

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87112134.9**

51 Int. Cl. 4: **G03C 1/87**, **D21H 3/02**

22 Anmeldetag: **21.08.87**

30 Priorität: **29.10.86 DE 3636790**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.06.88 Patentblatt 88/22

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH ES FR GB GR IT LI LU NL SE

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

72 Erfinder: **Merz, Heinz-Otto, Dr., Dipl.-Chem.**
Im Plaggen 46
D-4550 Bramsche 2(DE)
Erfinder: **Kerkhoff, Alois-Bernhard, Dr.,**
Dipl.-Chem.
Elbenweg 9
D-4516 Bissendorf 2(DE)
Erfinder: **Storbeck, Wolfgang, Chem. Ing.**
Zum Ossenbrock 7
D-4513 Belm(DE)

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

54 **Wasserfester fotografischer Papierträger.**

57 Beschrieben wird ein wasserfester mit Polyolefinen beschichteter Papierträger für fotografische Schichten, der in seinem Papierkern als stark hydrophobierendes Leimmittel Alkylketendimere enthält, die mindestens zu 60 % aus Behenylketendimeren mit C_{20} -Alkylresten bestehen und höchstens 40 % Reste aufweisen, die von kürzerkettigen Fettsäuren stammen.

EP 0 268 751 A1

Die Erfindung betrifft einen wasserfest beschichteten Papierträger für fotografische Schichten.

Es ist bekannt, beidseitig mit Polyolefin beschichtetes Papier als wasserfestes Trägermaterial für fotografische Schichten zu verwenden. Ein solches Trägermaterial besteht bekanntlich aus einem geleimten Basispapier mit auf beiden Oberflächen aufgetragenen Kunstharzüberzügen. Die Kunstharzüberzüge können aus Polyolefin bestehen und mittels Extrusionsbeschichtung auf das Papier aufgebracht worden sein.

Auf beiden Oberflächen mit einem Polyolefinharz beschichtete Papiere sind flächig gegen das Eindringen von Wasser und wässrigen Verarbeitungslösungen für fotografische Materialien geschützt: Lediglich die offenen Kanten der Lamine ermöglichen ein Eindringen von wässrigen Verarbeitungslösungen in den Papierkern, weil die Zellstoffasern des Papierkerns, die von Natur hydrophil sind, dort freiliegen. Deshalb sind die Basispapiere für eine Kunstharzbeschichtung in der Regel extrem stark hydrophobierend geleimt, um das Eindringen der fotografischen Verarbeitungslösungen möglichst gering zu halten.

Bekannte, das Papier stark hydrophobierende Leimmittel für fotografische Basispapiere sind dimere Alkylketene. Diese dimerisierten Alkylketene werden in der Regel im neutralen pH-Bereich gemeinsam mit kationischen Retentionsmitteln oder verfestigenden Harzen eingesetzt und reagieren zumindest teilweise mit oberflächlichen OH-Gruppen der Zellulosefasern. (J.Appl. Photographic Engineering 3 (1981), Heft 7, S.68/69) Es ist auch möglich, dimere Alkylketene gemeinsam mit Fettsäureseifen oder Fettsäureanhydriden zu verwenden, die zur Erzielung einer optimalen Leimwirkung mit Aluminiumsalzen gefällt und an den Fasern fixiert werden.

Die hydrophobierende Wirkung der dimeren Alkylketene wird nach geltender Auffassung wesentlich durch die Alkylgruppen bedingt. Üblicherweise werden in der Praxis Alkylketendimere mit verschiedenen langen Alkylketten ("gemischte" Alkylketendimere) verwendet. Darin enthält der Alkylrest zwischen 12 und 18 Kohlenstoff-Atome, wie in R.D. November 1978, Mitteilung 17516 mitgeteilt ist. Überwiegend werden gemischte Alkylketendimere mit 16 und 18 Kohlenstoff-Atomen verwendet.

Aus DE-OS 33 06 768 geht ferner hervor, daß ein gemischtes Alkylketendimer mit überwiegend C₁₆- und C₁₈-Alkylresten sowie kleineren Anteilen C₂₀- und mehr Alkylresten am besten geeignet ist, während C₁₄- oder C₁₂-Alkylreste weniger geeignet sind, um eine gute hydrophobierende Leimung des Basispapiers zu erhalten. DE-OS 33 06 768 beansprucht mehr oder weniger präzise die Verwendung von Alkylketendimeren mit Alkylkettenzusammensetzungen, die durch die Gleichung

$$\frac{1/3 [C_{16}] + [C_{18}] + 10 [C_{20} \text{ und mehr}]}{[C_{14} \text{ und weniger}]} \geq 1$$

definiert sind.

