

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑴ Anmeldenummer: **88120390.5**

⑸ Int. Cl.<sup>4</sup>: **G03C 1/87 , D21D 3/00**

⑵ Anmeldetag: **07.12.88**

⑶ Priorität: **16.02.88 DE 3804776**

⑷ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**23.08.89 Patentblatt 89/34**

⑹ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE**

⑺ Anmelder: **Felix Schoeller jr. GmbH & Co KG**  
**Burg Gretesch**  
**D-4500 Osnabrück(DE)**

⑻ Erfinder: **Winiker, Robert, Dr. Dipl.-Chem.**  
**Am Plessen 23**  
**D-4507 Hasbergen(DE)**

⑿ Vertreter: **Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.**  
**Hubertusstrasse 2**  
**D-3000 Hannover 1(DE)**

⑽ **Basispapier für fotografische Schichtträger.**

⑿ Ein fotografischer Schichtträger aus mit Polyolefinharz beschichtetem Papier mit verbesserter Blattstruktur und verbesserten Festigkeitswerten enthält ein Basispapier, das außer einem hydrophobierenden Leimungsmittel und einem kationischen Naßverfestigungsmittel ein amphoterer Poly(meth)acrylamid enthält.

**EP 0 328 756 A1**

### Basispapier für fotografische Schichtträger

Die Erfindung betrifft ein Basispapier für wasserfest beschichtete Papierträger für fotografische Schichten sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Basispapiers für die Herstellung von Schichtträgern.

Es ist bekannt, beidseitig mit hydrophoben Harzschichten überzogenes Papier (Laminat) als Trägermaterial für naß zu entwickelnde fotografische Schichten zu verwenden. Ein solches Trägermaterial besteht in einer verbreiteten Ausführungsform aus einem Basispapier mit auf beiden Oberflächen aufgetragenen Polyolefinharzüberzügen, von denen der den fotografischen Schichten zunächst liegende Überzug üblicherweise wenigstens ein lichtreflektierendes Pigment enthält (beispielsweise Titandioxid).

Ein auf beiden Oberflächen mit wasserundurchlässigen Harzschichten versehenes Papier ist flächig gegen ein Eindringen von Wasser oder wässrigen fotografischen Verarbeitungslösungen geschützt, nicht aber an den offenen Kanten. Dort liegt der Papierkern des Laminates frei. Wässrige Verarbeitungslösungen können daher an den Kanten des Laminates in den Papierkern eindringen und lassen sich durch übliche Waschprozesse nicht rückstandsfrei entfernen.

Um dieses Eindringen von wässrigen Lösungen an den Kanten des Laminates zu verhindern bzw. zu verringern, ist das Basispapier üblicherweise hart geleimt. Als Leimmittel für fotografische Basispapiere sind sowohl reaktive Substanzen, beispielsweise dimerisiertes Alkylketen, als auch nicht reaktive Substanzen wie höhere Fettsäuren bekannt. Reaktive Leimmittel werden üblicherweise unter Mitverwendung eines kationischen Harzes ohne pH-Änderung (neutral) verarbeitet, während nicht reaktive Leimmittel zur Fixierung eines Zusatzes von Aluminiumionen bedürfen und sauer verarbeitet werden. In DOS 32 38 865 wurde darüber hinaus eine Kombination dieser beiden Leimungsverfahren beschrieben, um den Papierkern noch besser gegen ein Eindringen der verschiedenen Bestandteile fotografischer Prozeßlösungen zu schützen.

Die hydrophobierend wirkenden Leimungsmittel werden üblicherweise der Fasersuspension beige-mischt und durch Zugabe der Hilfsmittel auf der Oberfläche der Fasern abgelagert. Ein solches Hilfsmittel ist im Fall einer sauren Leimung beispielsweise ein Aluminiumsalz, im Fall der Neutralleimung beispielsweise ein kationisches Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz, das vorwiegend zusammen mit C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylketendimer zum Einsatz kommt (J. Appl. Photographic Engineering 7. (1981), S.67 - 72). Aber auch andere kationische Substanzen wie kationische Polyacrylamide, kationisierte Stärken oder Polyethylenimine eignen sich in bestimmten Fällen zur Verbesserung der Retention und zur Fixierung von reaktiven Leimungsmitteln im Papierblatt.

Da die Leimungsmittel an der Oberfläche der Zellstofffasern angelagert werden, ist natürlicherweise die Faser-Faser-Bindung in einem geleimten Papier schwächer als in einem nicht geleimten Papier. Deshalb werden in breitem Umfang wasserlösliche Harze verwandt, um die Papierfestigkeit zu verbessern. Solche Harze sind u. a. Polyvinylalkohol, anionisches Polyacrylamid, Guarharz und verschiedene Stärkederivate. DE-OS 32 10 621 beschreibt beispielsweise die Verwendung von anionischem Polyacrylamid zusammen mit kationischer Stärke. Gemäß DE-OS 32 16 840 wird anionisches Polyacrylamid zusammen mit kationischem Polyacrylamid verwendet, und in DE-OS 33 28 463 wird eine Kombination von kationischem Harz mit anionischen Polysaccharidderivaten beschrieben. Der Zusatz dieser verfestigenden Harze dient gleichzeitig dem Zweck, die Verfärbung der Kanten durch Entwickler zu verringern.

