

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 312 638
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87115556.0

(51) Int. Cl. 4: **G03C 1/76** , **G03C 1/82** ,
G03C 1/87

(22) Anmeldetag: 23.10.87

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
26.04.89 Patentblatt 89/17

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE 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: **Säverin, Eckehard**
Gerhardt-Schoeller-Strasse 10
D-4500 Osnabrück(DE)
Erfinder: **Tyrakowski, Hans-Udo**
Am Höhenholz 20
D-4507 Hasbergen(DE)

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

(54) **Fotografisches Trägermaterial für lichtempfindliche Schichten in Form eines kunststoffbeschichteten Papiers oder einer Kunststoffolie mit einer beschreibbaren antistatischen Rückseitenbeschichtung.**

(57) Beschrieben wird ein fotografisches Trägermaterial für lichtempfindliche Schichten in Form eines kunststoffbeschichteten Papiers oder einer Kunststoffolie mit einer beschreibbaren antistatischen Rückseitenbeschichtung. Die Rückseitenbeschichtung setzt sich zusammen aus einem Terpolymer-Latex aus Styrol-Butadien-Methacrylat, einer harten Kieselsäure, sowie einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes einer organischen Polysäure. Dabei sind die Mengen dieser Stoffe so gewählt, daß sich optimale Ergebnisse hinsichtlich Bedruckbarkeit, Beschreibbarkeit mit Bleistiften, geringe Verschmutzung in alten Entwicklungsbädern, geringe Verfärbung im Entwickler, gute Klebehaftung und antistatische Eigenschaften ergeben.

EP 0 312 638 A1

Fotografisches Trägermaterial für lichtempfindliche Schichten in Form eines kunststoffbeschichteten Papiers oder einer Kunststoffolie mit einer beschreibbaren antistatischen Rückseitenbeschichtung

Die Erfindung betrifft ein fotografisches Trägermaterial für lichtempfindliche Schichten in Form eines kunststoffbeschichteten Papiers oder in Form einer Kunststoffolie mit einer beschreibbaren antistatischen Rückseitenbeschichtung.

5 Im Gegensatz zu den früheren barytbeschichteten fotografischen Papieren werden in neuerer Zeit als Träger für die lichtempfindlichen Schichten, insbesondere für die lichtempfindlichen Schichten für die Farbfotografie, Papiere verwendet, die auf ihren Oberflächen, d. h. Vorderseite und Rückseite, mit Polyolefinen beschichtet sind. Die Beschichtung erfolgt vorzugsweise unter Verwendung von Polyethylen, welches durch Schmelzextrusion über eine Breitschlitzdüse auf die Papieroberflächen aufextrudiert ist. Ein solcher
10 fotografischer Träger ist beispielsweise beschrieben in der DE-PS 23 44 367.

Bei den klassischen fotografischen Papieren besteht der Papiertträger normalerweise aus einem naßfesten geleimten Zellstoffpapier mit einer einseitig aufgetragenen sogenannten Barytschicht und der darüber befindlichen lichtempfindlichen Emulsion.

Nach der Belichtung werden die Papiere entwickelt, fixiert und gewässert und anschließend getrocknet.
15 Für diesen Vorgang ist ein großer Zeitaufwand erforderlich. Aus Gründen der Rationalisierung der Bildentwicklung ging man daher von den klassischen Fotopapieren ab und kam zur Einführung der wasserfesten Papiere, die auf beiden Seiten mit thermoplastischen Kunststoffschichten, insbesondere Polyolefinschichten, überzogen sind und so den Papierkern flächig gegen das Eindringen von Entwicklungs-, Fixier- und Wässerungsbädern schützen.

20 Die Polyolefine haben nun aber auch Eigenschaften, die für die Herstellung bzw. für die Behandlung solcher Papiere nachteilig sind. Abgesehen von den Haftungsproblemen zwischen der Polyolefinoberfläche und den lichtempfindlichen Emulsionen, die durch zusätzliche Maßnahmen und Mittel behebbar sind, muß diese Kunststoffbeschichtung bestimmte Eigenschaften im Laufe der Herstellung und der Entwicklung derartiger fotografischer Papiere erfüllen, bzw. es müssen Eigenschaften, die diese Kunststoffe von Haus
25 aus besitzen, unterdrückt oder völlig eliminiert werden.