Diese Gleichung der DE-OS 33 06 768 entspricht nach ihrer Struktur einer nach oben offenen Skala. Der als "A-Wert" gekennzeichnete Wert der Gleichung soll gleich oder größer als 1 sein. Die Beispiele der DE-OS 33 06 768, die diese Gleichung begründen, belegen tatsächliche A-Werte von

1,06

2,69

1,26

4,34

und 14,3

für eine gute Leimwirkung, während die Leimwirkung bei A-Werten unter 1 weniger gut ist (A = 0,27; 0,54 und 0,82). Die Leimwirkung ist durch die Eindringtiefe einer fotografischen Entwicklung bestimmt. Entsprechend der Tabelle II auf Seite 13 nimmt die Eindringtiefe mit größer werdendem A-Wert nach Art einer Hyperbel ab. Der Wendepunkt der Hyperbel liegt etwa beim A-Wert von 1. Beim A-Wert von 14,3 wurde eine Eindringtiefe von 0,2 mm erreicht.

Es gelang nun trotz zahlreicher Versuche nicht, die in DE-OS 33 06 768 publizierten Ergebnisse nachzustellen. Insbesondere konnten Eindringtiefen gemäß Tabelle II der DE-OS 33 06 768 von 0,2 mm oder 0,32 mm nicht erhalten werden. In Nachstellung der dort angegebenen Herstellungsbedingungen für das Papier wurden in keinem Fall Werte für die Eindringtiefe erhalten, die kleiner sind als 0,4 mm. Dies ist bei der Papierherstellung nicht ungewöhnlich, weil an einem andern Fabrikationsort mit Sicherheit nicht gleiche technische Aggregate verwendet und gleiche Herstellungsbedingungen eingehalten werden.

Unabhängig von den in DE-OS 33 06 768 offenbarten absoluten Werten für die Eindringtiefe gelang es auch nicht, den hyperbelartigen Verlauf der Kurve der Leimwirkung nachzustellen. Vielmehr wurde immer

ein absoluter Grenzwert erhalten, der bei konstanter Leimung anscheinend Zellstoffund Mahlgrad-abhängig ist.

Wenn auch Alkylketendimere wegen ihrer guten Leimwirkung allein oder in Kombination mit anderen Leimmitteln breiten Eingang zur Herstellung von fotografischen Basispapieren für die Kunstharzbeschichtung gefunden haben, so sind sie doch mit Nachteilen behaftet, die bislang unüberwindbar schienen. Das gilt für alle bislang für fotografische Papiere verwendeten Alkylketendimere.

Ein Nachteil ist, daß das Alkylketendimer sich während des Durchlaufs durch die Papiermischung nur unvollständig umsetzt. Nur ein kleiner Teil reagiert in der Praxis mit OH-Gruppen des Zellstoffs. Ein größerer Teil des der Zellstoffsuspension zur Leimung zugesetzten Alkylketendimers ist im Papiervlies nicht chemisch, sondern nur physikalisch gebunden und entfaltet deshalb nicht seine volle hydrophobierende Wirkung. Dieses physikalisch gebundene Anteil besteht zu einem Teil aus Keton, aber zu einem kleineren Teil aus nicht umgesetzten Alkylketendimer (Wochenblatt für Papierfabrikation 1983, S.215 f). Um diesen geringen Reaktionsgrad zu kompensieren, wird in der Praxis der Herstellung fotografischer Basispapiere mit Alkylketendimer-Zusätzen von 0,5 bis 0,7 Gew.-%,bezogen auf Zellstoff, gearbeitet. Diese Menge ist deutlich höher als theoretisch zur Hydrophobierung der Fasern notwendig wäre, wenn die in der Literatur beschriebene Reaktion mit OH-Gruppen schneller und vollständiger ablaufen würde.

Nachteilig ist ferner, daß wegen des großen Anteils an physikalisch gebundenem Alkylketendimer im Papier die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Zellulosefasern (Faser-Faser-Bindung) gestört ist und infolgedessen die innere Festigkeit und die Steifigkeit des Papierses gemindert sind.

