneren Festigkeit des Papierkerns und der Haftung zwischen dem behandelten Basispapier und der Polyolefinüberzugsschicht, abhängig von der Anzahl der Carboxylgruppen in den verwendeten carboxylmodifizierten Polyvinylalkoholen ist.

Und zwar steht die Verbesserung der Eigenschaften nicht in einem linearen Zusammenhang mit der Anzahl der Carboxylgruppen, so daß das Maximum nicht bei dem carboxylmodifizierten Polyvinylalkohol mit dem größten Carboxylgruppenanteil auftritt.

Das Optimum wird vielmehr nur dann erzielt, wenn carboxylmodifizierte Polyvinylalkohole verwendet werden, die einen Carboxylgruppenanteil von 1,5 bis 7 mol-%, bevorzugt 2,5 bis 3,5 mol-%, enthalten.

Der erfindungsgemäße Effekt wird bereits erreicht, wenn ein in bekannter Weise hergestelltes geleimtes Papier mit einer Lösung des Carboxylgruppen enthaltenden Polyvinylalkohols imprägniert wird.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der erfindungsgemäße Effekt jedoch verstärkt, wenn zusätzlich

mehrwertige Kationen in das Papier eingebracht werden. Diese Verbindungen können aus der Gruppe der Erdalkali-Verbindungen, beispielsweise Calcium- oder Magnesiumchlorid, aus der Gruppe der Aluminiumsalze, beispielsweise Aluminiumsulfat oder Aluminiumchlorid, und aus den Verbindungen der Übergangsmetalle ausgewählt werden. Besonders bevorzugt werden Salze des Zirkoniums, beispielsweise Zirkoniumammoniumcarbonat oder Zirkoniumorthosulfat, und Verbindungen des Chroms, z.B. Chrom-Komplexe vom Werner-Typ.

Die mehrwertigen Kationen werden vorzugsweise der wäßrigen Beschichtungslösung zugesetzt. Sie können aber auch vor Anwendung der erfindungsgemäßen Polyvinylalkohollösung der Zellstoffsuspension zugesetzt oder dem Basispapier inkorporiert werden. Oder sie können in Form einer Nachbehandlung (z.B. durch Sprühen) nach Imprägnierung mit der Polyvinylalkohollösung aufgebracht werden.

Die mehrwertigen Kation-Verbindungen stehen zu dem carboxylierten Polyvinylalkohol in einem Gewichtsverhältnis von 1/10 bis 5/1. Unterschreitet das Gewichtsverhältnis den Wert von 1/10, wird die Verstärkung des beschriebenen Effektes nicht erlangt. Eine Erhöhung des Gewichtsverhältnisses auf Werte über 5/1 bringt keine weitere Verbesserung des erfindungsgemäßen Effektes.

Weder durch die alleinige Verwendung der carboxylmodifizierten Polyvinylalkohole noch durch die Verwendung einer beschriebenen Kombination mit den Verbindungen mit mehrwertigen Kationen werden die photographischen Emulsionen beeinträchtigt.

Obwohl durch die Verwendung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen bereits eine antistatische Ausrüstung des Papiers erreicht wird, kann der wäßrigen Beschichtungslösung, falls es gewünscht wird, zusätzlich Salz, beispielsweise Natriumchlorid oder Kaliumchlorid, zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Papieroberfläche zugesetzt werden. Die wäßrige Beschichtungslösung

kann außerdem optische Aufheller, Entschäumer, Pigmente, Hydrophobierungsmittel oder Vernetzungshilfsmittel, wie zum Beispiel Dimethylolharnstoff oder Trimethylolmelamin, enthalten.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Ein ca. 175 g/m² schweres Papier wird aus einer wäßrigen Faserstoffsuspension (LBKP/NBKP = 1/1), die zusätzlich 0,5 Gew.-% Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin, 0,5 Gew.-% kationisches Polyacrylamid, 0,5 Gew.-% anionisches Polyacrylamid und 0,4 Gew.-% Alkylketendimer mit Alkylgruppen mit 14 bis 16 Kohlenstoffatomen enthält, hergestellt. Der Papierträger wird mit einer wäßrigen Beschichtungsmischung folgender Zusammensetzung behandelt:

Wasser	1000 g
Crotonsäure-modifizierter Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad 99%	40 g
Zirkoniumammoniumcarbonat	8 g
Natriumchlorid	20 g

Die Auftragsmenge beträgt 2 g/m².

