

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 969 315 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
05.01.2000 Patentblatt 2000/01

(51) Int. Cl.⁷: **G03C 1/79, D21H 19/38**

(21) Anmeldenummer: **99112647.5**

(22) Anmeldetag: **02.07.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **04.07.1998 DE 19829993**

(71) Anmelder:
**Felix Schoeller jr Foto- und Spezialpapiere
GmbH & Co. KG
49086 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:
• **Ebisch, Rolf, Dr.
49076 Osnabrück (DE)**
• **Berner, Hans-Ulrich
49176 Hilter (DE)**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack
Patentanwälte
Kanzlerstrasse 8a
40472 Düsseldorf (DE)**

(54) **Fotografisches Basispapier mit goldfarbenem Druck auf der Rückseite**

(57) Beschrieben wird ein polyolefinbeschichtetes fotografisches Basispapier mit einem auf der Rückseite mit einem Golddruckfarbe bedruckten Rohpapier, wobei die Golddruckfarbe ein Goldfärbungsmittel, ein organisches Lösungsmittel und ein in diesem Lösungsmittel lösliches Bindemittel enthält und Goldfärbungsmittel ein Interferenzpigment oder ein Metallkomplexfarbstoff ist.

EP 0 969 315 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein beidseitig polyolefinbeschichtetes Basispapier für fotografische Schichtträger, das auf der Rückseite einen glänzenden goldfarbenen oder goldgelbfarbenen Druck aufweist.

5 **[0002]** Als Trägermaterial für lichtempfindliche Schichten werden in der Regel Papiere verwendet, die auf beiden Seiten mit einer Harzschrift, üblicherweise Polyolefine, beschichtet sind. Die Polyolefine können Polyethylen, Polypropylen oder Gemische dieser Verbindungen sein.

10 **[0003]** Die Rückseite des Basispapiers wird häufig mit dem Logo und dem Namen des Herstellers oder Vertreibers bedruckt. Die dabei verwendeten Farben, Lösungsmittel und Bindemittel dürfen die später aufgetragene fotografische Emulsion fotochemisch nicht beeinflussen. Das Schriftbild soll klar und deutlich erscheinen und es muß eine gute Haftung der Druckfarbe auf dem Basispapier und der Polyolefinbeschichtung auf der Druckfarbe erreicht werden.

[0004] Die JP 02-154 252 beschreibt ein polyethylenbeschichtetes Basispapier mit einer schwarzen Druckfarbe, die eine gute Haftung der bedruckten Stelle zum Polyethylen gewährleistet.

15 **[0005]** Die DE 197 04 819 A beschreibt ein fotografisches Basispapier mit einem glänzenden Golddruck auf der Rückseite. Dabei werden Interferenzpigmente in wässriger Lösung aufgetragen. Nachteilig ist hierbei ein leicht unscharfes Schriftbild und eine Quellung der Papierfasern an der Druckstelle, bedingt durch den hohen Wassergehalt der Druckfarbe. Durch diese Quellung der Fasern kommt es nach anschließender Trocknung zu einer reliefartigen Darstellung des Rückseitendrucks auf der Oberfläche des Trägers und somit zu einer Beeinträchtigung der Bildqualität. Ebenfalls durch den hohen Wassergehalt der Druckfarbe wird die Produktionsgeschwindigkeit negativ beeinflusst.

20 **[0006]** Es ist Aufgabe der Erfindung goldfärbende Druckfarbensysteme zum Bedrucken der Rückseite von fotografischen Basispapieren bereitzustellen, die im üblichen Tiefdruck einsetzbar sind, keine fotochemischen Wirkungen und keine Faserquellung verursachen und gute Haftungseigenschaften sowohl auf dem Rohpapier als auch auf einer Polyolefinbeschichtung aufweisen. Insbesondere ist es Aufgabe der Erfindung ein fotografisches Basispapier bereitzustellen, dessen Rückseite mit einem solchen goldfarbenen Druck versehen ist.

25 **[0007]** Gelöst wird diese Aufgabe durch ein mit Polyolefin beschichtetes fotografisches Basispapier mit einem auf der Rückseite mit einer Druckfarbe Goldfärbungsmittel bedruckten Rohpapier, wobei die Druckfarbe ein Goldfärbungsmittel, ein organisches Lösungsmittel und ein in diesem Lösungsmittel lösliches Bindemittel enthält.