Nachteilig ist schließlich auch, daß nicht umgesetztes Alkylketendimer bereits während einer kurzen Lagerung des Papierses an die Papieroberfläche migriert, sich dort anreichert und Störungen bei nachfolgender Aufbringung von Kunstharzschichten, z.B. Polyolefinschichten, verursacht. Die Anreicherung des nicht umgesetzten Alkylketendimers (Stauben) an der Oberfläche des Papierses kann so stark sein, daß bei Extrusionsbeschichtung mit Polyolefin Ablagerungen von Alkylketendimer an Rollen und Walzen des Beschichtungsaggregates auftreten. Infolgedessen müssen Rollen, die mit unbeschichtetem Papier in Berührung kommen, bis zu mehrmals täglich gereinigt werden. Dies ist nicht nur ein Kostenfaktor sondern nach ein Qualitätsproblem. Das zeigt sich beispielsweise in einer mit der Ketendimermenge schnell abnehmenden und stark streuenden Haftung der aufextrudierten Harzschicht am Papier oder darin, daß Ketendimer auf die Oberfläche der Kunstharzschichten gelangt und dort bei späterer Auftragung der fotografischen Schichten zu Benetzungsfehlern führt. Alle hier beschriebenen Nachteile traten mit nur geringen Unterschieden auch bei allen Papieren in Erscheinung, die gemäß DE-OS 33 06 768 mit Alkylketendimeren der in Tabelle II der Schrift aufgeführten Zusammensetzungen der Alkylketten geleimt werden.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen fotografischen Papierträger herzustellen, dessen Basispapier unter Mitverwendung eines Alkylketendimers geleimt ist und das die oben beschriebenen Nachteile nicht hat. Insbesondere ist es eine Aufgabe der Erfindung, ein unter Verwendung von Alkylketendimer geleimtes Basispapier für eine Kunstharzbeschichtung herzustellen, das keine schädliche Anreicherung des Alkylketendimers an der Oberfläche zeigt und bei Extrusionsbeschichtung des Papierses mit Polyolefin keine nachteiligen Wirkungen auslöst.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Basispapier mit einem Alkylketendimer geleimt ist, das überwiegend aus Behenylketen besteht, wobei das zur Leimung verwendete Alkylketendimer ein Alkylketendimer ist, dessen Alkylreste mindestens zu 60% C_{20} -Alkylreste sind.

Papiere, die erfindungsgemäß unter Verwendung eines Behenylketendimers mit mehr als 60% C_{20} -Alkylresten hergestellt wurden, zeigten die in der Beschreibung zum Stand der Technik dargelegten Nachteile nicht. Die erfindungsgemäßen Papiere zeigten weder ein Ausblühen von Alkylketendimer (Stauben) noch überproportionale Störungen bei der nachfolgenden Beschichtung mit Polyolefin und mit fotografischen Schichten. Es gab vor allem keine Haftungsstörungen und keine Benetzungsstörungen infolge einer Übertragung von Alkylketendimer auf die Polyolefinoberfläche.

Erfindungsgemäße Papiere zeigten sogar noch mit geringeren Zusätzen an Behenylketendimer als bisher üblich zur Zellstoff suspension einen ausgezeichneten Leimungseffekt und damit eine geringe Kanteneindringung von fotografischen Behandlungslösungen.

Dieses Ergebnis ist überraschend. Es ist vor allem überraschend, daß trotz größerer Länge der Alkylketten als bei den bekannten Alkylketendimeren mit Alkylketten zwischen C_{12} und C_{20} die Reaktivität dieses Alkylketendimers entgegen allgemeinen Regeln größer ist. Anders als bei den bisher verwendeten Alkylketendimeren wurde in erfindungsgemäß hergestellten Papieren kein freies Alkylketendimer mehr nachgewiesen, während unter gleichen Produktionsbedingungen hergestellte Papiere mit überwiegend C_{14} -, C_{16} -oder C_{18} -Alkylresten immer freies Alkylketendimer enthielten. Dies war sogar bei einem reinen Stearylketendimer mit 98% Stearylketenanteil der Fall, das entsprechend der oben erwähnten DE-OS 33 06 768

durch einen A-Wert von ca.34 gekennzeichnet wäre.

Das im wesentlichen Behenylketten enthaltende Alkylketendimer wird in Form einer wäßrigen Emulsion der Zellstoffsuspension zugesetzt. Die zuzusetzende Menge an Alkylketendimer, bezogen auf den Zellstoff, liegt bei dem erfindungsgemäßen Produkt zwischen 0,1 und 1,0 Gew.-%.

5 In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Zusatz an erfindungsgemäßen Alkylketendimer mit wenigstens 60% an C_{20} -Alkylketten zwischen 0,2 und 0,7 Gew.-%, bezogen auf den Papierstoff.