Es werden Crotonsäure-modifizierte Polyvinylalkohole mit folgenden Carboxylgruppenanteilen verwendet:

<u>1a</u>	0	mol-%	(Vergleich: reiner Polyvinylalkohol)
<u>1b</u>	1,9	mol-%	
<u>1c</u>	2,6	mol-%	
<u>1d</u>	3,1	mol-%	
<u>1e</u>	7,3	mol-%	
<u>1f</u>	100	mol-%	(Vergleich: reines Natrium-Polyacrylat)

Das behandelte Papier wird getrocknet und mit Polyethylen in üblicher Weise extrusionsbeschichtet.

Beispiel 2

Ein ca. 175 g/m² schweres Papier wird aus einer wäßrigen Faserstoffsuspension (LBKP/NBKP = 2/1), die zusätzlich 5 Gew.-% Natriumstearat und 10 Gew.-% Aluminiumsulfat enthält, hergestellt. Das Papier wird mit der in Beispiel 1 verwendeten Beschichtungsmischung behandelt. Die Auftragsmenge beträgt 3 g/m².

Es werden Crotonsäure-modifizierte Polyvinylalkohole mit folgenden Carboxylgruppenanteilen verwendet.

<u>2a</u>	0	mol-%	(Vergleich: reiner Polyvinylalkohol)
<u>2b</u>	1,9	mol-%	
<u>2c</u>	2,6	mol-%	
<u>2d</u>	3,1	mol-%	
<u>2e</u>	7,3	mol-%	
<u>2f</u>	100	mol-%	(Vergleich: reines Natrium-Polyacrylat)

Das behandelte Papier wird getrocknet und in üblicher Weise mit Polyethylen extrusionsbeschichtet.

Beispiel 3

Ein ca. 140 g/m² schweres mittels 0,3 Gew.-% Alkylketen-dimer, 1,6 Gew.-% Fettsäureseife und 0,5 Gew.-% Aluminium-Ionen in der Papiermasse geleimtes Papier wird mit einer wäßrigen Beschichtungsmischung behandelt, die einen Crotonsäure-modifizierten Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 98,5 % und einem Carboxylgruppenanteil von 3,1 mol-% in der Menge von 40 g/l enthält. Außerdem werden Verbindungen folgender mehrwertiger Kationen zugesetzt:

3a: Zirkoniumammoniumcarbonat

Gewichtsverhältnis
Kation-Verbindung/Polyvinylalkohol
in der Beschichtungsmischung

<u>3a1</u>	0/1
<u>3a2</u>	1/20
<u>3a3</u>	1/10
<u>3a4</u>	1/ 1
<u>3a5</u>	2/ 1
<u>3a6</u>	5/ 1

3b: Chrom-Komplex vom Werner Typ

<u>3b1</u>	1/5
<u>3b2</u>	5/1

3c: CaCl₂ 1/1

3d: MgCl₂ 1/1

3e: Al₂ (SO₄)₃ 1/1

Die Auftragsmenge beträgt 1,5 g/m². Das behandelte Papier wird getrocknet und mit Polyethylen in üblicher Weise extrusionsbeschichtet.

Beispiel 4

Ein ca. 150 g/m² schweres gemäß Beispiel 1 in der Papiermasse geleimtes Papier wird mit wäßrigen Beschichtungsmischungen folgender Zusammensetzungen behandelt:

<u>4a:</u>	Wasser	1000 g
	mit Isocrotonsäure modifizierter Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad > 99%,	
	Carboxylgruppenanteil 2,6 mol-%	30 g
	Zirkoniumorthosulfat	5 g
	CaCl ₂	20 g
<u>4b:</u>	Wasser	1000 g
	mit Acrylsäure modifizierter Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad 98,5%	
	Carboxylgruppenanteil 2,5 mol-%	30 g
	CaCl ₂	50 g
<u>4c:</u>	Wasser	1000 g
	mit Methacrylsäure modifizierter Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad 96%,	
	Carboxylgruppenanteil 2,6 mol-%	30 g
	AlCl ₃	5 g
	NaCl	20 g

Die Auftragsmenge beträgt 4,5 g/m².

Das behandelte Papier wird getrocknet und mit einer Polyethylenüberzugsmischung folgender Zusammensetzung überzogen:

20	Gew.-%	Hochdruckpolyethylen (Dichte 0,963, Schmelzindex 10)
70	Gew.-%	Niederdruckpolyethylen (Dichte 0,918, Schmelzindex 7)
9,8	Gew.-%	TiO ₂
0,1	Gew.-%	optischer Aufheller
0,1	Gew.-%	Stabilisator
300	ppm	Polyetherglykol (MW 600)

Beispiel 5

Ein ca. 140 g/m² schweres Papier gemäß Beispiel 3 wird in der Papiermaschine in einer ersten Leimpresse mit der folgenden Salzlösung behandelt:

Wasser	1000 g
CaCl ₂	40 g

Nach einer Zwischentrocknung wird das Papier in einer zweiten Leimpresse mit folgender Polyvinylalkohollösung beidseitig behandelt.