So ist es z. B. notwendig, daß die zu entwickelnden fotografischen Materialien auf derartigen Trägern auf der Rückseite durch Beschreiben oder Bedrucken zu kennzeichnen sind, damit sie bestimmten Auftraggebern und Kunden zugeordnet werden können. Die aus einem thermoplastischen Kunststoff bestehende, den Papierkern abdichtende hydrophobe Beschichtung läßt sich aber so wie sie ist nicht
30 beschreiben oder kennzeichnen. Es sind spezielle Maßnahmen und Mittel erforderlich, damit die notwendige Bedruck- oder Beschreibbarkeit bei der maschinellen Verarbeitung des blattförmigen fotografischen Materials ermöglicht wird. Solche Vorschläge sind beispielsweise beschrieben in der europäischen Patentanmeldung 0 160 912.

Es ist ferner erforderlich, daß das beschichtete fotografische Material beim Durchgang durch die
35 verschiedenen Behandlungsbäder, wie Entwicklungs- und Fixierbäder, keine Schmutzteile auf seiner Oberfläche aufnimmt und festhält, die sich in diesen fotografischen Behandlungsbädern durch Oxidation und Kondensationsvorgänge im Laufe der Zeit bilden können.

Ferner ist es erforderlich zu verhindern, daß die Entwicklerlösung oder -bäder durch die Mittel, die Beschreibbarkeit, Bedruckbarkeit und dgl. wünschenswerte Eigenschaften bewirken, verunreinigt oder
40 verfärbt werden.

Eine andere Notwendigkeit bei der Herstellung eines derartigen fotografischen Trägermaterials ist eine Ausbildung der Beschichtung, die eine gute Haftung von Klebebändern sicherstellt. Die Klebebänder dienen u. a. zur Befestigung der in Form von aufgewickelten langen Streifen vorliegenden fotografischen Papiere aneinander, um einen glatten Durchlauf durch die Entwicklungsmaschine zu gewährleisten und schließlich
45 soll bei all dem möglichst noch die antistatische Aufladung einer solchen hydrophoben Beschichtung des fotografischen Trägermaterials verhindert werden, denn beim Abwickeln und beim Durchgang des kunststoffbeschichteten fotografischen Trägermaterials durch die Emulsionsgießmaschinen und beim Stapelabzug nach der Entwicklung findet eine elektrostatische Aufladung statt, die sich beim Erreichen eines bestimmten Wertes oder an entsprechenden Stellen an den Einrichtungen unter Blitzbildung entlädt, was
50 natürlich zur Unbrauchbarkeit der lichtempfindlichen Emulsion bzw. zur Zerstörung des zu entwickelnden latenten Bildes führen kann.

All diese Eigenschaften sind bekannt. Es war bisher schwierig, sie insgesamt zu verwirklichen, weil die zur Lösung angebotenen Maßnahmen und Mittel einander oft widersprechen. So ist es z. B. bekannt, aus der oben zitierten europäischen Patentanmeldung 0 160 912, ein solches mit Polyethylen beschichtetes

fotografisches Material auf seiner Rückseite mit einer antistatischen Schicht zu versehen, die aus einem Natrium-Magnesium-Silikat, einem Natriumpolystyrolsulfonat und bestimmten Bernsteinsäurehalbestern besteht. Diese Beschichtung soll die elektrostatische Aufladung verhindern und außerdem das Material gegen Schmutzaufnahme schützen.

- 5 Hydrophobe Komponenten haben den Nachteil einer hohen Schmutzaufnahme und geringer antistatischer Wirksamkeit aber starke elektrostatische Aufladbarkeit, während hydrophile Komponenten die Klebebandhaftung nachteilig beeinflussen, schlecht bedruckbar sind und in den Behandlungsbädern sich leicht ablösen oder aufquellen.

- 10 Andererseits zeigen polare Oberflächen gute Leitfähigkeit, also antistatische Eigenschaften, und eine geringe Schmutzaufnahme, aber mit zunehmender Polarität, also guten antistatischen Eigenschaften, wird wiederum die Abriebfestigkeit und die Klebebandhaftung durch die Einwirkung der Bäder nachteilig beeinflusst.

- Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, bei einem fotografischen Trägermaterial der eingangs beschriebenen Art eine Rückseitenbeschichtung bzw. einen Rückseitenstrich vorzuschlagen, der in optimaler Weise all den oben aufgeführten Forderungen nach Bedruckbarkeit mit den auf dem Markt befindlichen Druckbändern, einer Beschreibbarkeit mit Bleistift, möglichst geringer Schmutzaufnahme, einer Verhinderung der Verfärbung der Rückseite im Colorentwickler, einer guten Klebebandhaftung während des Entwicklungsprozesses entspricht sowie ausreichende antistatische Eigenschaften aufweist.