[0008] Erfindungsgemäß einzusetzende Goldfärbungsmittel sind Interferenzpigmente und Metallkomplexfarbstoffe, die eine Goldfärbung oder Goldgelbfärbung hervorrufen.

30 **[0009]** Die Wirkung der Interferenzpigmente beruht auf einer selektiven Reflektion des Lichts. Besonders geeignet sind auf Glimmer aufgebaute Pigmente, bei denen ein Kern aus Glimmerplättchen mit einer oder mehreren Schichten aus Metalloxid versehen ist. Dieses führt zur Erzeugung eines Interferenzeffektes im sichtbaren Spektralbereich. Für die Beschichtung der Glimmerpartikel eignen sich besonders Titandioxid und/oder Eisenoxid. Je nach Beschichtungstyp und Schichtdicke können bestimmte Farbeffekte erzielt werden.

35 **[0010]** Bei den Metallkomplexfarbstoffen handelt es sich beispielsweise um die Neozaponfarbstoffe (Chrom- und Kupferkomplexfarbstoffe) Gelb 157, Rot 395, Blau 807, die, ebenso wie die Interferenzpigmente, keinen fotochemischen Einfluß auf die fotografische Emulsion haben.

[0011] Von besonderer Bedeutung für die Lösung der der Erfindung zugrunde liegenden Aufgabe sind die Auswahl des Lösungsmittelsystems und des Bindemittels für die zuvor beschriebenen Goldfärbungsmittel.

40 **[0012]** Erfindungsgemäß einzusetzende organische Lösungsmittel sind Alkohole wie C₁-C₈-Alkanole, aromatische Kohlenwasserstoffe und alkylsubstituierte Kohlenwasserstoffe mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen wie Benzol, Xylol und Toluol. Vorzugsweise wird ein Xylol/Alkohol-Gemisch eingesetzt. Die Anteile Xylol/Alkohol liegen in besonders bevorzugter Weise in einem Bereich von 20%/80% bis 80%/20%.

45 **[0013]** Als Bindemittel können bei beiden Druckfarben Polyvinylacetate, Polymethacrylate, Polyvinylacetate und Polyvinylether eingesetzt werden. Bevorzugt wird als Bindemittel ein Polyvinylbutyral eingesetzt.

[0014] Die Druckfarben können in folgender Zusammensetzung vorliegen:

50

55

Golddruckfarbe	
Bindemittel	2 bis 8 Gew.%
Interferenzpigment	10 bis 30 Gew.%
Lösungsmittel	ad 100 Gew.%
Goldgelbdruckfarbe	
Bindemittel	2 bis 8 Gew.%
Neozapon® Gelb 157	0,5 bis 3 Gew.%
Neozapon® Rot 395	0,06 bis 0,3 Gew.%
Neozapon® Blau 807	0,04 bis 0,2 Gew.%
Lösungsmittel	ad 100 Gew.%

[0015] Die erfindungsgemäßen Druckfarben oder Goldfärbungsmittel können auch weitere Hilfsstoffe wie Netzmittel enthalten.

[0016] Die Druckfarben eignen sich auch zur Kennzeichnung der Rückseite von Bildträgern bei nichtfotografischen Bebilderungsverfahren wie dem Tintenstrahl- oder Thermotransfer-Verfahren.

[0017] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele 1 bis 7

[0018] Ein Fotobasispapier mit einem Flächengewicht von 168g/m² wurde auf der Rückseite mit den in Tabelle 1 aufgeführten Druckfarben vollflächig gestrichen, getrocknet und mit Polyolefin extrusionsbeschichtet.

[0019] Die Rückseite des Papiers wurde mit einer pigmentfreien Polyethylenmischung mit einem Polyethylen niedriger Dichte (LDPE, d=0,915 g/cm³) und einem Polyethylen hoher Dichte (HDPE, d=0,959 g/cm³) beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 29g/m². Die Vorderseite des Papiers wurde mit einem, 15 Gew% Titandioxid enthaltenden Polyethylen niedriger Dichte (LDPE, 0,932 g/cm³) beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 28 g/m².