Wasser	1000 g
Crotonsäure-modifizierter, Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad 99% Carboxylgruppenanteil 3,1 mol-%	40 g

Die Auftragsmengen betragen in beiden Fällen 1,5 g/m².

Das behandelte Papier wird getrocknet und mit Polyethylen in üblicher Weise extrusionsbeschichtet.

Die Prüfung des Trägermaterials wurde in diesem Fall erst nach 1wöchiger Lagerung durchgeführt.

Beispiel 6

Ein ca. 140 g/m² schweres Papier gemäß Beispiel 3 wird in der Leimpresse einer Papiermaschine mit folgender Lösung behandelt:

Wasser	1000 g
Crotonsäure-modifizierter Polyvinyl- alkohol, Verseifungsgrad 99% Carboxylgruppenanteil 3,1 mol-%	40 g

Nach Trocknung werden nacheinander beide Seiten mit folgender Salzlösung über ein Düsensystem besprüht:

Wasser	1000 g
CaCl ₂	60 g

Die Auftragsmengen betragen in der Leimpresse 1,5 g/m² und beim Besprühen 1,0 g/m².

Das behandelte Papier wird getrocknet und mit Polyethylen in üblicher Weise extrusionsbeschichtet.

Die Prüfung des Trägermaterials wurde in diesem Fall erst nach 1-wöchiger Lagerung durchgeführt.

Vergleichsbeispiel V1

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Papier wird mit einer wäßrigen Beschichtungsmischung folgender Zusammensetzung behandelt:

Wasser	1000 g
mit Itaconsäure modifizierter Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad 98%; Carboxylgruppenanteil 2,6 mol-%	40 g
CaCl ₂	50 g

Die Auftragsmenge beträgt 3 g/m². Das behandelte Papier wird getrocknet und mit Polyethylen in üblicher Weise extrusionsbeschichtet.

Vergleichsbeispiel V2

Ein nach Beispiel 2 der DOS 32 41 599 hergestelltes Papierblatt wird mit der dort beschriebenen Beschichtungsmischung behandelt (die Auftragsmenge beträgt 3 g/m²), anschließend getrocknet und mit Polyethylen in der üblichen Weise extrusionsbeschichtet.

Vergleichsbeispiel V3

Ein nach Beispiel 3 hergestelltes Papierblatt wird mit der in Vergleichsbeispiel V1 beschriebenen Beschichtungsmischung behandelt. Die Auftragsmenge beträgt 3 g/m². Das behandelte Papier wird getrocknet und mit Polyethylen in üblicher Weise beschichtet.

Vergleichsbeispiel V4

Ein nach Beispiel 3 hergestelltes Papier von 140 g/m² wird mit folgender Beschichtungsmischung behandelt (oberflächen-geleimt):

Wasser	1000 g
Itaconsäure-modifizierter Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad 98% Carboxylgruppenanteil 2,6 mol-%	40 g

Das behandelte Papier wird getrocknet und mit Polyethylen in üblicher Weise extrusionsbeschichtet.

Vergleichsbeispiel V5

Ein nach Beispiel 1 hergestelltes Papier von 175 g/m² wird mit folgender Beschichtungsmischung behandelt:

Wasser	1000 g
Crotonsäure-modifizierter Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad 88% Carboxylgruppenanteil 2,6 mol-%	40 g
Zirkonammoniumcarbonat	8 g
Natriumchlorid	20 g

Das behandelte Papier wird getrocknet und mit Polyethylen in üblicher Weise extrusionsbeschichtet.

Prüfung der Trägermaterialien

Die behandelten Papiere werden mit Polyethylen beschichtet und anschließend den folgenden Prüfungen unterzogen.

Unter behandeltem Papier wird hierbei ein Papier verstanden, das die Behandlung des Basispapiers durch die Beschichtungsmischungen in Form von beidseitigen Anträgen durch Tauchvorgänge (Leimpresse), Besprühen, beidseitigen Antragen mittels Walzenauftragssysteme, Schlitzgießern oder ähnlichem erfahren hat.

Prüfung 1: Prüfung des imprägnierten Basispapiers.