Das Basispapier kann außer dem erfindungsgemäßen Alkylketendimer die bekannten kationischen Harze wie Polyamid-Epichlorhydrizinharz, Polyacrylamid oder Stärkederivate enthalten. Es kann Kombination kationischer und anionischer Harze enthalten, wie beispielsweise in DE-OS 33 28 463, DE-OS 32 10 621 oder DE-OS 32 16 840 beschrieben, und es kann zusätzliche andere Leimmittel enthalten wie Seifen höherer Fettsäuren, Fettsäure anhydride oder epoxidierte höhere Fettsäureamide. Daneben können die bei fotografischen Basispapieren üblichen Zusätze wie Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe und optischer Aufheller in den bekannten Mengen im Papier enthalten sein.

Das fertige, üblicherweise auch oberflächengeleimte Basispapier wird in bekannter Weise beidseitig mit 15 Kunstharz, z.B. mit Polyolefin, extrusionsbeschichtet und als Trägermaterial für fotografische Schichten verwendet.

Die Erfindung wird in den Beispielen näher erläutert.

20 Beispiel 1

Ein gebleichter Kurzfasierzellstoff (Laubholzsulfatzellstoff) wurde bei einer Stoffdicke von 4% auf 35° SR gemahlen. Der Stoff wurde mit den in Tabelle 1 unter Beispiel 1 angegebenen Mengen an erfindungsgemäßem Alkylketendimer (mit 87% C_{20} -Alkylresten) und 1 Gew.-% Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin geleimt. Der Stoff wurde auf übliche Art und Weise auf einer Papiermaschine zu Fotorohpapier von 175 g/m² Flächengewicht verarbeitet, wobei mittels Leimpresse die Papieroberflächen mit folgender wässriger Lösung oberflächengeleimt wurden:

oxydierte Stärke 5 Gew.-%

Kochsalz (NaCl) 2,5 Gew.-%

30 optischer Aufheller (Stilbenderivat) 0,017 Gew.-%.

Der Auftrag an Oberflächenleimung betrug 1,5 g/m² und Seite an Trockensubstanz.

Ein Teil des Rohpapiers wurde anschließend beidseitig mit Polyethylen von jeweils 30 g/m² extrusionsbeschichtet, wie es z.B. im Beispiel 4 der US 38 33 380 beschrieben ist.

35

Beispiel 2

Ein Kurzfasierzellstoff nach Beispiel 1 wurde mit den in Tabelle 1 unter Beispiel 2 genannten Mengen an erfindungsgemäßem Alkylketendimer (mit 87% C_{20} -Alkylresten), 1 Gew.-% Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin sowie Natriumstearat und Aluminiumsulfat bei pH 4,5 geleimt. Das Basispapier wurde in bekannter Weise in der Papiermaschine gefertigt, wobei in der Leimpresse die Imprägnierlösung aus Beispiel 1 in gleicher Mengen als Oberflächenleimung aufgetragen wurde. Ein Teil des 175 g/m² schweren Papiers wurde wie in Beispiel 1 mit Polyethylen beschichtet.

45

Vergleich 1V

Ein Papier wurde nach den unter Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen gefertigt, wobei das Alkylketendimer jedoch ein auf Basis Palmitin-/Stearinsäure hergestelltes handelsübliches Produkt war.

50 Die Zusatzmengen an Alkylketendimer sind in Tabelle 1 unter Vergleich 1.1V bis 1.4V angegeben.

Vergleich 2V

55 Ein Papier wurde nach den unter Beispiel 2 beschriebenen Bedingungen gefertigt, wobei das Alkylketendimer jedoch ein auf Basis Palmitin-/Stearinsäure hergestelltes handelsübliches Produkt war.

Die Zusatzmengen an Alkylketendimer sind in Tabelle 1 unter Vergleich 2.1V bis 2.3V angegeben.

Vergleich 3V

Ein Papier wurde nach den unter Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen gefertigt, wobei das Alkylketendimer jedoch ein auf Basis reiner Stearinsäure hergestelltes Produkt war (98% Stearylketenanteil).