Nachteilig an einer harten Leimung des Basispapiers ist jedoch nicht nur der Festigkeitsverlust, wobei der Abfall der Gefügefestigkeit bei Laminaten besonders schädlich ist. Als nachteilig erweist sich vor allem auch, daß durch die Verwendung flockend wirkender Zusätze die Blattbildung (Formation) nachteilig beeinflußt wird. Dies ist darin begründet, daß durch den Zusatz von kationischen Substanzen nicht nur das Leimmittel an der Faser-oberfläche retendiert wird, sondern unvermeidbarerweise und trotz entgegenwirkender maschinentechnischer Maßnahmen verstärkt Faserstofflocken entstehen, weil die abstoßenden negativen Ladungen der Fasern durch die kationischen Substanzen weitgehend neutralisiert und Faser-Faser-Brückenbildungen erleichtert werden. Die Faserstofflocken haben in Abhängigkeit von den jeweils verwendeten Materialien und von maschinentechnischen Vorrichtungen unterschiedliche Größe und Verteilung im Papierblatt und bestimmen die Homogenität und die Oberflächengüte des Basispapiers. Die im Papierblatt einmal geschaffene Struktur kann auch durch starke Kalandrierung nicht mehr verändert werden.

Durch die in DE-OS 32 10 621, DE-OS 32 16 840, DE-OS 33 28 463 und schließlich DE-Patent 36 06 806 beschriebene kombinierte Verwendung von kationischen und anionischen wasserlöslichen Harzen wurde nun zwar eine Verringerung des Bädereindringens an den Schnittkanten erreicht, das Problem der Formation, die Oberflächengüte und die Gefügefestigkeit fanden jedoch wenig Beachtung. Diese beiden Punkte wurden lediglich in DE-Patent 36 06 806 in Verbindung mit einer sauren Leimung berücksichtigt.

In neutral geleimten Papieren bewirkt die kombinierte Verwendung von anionischen und kationischen Harzen regelmäßig eine Verschlechterung der Formation. Außerdem geht sehr häufig die Gefügefestigkeit

des Papierblattes zurück, weil bei unsauberer Prozeßführung isolierte Flocken aus anionischem und kationischem Harz entstehen, die ohne verfestigenden Effekt im Papiervlies eingelagert sind.

Zur Umgehung dieser Flockungsprobleme wurde versucht, der Zellstoffsuspension nichtionische Polymere, z. B. Stärke, Polyvinylalkohol oder Guar, zuzusetzen. Dies führte zwar zu einer gewissen Verbesserung der Blattbildung und der Oberflächengüte; die Retention dieser Stoffe war jedoch deutlich schlechter, die Produktionsgeschwindigkeit mußte zurückgenommen werden, und bei Einwirkung der fotografischen Prozeßlösungen erwies sich die innere Festigkeit als erkennbar verringert. Die Kanten des beschichteten Schichtträgers spalteten unter Einwirkung der fotografischen Prozeßlösungen auf.

Nur bei sauer geleimten Papieren kann bislang gemäß DE-PS 36 06 806 mit einiger Sicherheit eine gute Blattformation und eine ausreichende Oberflächengüte erhalten werden. Eine saure Leimung ist jedoch in vielen Fällen nicht wünschenswert, weil dadurch die Empfindlichkeit fotografischer Schichten erniedrigt werden kann.

Aber selbst Papiere gemäß DE-PS 36 06 806 sind noch verbesserungsbedürftig. Nachteilig ist, daß bei Verwendung zweier unterschiedlich geladener Polyacrylamide zwangsläufig zwei Lösestationen und zwei Dosierstationen benötigt werden. Nachteilig ist auch, daß die Dosierung der beiden Komponenten nicht präzise aufeinander abgestimmt werden kann, weil einerseits der elektrochemische Charakter der beiden Polyacrylamidtypen in Lösung nicht stabil ist und andererseits das elektrochemische Verhalten der Fasern ständigen Schwankungen unterliegt. Daraus resultiert, daß die innere Festigkeit (Gefügefestigkeit) und die Blattstruktur Schwankungen unterliegen, die bislang weder zuverlässig erklärbar, noch kontrollierbar sind.

Nachteilig am dargelegten Stand der Technik ist schließlich, daß keines der bislang beschriebenen Verfahren sowohl für "neutral" geleimte Papiere mit reaktiven Leimungsmitteln, als auch für "sauer" geleimte Papiere mit nicht reaktiven Leimungsmitteln geeignet ist. Bei einem Versuch der Übertragung z. B. der DE-PS 36 06 806 auf neutral geleimtes Papier treten vielmehr alle Schwächen der DE-OS 32 16 840 wieder zutage, und die beschriebenen nicht erklärbaren Schwankungen bei Gefügefestigkeit, Blattstruktur und Kanteneindringen werden ergänzt durch schlechte Formation und Oberflächengüte.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Basispapier für fotografische Schichtträger zur Verfügung zu stellen, das die beschriebenen Nachteile nicht hat, und insbesondere hinsichtlich Formation, Oberflächengüte und innerer Festigkeit (Gefügefestigkeit) verbessert ist, ohne daß Kanteneindringen und andere wichtige Eigenschaften beeinträchtigt sind.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines Basispapiers für fotografische Schichtträger vorzuschlagen, nach dem die genannten Werte sowohl bei Anwendung der sog. sauren Leimung als auch der sog. Neutralleimung verbessert sind, und unerwünschte Schwankungen dieser Eigenschaften und des Kanteneindringens vermieden werden. Dabei gelten als unerwünschte Schwankungen auf den Mittelwert bezogene Schwankungen der Oberflächenzahl und das Kanteneindringen von mehr als  $\pm 5\%$  sowie der inneren Festigkeit von mehr als  $\pm 6\%$ .