Erreicht wird das durch einen Rückseitenstrich folgender Zusammensetzung:

- 20 a) ein Terpolymer-Latex aus Styrol-Butadien-Methacrylat,
b) Kieselsäure (SiO_2) mit einer Teilchengröße von 3 bis 6 μm ,
c) ein aluminiummodifiziertes kolloidales Kieselsäuresol sowie
d) eine wäßrige Lösung eines Salzes einer organischen Polysäure sowie Wasser,
wobei die Mengen der Stoffe a) bis d) so getroffen sind, daß optimale Bedruckbarkeit mit Bändern, Beschreibbarkeit mit Bleistiften, geringste Verschmutzung in alten oxidierten Entwicklungsbädern, geringste Verfärbung im Colorentwickler, optimale Klebebandhaftung und antistatische Eigenschaften erhalten werden.

- Das Terpolymer aus Styrol-Butadien-Methacrylat in wäßriger Suspension mit einem Festkörpergehalt von vorzugsweise 30 bis 55 Gew.-% ist ein Latex, der speziell die Erfüllung optimaler Bedruckbarkeit, Klebebandhaftung und minimaler Verschmutzung (Tar Stain) des Rückseitenstriches des Basispapiers bewirkt. Er ist der wichtige Bestandteil in der Rezeptur, da er zwischen unpolaren Eigenschaften, was für optimale Ergebnisse bei Bedruckbarkeit und Klebebandhaftung wichtig ist, und polaren Eigenschaften, was für Tar Stain-Reduzierung wichtig ist, die Balance hält. Die Menge, die dem Rückseitenstrich zugemischt wird, ist so zu wählen, daß der Strich noch seine Festigkeit und Unangreifbarkeit bei der Behandlung in den Bädern behält und andererseits nur so groß ist, daß die Rezeptur nicht ihre Stabilität verliert. Diese Mengen liegen zwischen 10 und 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung.

Das Monomerverhältnis des Terpolymers aus Styrol-Butadien-Methacrylat liegt in den folgenden Bereichen:

- 50 - 70 Gew.-% Styrol
25 - 40 Gew.-% Butadien und
5 - 15 Gew.-% Methacrylat

wobei das Polymer frei von Carboxyl- und Hydroxylgruppen ist.

- Die Kieselsäure mit einer Teilchengröße von 3 bis 6 μm ist zuständig für die Beschreibbarkeit mit Blei. Auch hier kann die Menge sowohl nach verwendeter Bleistifthärte als auch in Abhängigkeit von den anderen Bestandteilen als auch von der Art des Kunststoffes der Rückseitenbeschichtung variieren. Sie liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 3,0 Gew.-% Festkörpergehalt, bezogen auf die Gesamtmischung.

Die Wirkung wird schon erreicht bei Mengen von 0,1 Gew.-%. Bei oberhalb 3,0 Gew.-% Festkörpergehalt wird der Verbund mit dem Bindemittel, was hier, wie bereits angedeutet, der Latex ist, geschwächt, so daß die Wirkung nicht mehr insgesamt befriedigend ist.

- 50 Das aluminiummodifizierte kolloidale Kieselsäuresol, ein Sol unter Verwendung von Wasser, enthält üblicherweise 30 Gew.-% Festkörper und ist bei Trocknung selbstbindend durch Kondensation der Hydroxylgruppen. Diese Verbindung fördert die Bedruckbarkeit des Rückseitenstriches und liefert einen Beitrag zur antistatischen Ausrüstung. Die eingesetzte Menge liegt zwischen 2 und 25 Gew.-%.

- Der Bestandteil d), nämlich die wäßrige Lösung des Alkalisalzes einer organischen Polysäure ist eine Substanz, die die eigentliche antistatische Wirkung hervorruft, vorzugsweise werden Alkalisalze organischer Polysulfonsäuren verwendet. In Verbindung mit der aluminiummodifizierten kolloidalen Kieselsäure wird sowohl eine gute bis sehr gute elektrische Oberflächenleitfähigkeit vor dem Bäderdurchgang als auch nach dem Bäderdurchgang erreicht.

Die Verhinderung der Verfärbung in den Bädern ist insbesondere durch den Latex erreicht und ist im erfindungsgemäßen Sinn angewandt gut bis sehr gut.