5 Die Zusatzmengen an Stearylketendimer sind in Tabelle 1 unter Vergleich 3.1V und 3.2V angegeben.

Tabelle 1

Gew.- % Trockensubstanz, bezogen
auf Zellstoff

		Alkylketen- dimer	Natrium- stearat	Aluminium- sulfat	Cn der Alkylkette
Beispiele	1.1	0,1	-	-	C ₂₀
	1.2	0,3	-	-	C ₂₀
	1.3	0,5	-	-	C ₂₀
	1.4	0,75	-	-	C ₂₀
	1.5	1,0	-	-	C ₂₀
	1.6	2,0	-	-	C ₂₀
Beispiele	2.1	0,3	1.0	1.0	C ₂₀
	2.2	0,5	1.0	1.0	C ₂₀
	2.3	0,8	1.0	1.0	C ₂₀
Vergleich	1.1 V	0,3	-	-	C ₁₄ /C ₁₆
	1.2 V	0,5	-	-	C ₁₄ /C ₁₆
	1.3 V	0,75	-	-	C ₁₄ /C ₁₆
	1.4 V	1,0	-	-	C ₁₄ /C ₁₆
Vergleich	2.1 V	0,3	1.0	1.0	C ₁₄ /C ₁₆
	2.2 V	0,5	1.0	1.0	C ₁₄ /C ₁₆
	2.3 V	0,8	1.0	1.0	C ₁₄ /C ₁₆
Vergleich	3.1 V	0,5	-	-	C ₁₆
	3.2 V	0,75	-	-	C ₁₆

Beispiel 3

50

Ein Zellstoffgemisch (Laubholz/Nadelholz = 2/1) wurde bei einer Stoffdichte von 4% auf 40° SR gemahlen. Der Stoff wurde mit den in Tabelle 2 unter Beispiel 3 angegebenen Mengen an erfindungsgemäßem Alkylketendimer (mit 87% C₂₀-Alkylresten), 1 Gew.-% Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin sowie epoxidiertem Stearinsäureamid und/oder kationischem und/oder anionischem Polyacrylamid versetzt und

55

auf der Papiermaschine auf übliche Art und Weise zu einem Rohpapier verarbeitet, wobei in der Leimpresse eine Oberflächenleimung mit folgenden wässriger Rezeptur aufgetragen wurde:

5

Der Auftrag der Leimpresenlösung war nach dem Trocknen 1,7 g/m². Das gesamte Rohpapier hatte ein Gewicht von 110 g/m². Ein Teil dieses Rohpapiers wurde beidseitig mit je 20 g/m² Polyethylen extrusionsbeschichtet, wie es aus entsprechenden Verfahren bekannt ist.

10

Beispiel 4

Ein Zellstoffgemisch (Laubholz/Nadelholz = 1/1) wurde einer Mischleimung aus erfindungsgemäßem Alkylketendimer (mit 87% C₂₀-Alkylresten), 1 Gew.-% Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin, Natriumstearat und Aluminiumsulfat bei pH 4,5 geleimt unter Zusatz von epoxidiertem Stearinsäureamid und/oder anionischem und/oder kationischem Polyacrylamid. Die variablen Mengen sind in Tabelle 2 unter Beispiel 4 aufgeführt.

Oberflächenleimung, Flächengewicht und Polyethylenbeschichtung entsprachen denen aus Beispiel 3.

20

Vergleich 4V

Ein Papier wurde nach den unter Beispiel 3 beschriebenen Bedingungen gefertigt, wobei das Alkylketendimer jedoch ein auf Basis Palmitin-/Stearinsäure hergestelltes Produkt war.

Die variierten Zusatzmengen sind in Tabelle 2 unter Vergleich 4.1V bis 4.3V angegeben.

25

Vergleich 5V

30

Ein Papier wurde nach den unter Beispiel 4 beschriebenen Bedingungen gefertigt, wobei das Alkylketendimer jedoch ein auf Basis Palmitin-/Stearinsäure hergestelltes Produkt war.

Die variierten Zusatzmengen sind in Tabelle 2 unter Vergleich 5.1V und 5.2V angegeben.

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Zusätze zum Papierstoff in
Gew.-% Trockensubstanz, bezogen auf Zellstoff

		Alkylketen- olmer	Natrium- stearat	Aluminium- sulfat	epoxidiertes Stearinsäure- amid	anionisches Polyacryl- amid	kationisches Polyacryl- amid	Cn der Alkyl- kette
Beispiel	3.1	0,8	-	-	0,1	-	-	C ₂₀
	3.2	0,8	-	-	-	0,8	-	C ₂₀
	3.3	0,8	-	-	-	-	0,5	C ₂₀
	3.4	0,8	-	-	-	0,5	0,3	C ₂₀
	3.5	0,8	-	-	0,1	0,5	0,3	C ₂₀
Beispiel	4.1	0,8	1.0	1.0	-	0,8	-	C ₂₀
	4.2	0,8	1.0	1.0	0,1	0,5	0,3	C ₂₀
	4.3	0,4	1.0	1.0	0,1	0,5	0,3	C ₂₀
Vergleich	4.1 V	0,8	-	-	0,1	-	-	C ₁₄ /C ₁₆
	4.2 V	0,4	-	-	0,1	-	-	C ₁₄ /C ₁₆
	4.3 V	0,8	-	-	-	0,5	0,3	C ₁₄ /C ₁₆
Vergleich	5.1 V	0,8	1.0	1.0	-	0,8	-	C ₁₄ /C ₁₆
	5.2 V	0,4	1.0	1.0	0,1	0,5	0,3	C ₁₄ /C ₁₆