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß für die Laminatherstellung ein Basispapier verwendet wird, das neben den hydrophobierend wirkenden Leimungsmitteln wenigstens ein kationisches Harz und wenigstens ein amphoter Polyacrylamid enthält.

Die Erfindung betrifft somit ein Basispapier für harzbeschichtete fotografische Schichtträger sowie ein Verfahren zur Herstellung eines Basispapiers, das wenigstens ein hydrophobierend wirkendes Leimungsmittel, wenigstens ein kationisches Harz und wenigstens ein amphoter Polyacrylamid enthält.

Hydrophobierend wirkende Leimungsmittel im Sinne der Erfindung sind sowohl reaktive Leimungsmittel wie dimerisierte Alkylketene, epoxidierte Fettsäureamide oder Fettsäureanhydride als auch nichtreaktive Leimungsmittel wie höhere Fettsäuren (z.B. Stearinsäure) und Salze höherer Fettsäuren. Bei Verwendung eines nichtreaktiven Leimungsmittels werden dem Papierstoff außerdem mehrwertige Metallionen in Form eines Salzes wie Aluminiumsulfat oder Natriumaluminat zugesetzt, und der pH-Wert wird auf einen üblichen Wert zwischen  $\text{pH} = 4$  und  $\text{pH} = 6$  eingestellt. Im Einzelfall können mehrwertige Metallionen auch zusammen mit reaktiven Leimungsmitteln eingesetzt werden.

Ein besonders bevorzugtes dimerisiertes Alkylketen besteht zu wenigstens 50 % aus Behenylketen oder einem anderen Alkylketen mit mehr als 18 C-Atomen im Alkylrest. Der Kohlenwasserstoffrest des Ketens kann aber auch Ringstrukturen oder  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen enthalten.

In weiteren Ausgestaltungsformen der Erfindung sind zwei oder mehr hydrophobierende Leimungsmittel im Papier enthalten. Dabei können reaktive mit nichtreaktiven Leimungsmitteln kombiniert werden. Eine bevorzugte Kombination ist beispielsweise eine Kombination aus Alkylketendimer und Fettsäure, aber auch eine Kombination aus epoxidiertem Fettsäureamid und Fettsäure ist im Rahmen der Erfindung möglich.

Ein kationisches Harz ist jedes in der Papierherstellung als Naßfestmittel gebräuchliche Harz mit kationischen Gruppen. Solche Harze dienen üblicherweise zur Naßverfestigung und zur Retendierung von reaktiven Leimungsmitteln. Sie werden gemäß der Erfindung jedoch sowohl in Kombination mit reaktiven als

auch mit nichtreaktiven Leimungsmitteln eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das kationische Harz ein mit Epichlorhydrin modifiziertes Polyamin- oder Polyamidaminharz. Andere geeignete Harze sind Harnstoff/Formaldehydharze, Melamin/Formaldehydharze, Polyethylenimine und Polyethyleniminderivate.

5 Die für den Erfindungserfolg maßgebliche dritte Komponente, das amphotere Polyacrylamid, ist ein Polyacrylamid, das sowohl anionische Gruppen als auch kationische Gruppen im Makromolekül enthält. Bei den anionischen Gruppen handelt es sich um Carboxyl- bzw. Alkalicarboxylat-Gruppen. Die kationischen Gruppen können beliebige kationische Gruppen sein. Bevorzugte kationische Gruppen sind jedoch quaternierte oder protonierte Alkylaminoalkylen(meth)acrylat- oder Alkylaminoalkylen(meth)acrylamid-Gruppen, wobei eine Quaternierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat oder Methylchlorid erfolgt und Salze der protonierten Form vorzugsweise schwefelsaure oder salzsaure Salze sind.

Die Einführung der kationischen Gruppierungen in ein Poly(meth)acrylamid geschieht in der Regel auf dem Wege einer Copolymerisation in Gegenwart entsprechender kationischer Monomere, beispielsweise Dialkylaminoalkylen(meth)acrylat oder Dialkylaminoalkylen(meth)acrylamid in Form saurer Salze oder in quaternierter Form. Ein geeignetes kationisches Comonomer ist auch Dimethyldiallylammoniumchlorid. Kationische Gruppen können aber auch durch Umsetzung von Polyacrylamid nach Mannich oder Hoffmann oder durch Transaminierung mit Polyamin gebildet werden.

In ähnlicher Weise sind auch die anionischen Gruppen im amphoteren Polyacrylamid entweder das Ergebnis einer Copolymerisation in Gegenwart von z. B. (Meth)acrylsäure bzw. deren Salzen oder das Ergebnis einer Hydrolyse von Acrylamidgruppen oder copolymerisierten (Meth)acrylsäureestern.

Das Molekulargewicht des amphoteren Polyacrylamids liegt im Bereich von 100.000 bis 2.000.000, vorzugsweise zwischen 500.000 und 1.500.000.