In der beigefügten Tabelle ist ein Vergleich mit verschiedenen anderen am Markt befindlichen Rückseitenbeschichtungen A - E dargestellt, wobei die erfindungsgemäße Beschichtung gemäß nachfolgender Rezeptur in der letzten vertikalen Spalte aufgetragen ist. Eine universell anwendbare Mischung kann sich wie folgt zusammensetzen:

Terpolymer-Latex aus Styrol-Butadien-

10

Methacrylat in entsalztem Wasser mit

15

20

25

30

35

40

45

50

55

einem Festkörpergehalt von 50 Gew.-%,
zwischen

10 - 30 Gew.-%

5

Kieselsäure, 10%ig in Wasser

0,5 - 15 Gew.-%

aluminiummodifiziertes Kieselsäure-
hydrosol, 30%ig

10

8 - 30 Gew.-%

Natriumpolystyrolsulfonsäure,
30%ige wäßrige Lösung

15

0,5 - 5 Gew.-%

und entsalztes Wasser in einer Menge, die
eine gute streichfähige Konsistenz ergibt.

20

Eine bevorzugte Mischung hat folgende Zusammensetzung:

25

Entsalztes Wasser

58,0 Gew.-%

Terpolymer-Latex aus Styrol-Butadien-
Methacrylat in wäßriger Form mit
50 Gew.-% Festkörpergehalt

30

20,0 Gew.-%

Kieselsäure, Teilchengröße 3 - 6 µm,
10%ig in Wasser

35

10,0 Gew.-%

aluminiummodifiziertes kolloidales
Kieselsäuresol in Wasser, 30%ig

40

10,0 Gew.-%

Natriumsalz einer Polystyrolsulfon-
säure MG 20 000, 30%ige wäßrige Lösung

45

2,0 Gew.-%

100,0 Gew.-%

50

55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Erfind.	E	D	C	B	A
Bedruckbarkeit Cherry Band	+	+	+	+	+
" Pelikan Band	+	0	-	+	+
" Kodak Band	++	-	-	++	++
Beschreibbarkeit Bleistift 3B	++	0	+	+	+
" Bleistift HB	+	-	-	-	-
" Bleistift 2H	0	-	-	-	-
Klebbandhaftung N/15 mm	+	-	-	+	+
Tar stain	+	+	+	-	-
elektr. Oberflächenleitfähigkeit Ω /cm (vor Bäderdurchgang	++	+	++	++	++
elektr. Oberflächenleitfähigkeit Ω /cm nach Bäderdurchgang	+	+	0	-	+
Verfärbung in den Bädern	+	+	-	+	+

++ sehr gut

+ gut

0 mittelmäßig

- schlecht

-- sehr schlecht

55

In Abb. 1 sind Streifen von fotografischen Basispapieren mit Rückseitenstrichen dargestellt, in der das erfindungsgemäße Produkt mit den in Tabelle 1 aufgeführten am Markt befindlichen rückseitenbeschichteten fotografischen Basispapieren verglichen ist. Es ist zu erkennen, daß das erfindungsgemäße Produkt sehr gute Eigenschaften zur Verhinderung des Verschmutzens (Tar Stain) der Rückseite besitzt.

Die erfindungsgemäße Mischung wird in einer solchen Menge auf das Papier aufgetragen, daß sich ein Schichtauftrag ergibt, der getrocknet 0,15 bis 1,3 g/m² beträgt, insbesondere aber zwischen 0,2 und 0,6 g/m² liegt.

Die Prüfung der Bedruckbarkeit und der Abriebfestigkeit bzw. Bäderfestigkeit wurde anhand von Mustern mit handelsüblichen Farbbändern durchgeführt. Zur Prüfung der Muster auf chemische und mechanische Beanspruchungen, wie sie während des Entwicklungsvorganges auftreten können, wurden diese 30 Sekunden lang in Entwickler getaucht, mit dem Finger gewischt und nach Spülung mit Wasser geprüft, ob Verwischungen oder Verfärbungen durch Auswaschen einer Farbkomponente aufgetreten sind. Die Abriebfestigkeit wurde durch stärkeres Reiben mit dem Finger festgestellt.

Die Prüfung der Klebebandhaftkraft wurde an Mustern mit einem handelsüblichen Klebeband, z.B. einem 3M-Klebeband 8422, durchgeführt. Das Klebeband wurde aufgedrückt und mit einem Gewicht von 3 kg belastet. Anschließend wurde das Muster in 1,5 cm breite Streifen geschnitten und das Klebeband eines jeden Musters in einen Bruchlasttester eingespannt, in welchem das Klebeband von der Unterlage in einem Winkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 20 cm/Min. abgezogen wird. Die zum Abziehen benötigte Kraft wird gemessen.