Tabelle 1

Zusammensetzung	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Butanol	55,30	53,50	51,00	27,70	49,00	55,30	55,30
Xylol	23,70	19,50	16,00	55,30	32,00	23,70	23,70
Binder (1)	7,00	7,00	7,00	3,00	5,00		
Binder (2)						7,00	
Binder (3)							7,00
Pigment (4)	14,00	20,00	26,00	14,00	14,00	14,00	14,00

[0020] Alle Angaben in Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

- (1) Pioloform® BM 18 - Polyvinylbutyral
- (2) NeoCryl® B804 - Polymethacrylat
- (3) Vinnapas® B100 - Polyvinylacetat
- (4) Interferenzpigment Iriodin® 302 Goldsatin

Beispiel 8 bis 14

[0021] Ein Fotobasispapier mit einem Flächengewicht von 168g/m² wurde auf der Rückseite mit den in Tabelle 2 auf-

geführten Druckfarben vollflächig gestrichen, getrocknet und mit Polyolefin extrusionsbeschichtet.

[0022] Die Rückseite des Papiers wurde mit einer pigmentfreien Polyethylenmischung mit einem Polyethylen niedriger Dichte (LDPE, $d=0,915 \text{ g/cm}^3$) und einem Polyethylen hoher Dichte (HDPE, $d=0,959 \text{ g/cm}^3$) beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 29 g/m^2 . Die Vorderseite des Papiers wurde mit einem, 15 Gew% Titandioxid enthaltenden Polyethylen niedriger Dichte (LDPE, $0,932 \text{ g/cm}^3$) beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 28 g/m^2 .

Tabelle 2

Zusammensetzung	B8	B9	B10	B11	B12	B13	B14
Butanol	66,90	66,00	68,00	28,17	63,90	66,90	66,90
Xylol	28,67	28,14	27,02	65,40	27,67	28,67	28,67
Gelb 157 (1)	1,25	2,50	1,70	1,25	1,25	1,25	1,25
Rot 395 (2)	0,10	0,20	0,16	0,10	0,10	0,10	0,10
Blau 807 (3)	0,08	0,16	0,12	0,08	0,08	0,08	0,08
Binder (4)						3,00	
Binder (5)							3,00
Binder (6)	3,00	3,00	3,00	5,00	7,00		

[0023] Alle Angaben in Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

- (1) Farbpigment Neozapon® Gelb 157
- (2) Farbpigment Neozapon® Rot 395
- (3) Farbpigment Neozapon® Blau 807
- (4) Neocryl® B804 - Polymethacrylat
- (5) Vinnapas® B100 - Polyvinylacetat
- (6) Pioloform® BM 18 - Polyvinylbutyral

Beispiele 1.1 bis 7.1

[0024] Ein Fotobasispapier mit einem Flächengewicht von 168 g/m^2 wurde auf der Rückseite mit den in Tabelle 1 aufgeführten Druckfarben mit einem Firmennamen und einem Firmenlogo bedruckt, getrocknet und mit Polyolefin extrusionsbeschichtet.

[0025] Die Rückseite des Papiers wurde mit einer pigmentfreien Polyethylenmischung mit einem Polyethylen niedriger Dichte (LDPE, $d=0,915 \text{ g/cm}^3$) und einem Polyethylen hoher Dichte (HDPE, $d=0,959 \text{ g/cm}^3$) beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 29 g/m^2 . Die Vorderseite des Papiers wurde mit einem, 15 Gew.% Titandioxid enthaltenden Polyethylen niedriger Dichte (LDPE, $0,932 \text{ g/cm}^3$) beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 28 g/m^2 .

Tabelle 3

Zusammensetzung	B1.1	B2.1	B3.1	B4.1	B5.1	B6.1	B7.1
Butanol	55,30	53,50	51,00	27,70	49,00	55,30	55,30
Xylol	23,70	19,50	16,00	55,30	32,00	23,70	23,70
Binder (1)	7,00	7,00	7,00	3,00	5,00		
Binder (2)						7,00	
Binder (3)							7,00
Pigment (4)	14,00	20,00	26,00	14,00	14,00	14,00	14,00

[0026] Alle Angaben in Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

- (1) Pioloform® BM 18 - Polyvinylbutyral
 (2) NeoCryl® B804 - Polymethacrylat
 (3) Vinnapas® B100 - Polyvinylacetat
 (4) Interferenzpigment Iriodin® 302 Goldsatin

Beispiele 8.1 bis 14.1

[0027] Ein Fotobasispapier mit einem Flächengewicht von 168g/m² wurde auf der Rückseite mit den in Tabelle 2 aufgeführten Druckfarben mit einem Firmennamen und einem Firmenlogo bedruckt, getrocknet und mit Polyolefin extrusionsbeschichtet.