Das Polyacrylamid (PAA) ist ein modifiziertes Polyacrylamid oder Polymethacrylamid, in dem das molare Verhältnis der Amidkomponente zur Summe der anionischen und kationischen Gruppen vorzugsweise im Bereich von 60 : 40 bis 95 : 5 liegt. Das Verhältnis der Zahl der kationischen Gruppen zur Zahl der anionischen Gruppen liegt zwischen 10 : 1 und 1 : 2. Das zum Einsatz kommende Poly(meth)acrylamid kann bis zu 10 Mol% eines vierten Comonomers (z. B. Acrylsäureester, Vinylester o. a.) enthalten. Die gemäß der Erfindung zum Einsatz kommende Menge beträgt 0,3 - 3 Gew.-% bezogen auf den Faserstoff.

Überraschenderweise ergab sich, daß bei dem erfindungsgemäßen Zusatz der amphoteren Polyacrylamide zur Zellstoffsuspension die durch das kationische Harz verursachte Flockung deutlich vermindert ist oder gar ganz ausbleibt. Dieser Effekt zeigt sich sogar dann noch, wenn zusätzlich kleinere Mengen anionischer Verfestigungsmittel in die Papiermasse gegeben werden.

Entgegen der Befürchtung verstärkt sich bei erfindungsgemäßer Arbeitsweise auch nicht das Kanten-eindringen der fotografischen Prozeßlösungen, und das bei nichtionischen Zusatzstoffen beobachtete Aufspalten der Kanten in fotografischen Prozeßlösungen trat nicht auf.

Wider Erwarten ist die Entwässerungsgeschwindigkeit nicht verschlechtert, und die entscheidenden Festigkeitswerte sind überraschenderweise besser als bei Verwendung von Kombinationen aus anionischen und kationischen Polyacrylamiden. Von besonderem Vorteil ist schließlich, daß die beschriebenen guten Ergebnisse mit kleinen Unterschieden sowohl bei neutral geleimten als auch bei sauer geleimten Papieren erhalten werden.

Erfindungsgemäß geleimte und verfestigte Papiere können alle sonst noch üblichen Papier-Zusatzstoffe wie Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, optische Aufheller, Antioxidantien oder Anteile synthetischen Fasermaterials enthalten, ohne daß die erfindungsgemäßen Vorteile verloren gehen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können die verschiedenen Komponenten in unterschiedlicher Reihenfolge und an verschiedenen dem Papierhersteller bekannten Stellen der Zellstoffsuspension zugefügt werden. Üblicherweise werden Fettsäure, Fettsäureanhydride und Aluminiumverbindungen unmittelbar nach der Mahlung der Zellstoffasern zugesetzt, während reaktive Leimmittel der Zellstoffsuspension relativ kurz vor der Zuführung zur Papiermaschine zudosiert werden.

Das amphotere Polyacrylamid kann im Ablauf der Papierherstellung sowohl dem sog. Dickstoff als auch dem sog. Dünnstoff zugesetzt werden. Dabei kann die Reihenfolge der Zugabe der drei im Rahmen der Erfindung wichtigen Komponenten unterschiedlich sein. Jede Reihenfolge ist im Prinzip möglich. Im Hinblick auf die Erzielung optimaler Ergebnisse wird bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung das amphotere Polyacrylamid in der Reihenfolge vor dem kationischen Harz in die Faserstoffsuspension gemischt. Ansonsten gelten die dem Fachmann bekannten papiermacherischen Regeln.

Der erfinderische Gedanke wird an Hand der nachfolgenden Beispiele erläutert.

#### Beispiel 1

Eine Mischung aus 90 Gew.-% Laubholz-Sulfatzellstoff und 10 Gew.-% Nadelholz-Sulfatzellstoff wurde bei einer Stoffdichte von 4 % bis zu einem Mahlgrad von 35 °SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann Leimungsmittel, amphoterer Polyacrylamid (PAA), kationisches Harz und Hilfsstoffe entsprechend Tabelle 1 zugesetzt und aus den auf etwa 1,2 Gew.-% verdünnten Suspensionen in bekannter Weise ca. 175 g/m<sup>2</sup> schwere Basispapiere gefertigt. Die Papiere wurden in gleichfalls bekannter Weise mit einer Lösung oberflächengeleimt, die 52 g/l oxidierte Stärke, 20 g/l NaCl und 1 g/l Weißtöner enthielt, und in-line geglättet.

Tabelle 1

10

15

20

25

| Zutaten und Mengen* gemäß Beispiel 1  |              |     |     |     |     |
|---------------------------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|
|                                       | Probe        |     |     |     |     |
|                                       | 1.1          | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 |
| Stearinsäure                          | 1,0          | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Al-Sulfat                             | 1,0          | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| amph. PAA Ia                          | 1,0          | -   | -   | -   | -   |
| amph. PAA Ib                          | -            | 1,0 | -   | -   | -   |
| amph. PAA Ic                          | -            | -   | 1,0 | -   | -   |
| amph. PAA Id                          | -            | -   | -   | 1,0 | -   |
| amph. PAA IId                         | -            | -   | -   | -   | 1,0 |
| Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz | 0,5          | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | bis pH = 4,5 |     |     |     |     |

\* Alle Mengenangaben in dieser wie in den folgenden Tabellen sind Gew.-% bezogen auf den Faserstoff.