Bei der Prüfung wird die Entwickleraufnahme durch das Papier bestimmt (modifizierter Cobb-Test). Es werden aus der Papierbahn Prüfstücke im Format 14 x 14 cm ausgeschnitten, genau gewogen und in einer zylinderförmigen Prüfvorrichtung festgeklemmt. In den Zylinder werden 100 ml eines handelsüblichen photographischen Entwicklers gegeben, über die Zeitdauer von 50 sec. einwirken gelassen und anschließend abgeschüttet. Der Prüfling wird abgelöscht und sofort gewogen. Das Ausmaß der Entwickleraufnahme wird in g/m² angegeben.

2. Prüfung des Polyethylen-beschichteten Papierträgers

Prüfung 2.1: Bestimmung des Kanteneindringens

Das Prüfstück wird einem simulierten photographischen Entwicklungsprozeß mit einem Benzylalkohol enthaltenden handelsüblichen Entwickler bei einer Temperatur von etwa 30°C und über eine Zeitdauer von 25 Minuten unterworfen. An beiden Kanten des Prüfstückes wird das Eindringen der photographischen Behandlungslösungen mit einer Meßlupe ausgemessen. Die Meßwerte werden als Kanteneindringen (KE) in mm angegeben.

Prüfung 2.2: Bestimmung der inneren Festigkeit
(Spaltfestigkeit)

Die Prüfung erfolgt nach der in TAPPI RC 308 angegebenen Methode mit dem Internal Bond Impact Tester Model B. Die Meßwerte werden in 1/1000 Fuß x Pfund angegeben.

Prüfung 2.3: Bestimmung der Haftkraft zwischen der Polyethylenüberzugsschicht und dem imprägnierten Papierkern.

Die Prüfung erfolgt mit einem Zugfestigkeitsmeßgerät der Fa. A.B. Lorentzen & Wettre an 15 mm breiten und 18 cm langen Prüfstreifen. Der Abzugswinkel beträgt 180°, die Abzugsgeschwindigkeit 70 mm/min. Die Meßwerte werden in mN/15 mm angegeben.

	Prüfung 1 (g/m ²)	Prüfung 2.1 (mm)	Prüfung 2.2 (ft.pd)	Prüfung 2.3 (mN/15mm)
1a	26,4	0,69	248	3,04
1b	22,1	0,64	278	4,20
1c	20,6	0,60	297	4,36
1d	18,7	0,53	314	4,55
1e	21,8	0,62	265	4,09
1f	29,5	0,93	244	2,72
2a	32,4	0,81	176	2,83
2b	23,2	0,73	195	3,52
2c	22,9	0,67	205	3,69
2d	20,2	0,59	221	3,99
2e	23,6	0,71	186	3,71
2f	37,6	1,12	171	3,47

	Prüfung 1 (g/m ²)	Prüfung 2.1 (mm)	Prüfung 2.2 (ft.pd)	Prüfung 2.3 (mN/15mm)
3a1	27,8	0,84	247	3,12
3a2	25,0	0,80	254	3,20
3a3	19,9	0,57	292	4,45
3a4	19,1	0,55	298	4,49
3a5	18,5	0,52	305	4,52
3a6	19,4	0,58	286	4,41
3b1	19,0	0,54	302	4,51
3b2	18,3	0,51	317	4,57
3c	19,4	0,54	294	4,43
3d	19,2	0,54	293	4,42
3e	18,6	0,52	299	4,48
4a	18,9	0,57	294	4,45
4b	18,4	0,59	289	4,41
4c	18,1	0,60	287	4,39
5	19,8	0,56	295	4,39
6	18,9	0,55	299	4,43
V1	23,5	0,90	255	3,60
V2	24,7	0,89	183	3,16
V3	22,3	0,74	233	3,48
V4	29,4	0,96	191	2,96
V5	28,7	0,90	245	2,83

Bewertung der Ergebnisse

Die Beispiele 1 bis 6 verdeutlichen den erfindungsgemäßen Effekt.

Die Prüfwerte auf den Seiten 18 und 19 zeigen, daß das Optimum in Bezug auf Kanteneindringen, Spaltfestigkeit und Haftung zur Polyethylenüberzugsschicht bei einem Carboxylgruppenanteil zwischen 2,5 und 3,5 mol-% liegt.

Die Gegenüberstellung zu den im Stand der Technik beschriebenen Beschichtungsmischungen (Vergleichsbeispiele V1 und V4), speziell zu der in der DOS 32 41 599 verwendeten Mischung (Vergleichsbeispiel V2), dokumentiert deutlich die Verbesserung der Werte durch die Verwendung der erfindungsgemäß beschriebenen Beschichtungslösungen. Mit dem Vergleichsbeispiel V5 wird demonstriert, daß ein Verseifungsgrad von 88% für den verwendeten Polyvinylalkohol nicht ausreicht, um den angestrebten Effekt zu erzielen.