[0028] Die Rückseite des Papiers wurde mit einer pigmentfreien Polyethylenmischung mit einem Polyethylen niedriger Dichte (LDPE, d=0,915 g/cm³) und einem Polyethylen hoher Dichte (HDPE, d=0,959 g/cm³) beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 29 g/m². Die Vorderseite des Papiers wurde mit einem, 15 Gew.% Titandioxid enthaltenden Polyethylen niedriger Dichte (LDPE, 0,932 g/cm³) beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 28 g/m².

Tabelle 4

Zusammensetzung	B8.1	B9.1	B10.1	B11.1	B12.1	B13.1	B14.1
Butanol	66,90	66,00	68,00	28,17	63,90	66,90	66,90
Xylol	28,67	28,14	27,02	65,40	27,67	28,67	28,67
Gelb 157 (1)	1,25	2,50	1,70	1,25	1,25	1,25	1,25
Rot 395 (2)	0,10	0,20	0,16	0,10	0,10	0,10	0,10
Blau 807 (3)	0,08	0,16	0,12	0,08	0,08	0,08	0,08
Binder (4)						3,00	
Binder (5)							3,00
Binder (6)	3,00	3,00	3,00	5,00	7,00		

[0029] Alle Angaben in Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Zusammensetzung.

- (1) Farbpigment Neozapon® Gelb 157
 (2) Farbpigment Neozapon® Rot 395
 (3) Farbpigment Neozapon® Blau 807
 (4) Neocryl® 8804 - Polymethacrylat
 (5) Vinnapas® B100 - Polyvinylacetat
 (6) Pioloform® BM 18 - Polyvinylbutyral

Vergleichsbeispiele

[0030] Als Vergleichsbeispiel V1 und V1.1 diene Beispiel 2 der DE-197 04 819.

[0031] Für Vergleichsbeispiel V2 und V2.1 wurde aus Beispiel B1 und B1.1 das Bindemittel Polyvinylbutyral durch die gleiche Menge eines Melaminharzes (Maprenal® MF904) ersetzt.

[0032] Für Vergleichsbeispiel V3 und V3.1 wurden die Farbstoffe aus B8 und B8.1 durch den Farbstoff TRW 18694 der Flint Ink Corp. ersetzt.

[0033] An den Beispielen B1 bis B14 und den Vergleichsbeispielen V1 bis V3 wurden die Haftung, die Lichtstabilität und die fotochemische Aktivität der Druckfarbe geprüft (Tabelle 5).

[0034] An den Beispielen B1.1 bis B14.1 und den Vergleichsbeispielen V1.1 bis V3.1 wurden die Reliefbildung und die Schärfe des Druckbildes geprüft (Tabelle 6).

Haftungsprüfung

[0035] Für die Haftungsprüfung werden aus den Proben Muster mit den Abmessungen 15 x 200 mm hergestellt. Mittels eines Lorentzen und Wettre Zugfestigkeitsprüfers wird die Haftung der Polyethylenschicht auf der Druckfarbe ermittelt. Gemessen wird die Abzugskraft bei einem Abzugswinkel von 180° und einer Abzugsgeschwindigkeit von 70

mm/min.

Lichtstabilität

- 5 **[0036]** Zur Prüfung der Lichtstabilität werden die Proben in einem Bestrahlungsgerät Xenotest Alpha der Atlas Material Testing Technology BV 60 Stunden bestrahlt. Vor und nach der Bestrahlung wird die Druckintensität mit einem X-Rite Densitometer Typ 404 gemessen. Der Abfall der Druckintensität wird in % angegeben.