30

#### Vergleichsbeispiel 1

35

Entsprechend Beispiel 1 wurden als Vergleiche die Proben 1.6 bis 1.8 ohne amphoterer PAA gefertigt mit den Abweichungen

|     |   |                         |
|-----|---|-------------------------|
| 1.6 | - | kein Polyacrylamid      |
| 1.7 | - | mit 1% kationischem PAA |
| 1.8 | - | mit 1% anionischem PAA. |

40

#### Beispiel 2

45

Analog Beispiel 1 wurden ca. 175 g/m<sup>2</sup> schwere Basispapiere mit den in Tabelle 2 aufgeführten Zutaten hergestellt.

50

55

Tabelle 2

| 5  | Zutaten und Mengen gemäß Beispiel 2       |              |     |     |     |     |     |
|----|-------------------------------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|    |                                           | Probe        |     |     |     |     |     |
|    |                                           | 2.1          | 2.2 | 2.3 | 2.4 | 2.5 | 2.6 |
|    | Na-Stearat                                | 0,5          | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
|    | Na-Aluminat                               | 0,5          | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 10 | amph. PAA IIa                             | 1,0          | -   | -   | -   | -   | -   |
|    | amph. PAA IIb                             | -            | 1,0 | -   | -   | -   | -   |
|    | amph. PAA IIc                             | -            | -   | 1,0 | -   | -   | -   |
|    | amph. PAA IId                             | -            | -   | -   | 1,0 | -   | -   |
|    | amph. PAA IV                              | -            | -   | -   | -   | 1,0 | -   |
| 15 | anionisches PAA (10 Mol-% anion. Gruppen) | -            | -   | -   | -   | -   | 0,5 |
|    | Alkylketendimer                           | 0,4          | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
|    | Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz     | 0,5          | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| 20 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>            | bis pH = 5,5 |     |     |     |     |     |

Vergleichsbeispiel 2

25 Entsprechend Beispiel 2 wurden die Proben 2.7 und 2.9 ohne amphoterer PAA gefertigt.

|     |   |                           |
|-----|---|---------------------------|
| 2.7 | - | mit 1 % kationischem PAA  |
| 2.8 | - | mit 0,5 % anionischem PAA |

Beispiel 3

35 Analog Beispiel 1 wurden ca. 175 g/m<sup>2</sup> schwere Basispapiere mit den in Tabelle 3 angegebenen Zutaten hergestellt.

Tabelle 3

| 40 | Zutaten und Mengen gemäß Beispiel 3   |       |     |     |     |     |     |     |
|----|---------------------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|    |                                       | Probe |     |     |     |     |     |     |
|    |                                       | 3.1   | 3.2 | 3.3 | 3.4 | 3.5 | 3.6 | 3.7 |
| 45 | anion. Stärke                         | 1,0   | 1,0 | 1,0 | 1,0 | -   | -   | -   |
|    | kation. Stärke                        | -     | -   | -   | -   | 0,5 | -   | -   |
|    | amph. PAA IIIa                        | 1,0   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
|    | amph. PAA IIIb                        | -     | 1,0 | -   | -   | -   | -   | -   |
|    | amph. PAA IIIc                        | -     | -   | 1,0 | -   | -   | 0,5 | 2,5 |
| 50 | amph. PAA IIId                        | -     | -   | -   | 1,0 | -   | -   | -   |
|    | amph. PAA IId                         | -     | -   | -   | -   | 1,0 | -   | -   |
|    | kation. PAA                           | -     | -   | -   | -   | -   | 0,5 | -   |
|    | Alkylketendimer                       | 0,6   | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
|    | Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz | 1,0   | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,5 |
| 55 | Epoxidiertes Fettsäureamid            | 0,1   | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | -   | -   |

Vergleichsbeispiel 3

Entsprechend Beispiel 3.1 wurden die Proben 3.8 und 3.9 sowie entsprechend 3.6 die Proben 3.10 und 3.11 ohne amphoterer Polyacrylamid gefertigt.

|      |   |                            |
|------|---|----------------------------|
| 3.8  | - | kein Polyacrylamid         |
| 3.9  | - | mit 1% kationischem PAA    |
| 3.10 | - | mit 0,5 % kationischem PAA |
| 3.11 | - | kein Polyacrylamid         |

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden ca. 175 g/m<sup>2</sup> schwere Basispapiere mit den in Tabelle 4 angegebenen Zutaten hergestellt.

Tabelle 4

| Zutaten und Mengen gemäß Beispiel 4   |              |     |     |     |     |     |
|---------------------------------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                       | Probe        |     |     |     |     |     |
|                                       | 4.1          | 4.2 | 4.3 | 4.4 | 4.5 | 4.6 |
| Natriumstearat                        | 0,5          | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | -   |
| Al-Chlorid                            | 0,5          | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | -   |
| amph. PAA IIIc                        | 1,5          | 2,0 | 2,5 | -   | -   | 2,5 |
| amph. PAA IId                         | -            | -   | -   | 2,0 | -   | -   |
| amph. PAA IV                          | -            | -   | -   | -   | 2,0 | -   |
| Alkylketendimer                       | 0,5          | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz | 0,5          | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | bis pH = 5,5 |     |     |     |     | -   |

Vergleichsbeispiel 4

Entsprechend Beispiel 4 wurden die Proben 4.7 bis 4.9 ohne amphoterer Polyacrylamid gefertigt.