Beispiel 5

5

Ein Kurzfaserzellstoff (Laubholzsulfatzellstoff) wurde bei einer Stoffdicke von 4% auf 30° SR gemahlen. Der Stoff wurde mit erfindungsgemäßem Alkylketendimer (87% C₂₀-Alkylreste), 1 Gew.-% Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin, Stärke und den in Tabelle 3 unter Beispiel 5 sonst noch aufgeführten Hilfsmitteln geleimt. In der Leimpresse einer Papiermaschine wurde die Lösung aus Beispiel 1 (aufgetragen) in einer Menge von 1,5 g/m² und Seite bezogen auf Trockensubstanz (i). Das Rohpapiergewicht betrug 75 g/m². Ein Teil des Rohpapiers wurde beidseitig mit je 20 g/m² Polyethylen extrusionsbeschichtet.

Beispiel 6

15

Ein Rohpapier wurde entsprechend Beispiel 1 gefertigt. Das eingesetzte Alkylketendimer unterschied sich in seinem C₂₀-Alkylrest-Gehalt folgendermaßen:

20

25

30

	Alkylketendimer-	
	Gehalt	C ₂₀ -Anteil
6.1	0,3 Gew.-%	60%
6.2	0,8 "	60%
6.3	0,6 "	65%
6.4	0,6 "	75%

Vergleich 6V

35

Ein Papier wurde nach den unter Beispiel 5 beschriebenen Bedingungen gefertigt, wobei das Alkylketendimer jedoch ein auf Basis Palmitin-/Stearinsäure hergestelltes Produkt war.

Die Zusatzmengen sind in Tabelle 3 unter Vergleich 6.1V bis 6.3 angegeben.

40

Vergleich 7V (nach DE-OS 33 06 768)

45

Ein Zellstoffgemisch (Laubholz/Nadelholz = 2/1) wurde bei einer Stoffdicke von 4% auf 43° SR gemahlen. Der Stoff wurde mit 0,7 Gew.-% Alkylketendimer und 0,7 Gew.-% Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin geleimt und auf der Papiermaschine gefertigt, wobei mit der Leimpresse die Imprägnierflüssigkeit aus Beispiel 1 in der dort angegebenen Menge aufgetragen wurde. Ein Teil des 170 g/m² schweren Rohpapiers wurde beidseitig mit je 30 g/m² Polyethylen extrusionsbeschichtet.

Die Zusammensetzung der verwendeten Alkylketendimeren war folgende:

50

55

5

10

15

20

25

Zusammensetzung der Alkylketten

Vergleich	C ₁₄ und weniger	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀ und mehr
7.1V	55	20	2	23
7.2V	36	10	3	51

35

40

45

50

55

Tabelle 3

Zusätze zum Papierstoff in
Gew.- % Trockensubstanz, bezogen auf Zellstoff

Alkylketen-	anionische	kationische	Aluminium-	Natrium-	anionisches	epoxidiertes
dimer	Stärke	Stärke	sulfat	stearat	Polyacryl-	Behensäure-
					amid	amid

Beispiel	5.1	0,8	1,0				
	5.2	0,4	1,0		1,0	1,0	
	5.3	0,4		1,0			
	5.4	0,8		1,0			
	5.5	0,8	1,0			0,5	0,1
Vergleich	6.1 V	0,4	1,0		1,0		
	6.2 V	0,8	1,0			0,5	0,1
	6.3 V	0,8		1,0			

Zur Prüfung der Papiere wurden folgende Prüfverfahren angewandt:

5

Staubprüfung

Muster der Rohpapiere wurden bei konstanter Luftfeuchtigkeit (50% r.F.) und 35°C sieben Tage gelagert. Anschließend wurde die sich entwickelnde Diketen-Staubmenge auf der Papieroberfläche im Streiflicht visuell beurteilt. Die einzelnen Noten bedeuten: 0 = kein Staub

10

+ = geringes Stauben

+ + = mäßiges Stauben

+ + + = starkes Stauben.

15

Gefügefestigkeit

Die innere Festigkeit der Rohpapiere wurde mit dem Scott Bond Spaltfestigkeitsgerät (Internal Bond Impact Tester Model B) nach TAPPI RC 308 bestimmt.