Patentansprüche

1. Wasserfester fotografischer Papierträger, bestehend aus einem Basispapier, das unter Verwendung hydrophobierender Leimmittel geleimt und mit einer wäßrigen Beschichtungsmischung behandelt ist, und einem beidseitigen Polyolefinüberzug, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Beschichtungsmischung einen carboxylmodifizierten Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad größer oder gleich 96% und einem Carboxylgruppenanteil von 1,5 bis 7 mol-%, vorzugsweise 2,5 bis 3,5 mol-%, enthält.
2. Wasserfester fotografischer Papierträger gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der carboxylmodifizierte Polyvinylalkohol ein Copolymer einer ungesättigten Monocarbonsäure ist.
3. Wasserfester fotografischer Papierträger nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der carboxylmodifizierte Polyvinylalkohol ein Croton- oder iso-Crotonsäure-Vinylalkohol-Copolymerisat ist.
4. Wasserfester fotografischer Papierträger nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der carboxylmodifizierte Polyvinylalkohol ein Acryl- oder Methacrylsäure-Vinylalkohol-Copolymerisat ist.
5. Wasserfester fotografischer Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die reinen wäßrigen Lösungen der carboxylmodifizierten Polyvinylalkohole bei Raumtemperatur in 4%iger wäßriger Lösung eine Viskosität von 20 bis 50 mPa s besitzen.

6. Wasserfester fotografischer Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die carboxylmodifizierten Polyvinylalkohole in einer Menge von 0,5 bis 10 g/m², vorzugsweise 1 bis 4,5 g/m², auf den Papierkern aufgetragen sind.
7. Wasserfester fotografischer Papierträger gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Beschichtungsmischung neben dem carboxylmodifizierten Polyvinylalkohol Verbindungen mit mehrwertigen Kationen enthält.
8. Wasserfester fotografischer Papierträger nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit mehrwertigen Kationen ein Salz der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid, ist.
9. Wasserfester fotografischer Papierträger nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit mehrwertigen Kationen ein Aluminiumsalz, vorzugsweise Aluminiumsulfat oder Aluminiumchlorid, ist.
10. Wasserfester fotografischer Papierträger nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit mehrwertigen Kationen eine Verbindung der Übergangsmetalle ist.
11. Wasserfester fotografischer Papierträger nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Übergangsmetalle eine Zirkoniumverbindung, vorzugsweise Zirkoniumammoniumcarbonat oder Zirkoniumorthosulfat, ist.
12. Wasserfester fotografischer Papierträger gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Übergangsmetalle eine Chromverbindung, vorzugsweise ein Chromkomplex vom Werner-Typ, ist.

13. Wasserfester fotografischer Papierträger nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mit mehrwertigen Kationen zu dem carboxylmodifizierten Polyvinylalkohol in einem Gewichtsverhältnis von 1/10 bis 5/1 stehen.
14. Wasserfester fotografischer Papierträger nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier Verbindungen mit mehrwertigen Kationen enthält.
15. Wasserfester fotografischer Papierträger nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, daß der carboxylmodifizierte Polyvinylalkohol nach Aufbringung auf das Papier mit mehrwertigen Kationen behandelt ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0225446
Nummer der Anmeldung

EP 86 11 3855

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE																	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)														
D, X	DE-A-3 241 599 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD) * Insgesamt *	1, 2, 6- 8, 10, 13	G 03 C 1/87 D 21 H 1/32														
X	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 5, Nr. 60 (P-58)[732], 23. April 1981; & JP-A-56 14 235 (FUJI SHASHIN FILM K.K.) 12-02-1981 -----	1, 6															
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)														
			D 21 H G 03 C														
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.																	
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16-03-1987	Prüfer NESTBY K.														
<table border="0"><tr><td>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</td><td>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</td></tr><tr><td>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet</td><td>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</td><td>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</td></tr><tr><td>A : technologischer Hintergrund</td><td></td></tr><tr><td>O : mündliche Offenbarung</td><td></td></tr><tr><td>P : Zwischenliteratur</td><td>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</td></tr><tr><td>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</td><td></td></tr></table>				KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	A : technologischer Hintergrund		O : mündliche Offenbarung		P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist																
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument																
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument																
A : technologischer Hintergrund																	
O : mündliche Offenbarung																	
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument																
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze																	