|     |   |                            |
|-----|---|----------------------------|
| 4.7 | - | ohne Polyacrylamid         |
| 4.8 | - | mit 0,5 % anionischem PAA  |
| 4.9 | - | mit 0,5 % kationischem PAA |

Vergleichsbeispiel 5

Analog Beispiel 1 wurden zwei Papierproben unter Anwendung der technischen Lehre aus DOS 32 16 841 mit nachstehenden Zutaten gefertigt.

|                                       | Probe |     |
|---------------------------------------|-------|-----|
|                                       | 5.1   | 5.2 |
| kation. PAA                           | 1,0   | 2,5 |
| Alkylketendimer                       | 0,6   | 0,6 |
| Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz | 0,5   | 0,5 |

#### Vergleichsbeispiel 6

Analog Beispiel 1 wurden Papierproben unter Anwendung der technischen Lehre aus DOS 32 16 840 mit nachstehenden Zutaten gefertigt.

|                                       | Probe |     |
|---------------------------------------|-------|-----|
|                                       | 6.1   | 6.2 |
| kation. PAA                           | 0,5   | 0,7 |
| anion. PAA                            | 0,5   | 0,3 |
| Alkylketendimer                       | 0,6   | 1,0 |
| Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz | 0,5   | 0,5 |

#### Vergleichsbeispiel 7

Analog Beispiel 1 wurden Papierproben unter Anwendung der technischen Lehre aus DE-OS 32 10 621 mit nachstehenden Zutaten gefertigt.

|                                       | Probe |     |
|---------------------------------------|-------|-----|
|                                       | 7.1   | 7.2 |
| kation. Stärke                        | 2,5   | 2,5 |
| anion. PAA                            | 0,3   | 0,3 |
| Alkylketendimer                       | 0,5   | 0,5 |
| epoxidiertes Fettsäureamid            | 0,3   | -   |
| Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz | -     | 0,5 |

Das in den Beispielen aufgeführte Alkylketendimer ist ein Handelsprodukt, das aus einem marktüblichen Gemisch aus Stearinsäure und Palmitinsäure synthetisiert ist, also vorwiegend C<sub>16</sub>-Alkylreste trägt. In weiteren Versuchen wurde festgestellt, daß die Ergebnisse prinzipiell ähnlich sind, wenn andere Ketendimere zum Einsatz kommen. Besonders gute Ergebnisse hinsichtlich Kanteneindringens und Gefügesteigkeit wurden erhalten, wenn gemäß DE 36 36 79 ein Ketendimer verwendet wird, das weniger als 40 % Kohlenwasserstoffreste mit weniger als 20 C-Atomen enthält. Ein bevorzugtes derartiges Ketendimer ist beispielsweise ein Behenylketendimer.

In weiteren Versuchen wurde festgestellt, daß der erfindungsgemäße Effekt nicht auf das den Beispielen zugrundegelegte Flächengewicht des Basispapiers und die angegebenen Zellstofftypen begrenzt ist. Der Effekt eines Zusatzes von amphoterem PAA ist unabhängig vom Flächengewicht, von der Faserart und von eventuellen weiteren üblichen Zusätzen, beispielsweise Füllstoffen.

Die in den Beispielen verwendeten amphoteren Poly(meth)acrylamide sind wie folgt zusammengesetzt: PAA I ist ein copolymeres Polyacrylamid mit 15 Mol% Dimethylaminoethylacrylat, mit Dimethylsulfat

quaterniert, das gemäß nachstehender Aufschlüsselung unterschiedliche Anteile an Acrylsäure und Natriumacrylat enthält:

5

|        |   |         |
|--------|---|---------|
| PAA Ia | : | 2 Mol%  |
| PAA Ib | : | 4 Mol%  |
| PAA Ic | : | 7 Mol%  |
| PAA Id | : | 10 Mol% |

10 PAA II ist ein copolymeres Polyacrylamid mit 7 Mol% Dimethylaminomethylmethacrylat in Form des schwefelsauren Salzes, das gemäß nachstehender Aufschlüsselung unterschiedliche Anteile an Acrylsäure und Natriumacrylat enthält:

15

|         |   |         |
|---------|---|---------|
| PAA IIa | : | 2 Mol%  |
| PAA IIb | : | 4 Mol%  |
| PAA IIc | : | 7 Mol%  |
| PAA IId | : | 10 Mol% |

20 PAA III ist ein copolymeres Polyacrylamid mit 10 Mol% Dimethylaminopropylacrylamid, mit Methylchlorid quaterniert, das gemäß nachstehender Aufschlüsselung unterschiedliche Anteile an Acrylsäure und Natriumacrylat enthält:

25

|          |   |         |
|----------|---|---------|
| PAA IIIa | : | 2 Mol%  |
| PAA IIIb | : | 4 Mol%  |
| PAA IIIc | : | 7 Mol%  |
| PAA IIId | : | 10 Mol% |

30 PAA IV ist copolymeres Polymethacrylamid mit 10 Mol% Diethylaminoethylacrylat in Form des salzsauren Salzes und mit 10 Mol% Methacrylsäure.

Von den entsprechend den Beispielen und Vergleichsbeispielen gefertigten Papierproben wurde jeweils ein Teil unbeschichtet belassen und geprüft, ein anderer Teil wurde beidseitig in bekannter Weise mit Polyethylen beschichtet und in dieser Form einer Prüfung unterzogen. Im Rahmen der Erfindung wurden die nachstehend aufgeführten Prüfverfahren zur Bewertung herangezogen.