20

Steifigkeit

Die Steifigkeitswerte der Rohpapiere wurden mit dem Biegesteifigkeitsprüfer von Lorentzen & Wettre, Stockholm, gemäß Norm SCAN-P 29.69 ermittelt und auf spezifische Steifigkeit umgerechnet.

25

Kanteneindringen von Entwicklerlösung

Die mit Polyethylen beschichteten Papiere wurden auf die notwendige Prüfmustergröße geschnitten und für 25 Minuten in ein handelsübliches Color-Entwicklerband (T = 30°C) eingetaucht. Nach Zwischenwässerung, Eintauchen in ein handelsübliches Fixierbad und Entwässerung wurden die Muster getrocknet und mit einer Meßlupe die Eindringtiefe (in mm) der Entwicklerlösung von der Schnittkante gemessen.

35

Polyethylenhaftung

Die beschichteten Papiere wurden mit einer Rasierklinge oberflächlich angeritzt, so daß das Polyethylen in 25 mm breiten Streifen abgezogen werden konnte. Die zum Abziehen notwendige Kraft wurde mit einer Zugprüfmaschine Alwetron TH 1 (Lorentzen & Wettre, Stockholm) gemessen.

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 4 und 5 zusammengestellt.

45

50

55

Tabelle 4

Prüfergebnis an den erfindungsgemäßen Beispielen

Beispiele	Stauben	Scott Bond	Steifigkeit ($\mu\text{N} \times (10^{-2} \mu\text{m})^{-2/3}$)	KE (mm)	Haftung (N/15 mm)
1.1	0	170	57	1,30	1,4
1.2	0	135	55	0,71	1,3
1.3	0	118	51	0,68	1,2
1.4	0	99	50	0,65	0,95
1.5	0	85	47	0,61	0,8
1.6	0	55	45	0,62	0,6
2.1	0	75	45	0,70	0,8
2.2	0	63	44	0,69	0,6
2.3	0	50	43	0,67	0,5
3.1	0	92	48	0,54	0,9
3.2	0	228	62	0,54	2,5
3.3	0	161	53	0,77	1,6
3.4	0	207	61	0,53	2,0
3.5	0	190	58	0,45	2,0
4.1	0	103	51	0,56	1,0
4.2	0	101	51	0,53	1,1
4.3	0	107	53	0,53	1,2
5.1	0	175	59	0,54	1,8
5.2	0	91	51	0,61	1,1
5.3	0	143	56	0,68	1,4
5.4	0	130	54	0,65	1,4
5.5	0	260	70	0,40	2,8
6.1	0	125	53	0,68	1,3
6.2	0	91	49	0,64	0,8
6.3	0	109	50	0,66	1,1
6.4	0	112	51	0,64	1,2

Tabelle 5

Prüfergebnisse an den Vergleichsbeispielen

Beispiele	Stauben	Scott Bond	Steifigkeit (mN x (10 ⁻² µm) ^{-2,8})	KE (mm)	Haftung (N/15mm)
1.1 V	+	100	50	1,20	1,1
1.2 V	++	88	48	0,71	0,9
1.3 V	+++	73	47	0,66	0,7
1.4 V	+++	60	43	0,65	0,6
2.1 V	+	58	44	0,68	0,5
2.2 V	++	49	43	0,66	0,3
2.3 V	+++	46	42	0,65	0,3
3.1 V	++	85	48	0,70	0,9
3.2 V	+++	75	47	0,63	0,7
4.1 V	+++	66	45	0,57	0,7
4.2 V	++	84	47	0,70	0,9
4.3 V	+++	182	55	0,54	1,8
5.1 V	+++	74	49	0,51	0,7
5.2 V	++	87	50	0,55	0,8
6.1 V	++	83	49	0,63	0,9
6.2 V	+++	232	68	0,47	2,6
6.3 V	+++	117	52	0,66	1,3
7.1 V	++	78	48	0,63	0,7
7.2 V	++	84	50	0,61	0,8

Die Prüfergebnisse beweisen, daß die erfindungsgemäß mit Behenylketendimer geleimten Basispapiere nicht das für die Weiterverarbeitung des Papieres nachteilige "Stauben" des Alkylketendimers zeigen. Erfindungsgemäße Papiere haben ferner eine vergleichsweise höhere Gefügefestigkeit (Scott Bond) und ein generell höheres Niveau der Polyethylenhaftung auf dem Basispapier.