Zur Prüfung der Schmutzaufnahmefähigkeit (Tar Stain) wird eine handelsüblicher Colorentwickler ca. 2 cm hoch in eine offene Schale gefüllt und eine Woche an der Luft stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich auf der Oberfläche eine dunklere teerartige Schicht aus Oxidationsprodukten gebildet. Diese teerartige Oberfläche wird mit dem zu prüfenden Muster abgezogen, anschließend das Muster unter fließendem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Ausmaß der Schmutzaufnahme wird visuell durch die Verfärbung der Rückseite beurteilt.

Ansprüche

25

1. Fotografisches Trägermaterial für lichtempfindliche Schichten in Form eines kunststoffbeschichteten Papiers oder einer Kunststoffolie mit einer beschreibbaren antistatischen Rückseitenbeschichtung unter Verwendung von silikatischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß der Rückseitenstrich folgende Zusammensetzung hat:

30

a) Ein Terpolymer-Latex aus Styrol-Butadien-Methacrylat,
b) Kieselsäure (SiO₂) mit einer Teilchengröße von 3 bis 6 µm,
c) ein aluminiummodifiziertes kolloidales Kieselsäuresol sowie
d) eine wäßrige Lösung eines Salzes einer organischen Polysäure sowie Wasser,
wobei die Mengen der Stoffe a) bis d) so getroffen sind, daß optimale Bedruckbarkeit mit Bändern, Beschreibbarkeit mit Bleistiften, geringste Verschmutzung in alten oxidierten Entwicklungsbädern, geringste Verfärbung im Colorentwickler, optimale Klebebandhaftung und antistatische Eigenschaften erhalten werden.

35

2. Fotografisches Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rückseitenstrich die folgende Zusammensetzung hat:

40

45

50

Terpolymer-Latex aus Styrol-Butadien-Methacrylat in Wasser mit einem Festkörpergehalt zwischen 30 und 55 Gew.-%	10 - 30 Gew.-%
Kieselsäure (SiO ₂) in einer Teilchengröße von 3 bis 6 µm	0,1 - 3,0 Gew.-%
aluminiummodifiziertes Kieselsäurehydrosol	8 - 30 Gew.-%
Alkalipolystyrolsulfonat, 30%ige wäßrige Lösung	0,5 - 5 Gew.-%
Rest entsalztes Wasser in einer Menge, die eine gute streichfähige Konsistenz ergibt.	

3. Fotografisches Trägermaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Rückseitenstrich die folgende Zusammensetzung hat:

55

Entsalztes Wasser	67,0 Gew.-%
Terpolymer-Latex aus Styrol-Butadien-Methacrylat in wäßriger Form mit 50 % Festkörpergehalt	20,0 Gew.-%
Kieselsäure, Teilchengröße 3 bis 6 µm	1,0 Gew.-%
aluminiummodifiziertes kolloidales Kieselsäuresol, 30%ig in Wasser, mittlere Teilchengröße 10 bis 15 nm	10,0 Gew.-%
Natriumsalz einer Polystyrolsulfonsäure MG 20 000, 30%ige wäßrige Lösung	2,0 Gew.-%
	100,0 Gew.-%

4. Trägermaterial nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomerverhältnis im Terpolymer in den folgenden Bereichen liegt:

50 - 70 Gew.-% Styrol

25 - 40 Gew.-% Butadien und

5 - 15 Gew.-% Methacrylat

und das Polymer frei von Carboxyl- und Hydroxylgruppen ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 87 11 5556

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 9, Nr. 217 (P-385)[1940], 4. September 1985; & JP-A-60 76 744 (FUJI SHASHIN FILM K.K.) 01-05-1985; & US-A-4 705 746 (S. TAMAGAWA et al.); Spalte 3, Zeilen 26-52; Ansprüche ---	1-4	G 03 C 1/76 G 03 C 1/82 G 03 C 1/87
Y	US-A-3 769 020 (W. VERBURG) * Spalte 2, Zeilen 22-54; Ansprüche * -----	2-3	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			G 03 C 1 C 09 K 3 C 08 J 7 C 08 K 3
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 23-06-1988	Prüfer PHILOSOPH L. P.
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 : mündliche 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	