#### Oberflächenzahl (OZ)

40 Die Prüfung erfolgte an unbeschichteten Papierproben nach der in DE-OS 34 26 782 beschriebenen Prüfmethode. Die Oberflächenzahl kann nach vorliegenden Feststellungen als Formationsäquivalent gelten. Die Zahlenangaben in den nachfolgenden Tabellen sind jeweils Mittelwerte aus 5 Einzelmessungen.

#### 45 Gefügefestigkeit

Die Gefügefestigkeit (innere Festigkeit) wurde nach TAPPI RC 308 mit einem Scott Bond Spaltfestigkeitsprüfer (Internal Bond Impact Tester Model B) bestimmt. Die Zahlenangaben in den nachfolgenden Tabellen sind jeweils Mittelwerte aus 5 Einzelmessungen.

50

#### Kanteneindringen von Entwickler (KE)

55 Die mit Polyethylen beschichteten Papierproben wurden beschnitten und in der erforderlichen Mustergröße für 14 Minuten in ein handelsübliches Color-Entwicklerbad ( $T = 30^{\circ}\text{C}$ ) getaucht. Nach Zwischenwässerung, Behandlung mit handelsüblicher Fixierlösung und Endwässerung wurden die Muster getrocknet und mit einer Meßlupe die Eindringtiefe (in mm) der Entwicklerlösung an der Schnittkante gemessen. Die Zone des Entwicklereindringens ist als mehr oder weniger bräunlich verfärbter Randstreifen im Durchlicht

zu erkennen. Die Zahlenangaben in den nachfolgenden Tabellen sind jeweils Mittelwerte aus 6 Einzelmessungen.

Routinemäßig wurden ferner Steifigkeit, Reißfestigkeit, Haftung der Polyethylenschichten und fotochemische Eigenschaften geprüft. Die Ergebnisse bewegen sich jedoch im bekannten Rahmen und wurden für die Bewertung der Erfindung nicht herangezogen.

Die Ergebnisse der beschriebenen Prüfungen sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt. Tabelle 5 beinhaltet die an erfindungsgemäß hergestellten Papieren der Beispiele 1 bis 4, Tabelle 6 die an den Vergleichsbeispielen 1 bis 7 erhaltenen Prüfergebnisse.

Die in den Tabellen enthaltenen Prüfdaten sind wie angegeben jeweils Mittelwerte aus 5 bzw. 6 Einzelmessungen. Im Falle der erfindungsgemäßen Beispiele wurden in keinem Fall Schwankungen beobachtet, die bezogen auf den Mittelwert  $\pm 5\%$  erreichten oder gar überschritten. Selbst bei Messungen an verschiedenen Rollen der erfindungsgemäßen Beispiele waren die Prüfwerte überraschend konstant. Bei den Vergleichsbeispielen lagen die Schwankungen teilweise bei  $\pm 10\%$ , in keinem Fall jedoch unter  $\pm 5\%$ .

Entscheidend für die Bewertung der Erfindung ist jedoch die hohe Oberflächengüte in Verbindung mit einer hohen Gefügefestigkeit. Die Oberflächengüte kommt in der niedrigen Oberflächenzahl zum Ausdruck, die selbst bei einer von Natur schlechten Mischung wie Beispiel 3 noch ein gutes Niveau erreicht. Die gute Gefügefestigkeit entspricht den hohen "Scott-Bond-Werten" der Tabelle 5. Es sind jeweils vergleichbare Systeme aus Tabelle 6 gegenüberzustellen.

Tabelle 5

| an den Beispielen 1 bis 4 erhaltene Prüfergebnisse |                       |                                    |                             |
|----------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Probe                                              | Oberflächenzahl<br>OZ | Scott-Bond Sc.<br>B. (fl.lb/sq.in) | Kanteneindringen<br>KE (mm) |
| 1.1                                                | 112                   | 148                                | 0.61                        |
| 1.2                                                | 101                   | 156                                | 0.57                        |
| 1.3                                                | 90                    | 165                                | 0.50                        |
| 1.4                                                | 97                    | 161                                | 0.52                        |
| 1.5                                                | 102                   | 158                                | 0.55                        |
| 2.1                                                | 118                   | 160                                | 0.53                        |
| 2.2                                                | 102                   | 175                                | 0.51                        |
| 2.3                                                | 96                    | 180                                | 0.45                        |
| 2.4                                                | 97                    | 174                                | 0.50                        |
| 2.5                                                | 95                    | 175                                | 0.49                        |
| 2.6                                                | 100                   | 169                                | 0.54                        |
| 3.1                                                | 160                   | 219                                | 0.54                        |
| 3.2                                                | 143                   | 227                                | 0.51                        |
| 3.3                                                | 130                   | 240                                | 0.48                        |
| 3.4                                                | 139                   | 235                                | 0.49                        |
| 3.5                                                | 141                   | 229                                | 0.52                        |
| 3.6                                                | 151                   | 231                                | 0.53                        |
| 3.7                                                | 136                   | 240                                | 0.51                        |
| 4.1                                                | 101                   | 195                                | 0.43                        |
| 4.2                                                | 113                   | 216                                | 0.42                        |
| 4.3                                                | 117                   | 224                                | 0.40                        |
| 4.4                                                | 115                   | 220                                | 0.45                        |
| 4.5                                                | 115                   | 225                                | 0.47                        |
| 4.6                                                | 156                   | 261                                | 0.48                        |