Darüber hinaus zeigte sich, daß bei Verwendung von Behenylketendimer als Leimmittel die Zusatzmenge an Leimmittel insgesamt gesenkt werden kann, ohne daß sich das Kanteneindringen verschlechtert. Dadurch lassen sich die physikalischen Eigenschaften des Basispapiers (Gefügefestigkeit Steifigkeit) noch weiter verbessern. Hinsichtlich der Polyethylenhaftung ergaben die Prüfungen immer gleichmäßige Haftungswerte mit Faserriß aus der Paperoberfläche und keine Abtrennung ohne Faserriß. Übertragung von Alkylketendimer auf die Harzoberfläche wurde in keinem Fall beobachtet.

Die erfindungsgemäß hergestellten Basispapiere werden zwecks Herstellung der wasserfesten

Trägerpapiere für fotografische Schichten vorzugsweise beidseitig mit Polyolefinharzschichten überzogen, wie es in US 34 11 908, US 38 33 380, US 41 69 188, GB 21 10 116 und vielen anderen Publikationen beschrieben ist. Die harzbeschichteten Papierträger werden dann, gegebenenfalls nach Vorbehandlung und Auftragung von weiteren Hilfsschichten, in bekannter Weise mit schwarz/weiß-oder farbfotografischen Schichten überzogen.

Ansprüche

- 10 1. Wasserfester Papierträger für fotografische Schichten, der ein Basispapier enthält, das unter Verwendung dimerer Alkylketene geleimt ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylketendimere mindestens zu 60 % aus Behenylketen mit C_{22} -Alkylresten zusammengesetzt sind.
2. Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier unter Verwendung von 0,1 bis 1 Gew.-% Alkylketendimeren hergestellt ist.
- 15 3. Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier unter Verwendung von 0,2 bis 0,7 Gew.-% Alkylketendimeren hergestellt ist.
4. Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier unter Verwendung von 0,1 bis 1,0 Gew.-% Alkylketendimeren hergestellt ist, die mindestens zu 80 % C_{22} -Alkylreste enthalten.
5. Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier zusätzlich ein kationisches Harz enthält.
- 20 6. Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier zusätzlich sowohl ein kationisches als auch mindestens ein anionisches Harz enthält.
7. Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier neben Alkylketendimeren weitere Leimmittel enthält.
- 25 8. Papierträger nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein weiteres Leimmittel ein epoxidiertes höheres Fettsäureamid ist.
9. Papierträger nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das epoxidierte höhere Fettsäureamid ein epoxidiertes Stearinsäureamid ist.
10. Papierträger nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das epoxidierte Fettsäureamid ein epoxidiertes Behensäureamid ist.
- 30 11. Papierträger nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein weiteres Leimmittel eine Seife einer höheren Fettsäure ist.
12. Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier neben Alkylketendimeren ein Aluminiumsalz enthält.
- 35 13. Papierträger nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier neben Alkylketendimeren und Aluminiumsalz mindestens ein weiteres Leimmittel enthält.
14. Papierträger nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier unter Verwendung von 0,1 - 1 Gew.-% Alkylketendimeren hergestellt ist und mindestens ein kationisches Harz enthält.
15. Papierträger nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Harz ein Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrinharz ist.
- 40 16. Papierträger nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Harz ein kationisches Polyacrylamid ist.
17. Papierträger nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein anionisches Harz ein anionisches Polyacrylamid oder eine anionische Stärke ist.
- 45 18. Papierträger nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier zusätzlich ein kationisches Harz enthält.
19. Papierträger nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier zusätzlich wenigstens ein kationisches Harz und wenigstens ein anionisches Harz enthält.

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 2134

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	DE-A-3 434 212 (SCHILL & SEILACHER) * Ansprüche 1,10,11; Seite 9, Zeilen 9-12 *	1	G 03 C 1/87 D 21 H 3/02
D,A	DE-A-3 306 768 (FUJI PHOTO FILM CO.) * Insgesamt *	1-3,5,15	
A	ABSTRACT BULLETIN, Band 56, Nr. 11, Mai 1986, Seiten 1457,1458, Zusammenfassung Nr. 13347, Appleton, Wisconsin, US; & JP-A-88 196/85 (KAO SOAP CO. LTD; NICHIDEN CHEMICAL CO.) 17-05-1985 * Zusammenfassung, die fünf letzten Zeilen *	1,2,5	
D,A	DE-A-3 328 463 (F. SCHOELLER, Jr.) * Insgesamt *	1-3,5-9,12-19	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			D 21 H G 03 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	02-02-1988	NESTBY K.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	