Tabelle 6

| an den Vergleichsbeispielen 1 bis 7 erhaltene Prüfergebnisse |                          |                                    |                              |
|--------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------|------------------------------|
| Probe                                                        | Oberflächenzahl<br>OZ    | Scott-Bond Sc.<br>B. (fl.lb/sq.in) | Kanteneindringen<br>KE (mm)  |
| 1.6<br>1.7<br>1.8                                            | 188                      | 149                                | 0.72                         |
| 2.7<br>2.8                                                   | 141<br>147               | 155<br>145                         | 0.57<br>0.60                 |
| 3.8<br>3.9<br>3.10<br>3.11                                   | 140<br>179<br>181<br>132 | 168<br>210<br>186<br>142           | 0.59<br>0.55<br>0.60<br>0.62 |
| 4.7<br>4.8<br>4.9                                            | 145<br>167<br>185        | 160<br>175<br>201                  | 0.53<br>0.50<br>0.45         |
| 5.1<br>5.2                                                   | 170<br>240               | 199<br>250                         | 0.55<br>0.52                 |
| 6.1<br>6.2                                                   | 191<br>183               | 210<br>195                         | 0.50<br>0.47                 |
| 7.1<br>7.2                                                   | 260<br>279               | 175<br>218                         | 0.80<br>0.50                 |

### Ansprüche

1. Basispapier für fotografische Schichtträger, dadurch gekennzeichnet, daß das Papierblatt wenigstens ein hydrophobierendes Leimungsmittel, wenigstens ein amphoter Poly(meth)acrylamid und wenigstens ein naßfest machendes kationisches Harz enthält.
2. Basispapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das amphotere Poly(meth)acrylamid ein Copolymer ist, das wenigstens 40 Mol-% Acrylamid- und/oder Methacrylamidgruppen enthält.
3. Basispapier nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis der (Meth)-acrylamidgruppen zur Summe der anionischen und kationischen Gruppen einen Wert von 60:40 bis 95:5 hat.
4. Basispapier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis der Summe der kationischen Gruppen im Poly(meth)acrylamid zur Summe der anionischen Gruppen im Poly(meth)acrylamid 10:1 bis 1:2 ist.
5. Basispapier nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die kationischen Gruppen im Poly(meth)-acrylamid in quaternierter oder protonierter Form vorliegen.
6. Basispapier nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobierende Leimungsmittel wenigstens ein reaktives Leimungsmittel ist.
7. Basispapier nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobierende Leimungsmittel wenigstens ein nicht reaktives Leimungsmittel ist und wenigstens eine Verbindung eines mehrwertigen Metalls zugegen ist.
8. Basispapier nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophobierende Leimungsmittel eine Kombination von wenigstens einem reaktiven und wenigstens einem nicht reaktiven Leimungsmittel ist.
9. Basispapier nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das naßfest machende kationische Harz ein mit Epichlorhydrin modifiziertes Harz aus der Gruppe der Polyamid-Polyamin, Polyamin-, Polyimin- oder Poly(meth)acrylamidamin-Harze ist.

10. Basispapier nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das naßfest machende kationische Harz ein Polyamid-Polyamin-Epichlorhydrin-Harz ist.

11. Verfahren zur Herstellung eines Basispapiers für fotografische Schichtträger, dadurch gekennzeichnet, daß einer aus Zellstoff sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen bestehenden Papierstoffsuspension  
 5 wenigstens ein hydrophobierendes Leimungsmittel (a), wenigstens ein amphoterer Poly(meth)acrylamid (b) und wenigstens ein naßfest machendes kationisches Harz (c) zugesetzt und aus dieser Suspension ein Papier gefertigt wird.

12. Verfahren zur Herstellung eines Basispapiers nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente b vor der Komponente c in die Papierstoffsuspension gegeben wird und die Zugabe von a  
 10 entweder vor b oder vor c erfolgt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 12 0390

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                            | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4) |
| A                                                                                                                                                                                                                                                    | US-A-4 654 386 (T. HARA et al.)<br>* Ansprüche 1-5; Spalte 8 *<br>---               | 1-6,9-11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | G 03 C 1/87<br>D 21 D 3/00               |
| A                                                                                                                                                                                                                                                    | US-A-4 533 434 (S. YOSHIOKA et al.)<br>* Spalte 1; Spalte 2, Zeilen 1-8 *<br>---    | 1-6,11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                          |
| D,A                                                                                                                                                                                                                                                  | DE-C-3 606 806 (F. SCHOELLER, Jr.)<br>* Insgesamt *<br>---                          | 1,6-8,11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                          |
| D,A                                                                                                                                                                                                                                                  | DE-A-3 216 840 (FUJI PHOTO FILM CO.)<br>* Insgesamt *<br>-----                      | 1,6,9-11                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                          |
|                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)    |
|                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | D 21 D<br>G 03 C                         |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                            |                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                          |
| Recherchenort<br>DEN HAAG                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                     | Abschlußdatum der Recherche<br>22-05-1989                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Prüfer<br>NESTBY K.                      |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b>                                                                                                                                                                                                             |                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                          |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                     | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>.....<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                          |