Fotochemische Aktivität

- 10 **[0037]** Die Rückseiten der Proben werden auf die emulsierte Seite eines Fotopapiers gelegt und 4 Tage bei 60°C und 40% RF inkubiert. Anschließend wird das Papier auf einen mittleren Grauton belichtet und entwickelt. Eine fotochemische Aktivität des Rückseitendrucks macht sich durch eine Sensibilisierung oder Desensibilisierung bemerkbar. Dieser Unterschied im Grauton wird visuell benotet (Note 1 bedeutet kein Unterschied, Note 6 bedeutet eine sehr starke Sensibilisierung oder Desensibilisierung).
- 15

Reliefbildung

- 20 **[0038]** Durch Beleuchtung der Papieroberfläche im Streiflicht lassen sich sehr kleine Unebenheiten auf der Papieroberfläche wie die Faserquellung, aber auch Kratzer, Eindrücke oder Staub erkennen. Die Reliefbildung wird visuell benotet (Note 1 bedeutet kein sichtbares Relief, Note 6 bedeutet sehr starke Reliefbildung).

Schärfe des Druckbilds

- 25 **[0039]** Die Schärfe des Druckbilds wird visuell benotet (Note 1 bedeutet sehr gute Bildschärfe, Note 6 bedeutet sehr schlechte Druckschärfe).

Tabelle 5

Probe	Haftung (N/15mm)	Lichtstabil. (%)	Fotochem. Aktivität (Note)
B1	1,21	98	1
B2	1,25	98	1
B3	1,19	98	1
B4	1,29	98	1
B5	1,22	98	1
B6	1,13	98	1
B7	1,15	98	1
B8	1,31	92	1
B9	1,25	93	1
B10	1,27	91	1
B11	1,20	92	1
B12	1,25	91	1
B13	1,17	88	1
B14	1,19	89	1
V1	1,05	98	2
V2	0,94	89	4
V3	1,23	47	1
0 Muster Papier o. Farbe	1.09	98	1

Tabelle 6

5	Probe	Reliefbildung (Note)	Druckschärfe (Note)
	B1.1	1	1
	B2.1	1	1
10	B3.1	1	1
	B4.1	1	2
	B5.1	1	1
	B6.1	1	2
15	B7.1	1	2
	B8.1	1	1
	B9.1	1	1
20	B10.1	1	1
	B11.1	1	1
	B12.1	1	1
	B13.1	1	1
25	B14.1	1	2
	V1.1	4	3
30	V1.2	1,5	3

[0040] Die Ergebnisse der Prüfungen zeigen, daß die erfindungsgemäßen Druckfarben weder eine Reliefbildung noch eine fotochemische Aktivität zeigen. Ebenso lassen sich ausgezeichnete Haftungswerte und Bildschärfen erzielen. Die Druckfarben sind außerdem sehr lichtstabil.

Patentansprüche

1. Polyolefinbeschichtetes fotografisches Basispapier mit einem auf der Rückseite mit einer Golddruckfarbe bedruckten Rohpapier, dadurch gekennzeichnet, daß die Golddruckfarbe ein Goldfärbungsmittel, ein organisches Lösungsmittel und ein in diesem Lösungsmittel lösliches Bindemittel enthält.
2. Polyolefinbeschichtetes fotografisches Basispapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Goldfärbungsmittel ein Interferenzpigment ist.
3. Polyolefinbeschichtetes fotografisches Basispapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Goldfärbungsmittel ein Metallkomplexfarbstoff ist.
4. Polyolefinbeschichtetes fotografisches Basispapier nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Metallkomplexfarbstoff ein Gemisch aus Chrom- und Kupferkomplexfarbstoffen ist.
5. Polyolefinbeschichtetes fotografisches Basispapier nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polyvinylbutyral ist.
6. Polyolefinbeschichtetes fotografisches Basispapier nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel ein Gemisch aus Xylol und Butanol ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 2647

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
P, X	EP 0 858 000 A (SCHOELLER FELIX JUN FOTO) 12. August 1998 (1998-08-12) * das ganze Dokument *	1, 2	G03C1/79 D21H19/38
D	& DE 197 04 819 A ----		
A	DE 31 50 492 A (HERBERTS GMBH) 30. Juni 1983 (1983-06-30) * das ganze Dokument *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			G03C D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21. Oktober 1999	Prüfer Buscha, A
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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 2647

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

21-10-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0858000	A	12-08-1998	DE 19704819 A 13-08-1998
			AU 5277298 A 13-08-1998
			CN 1191330 A 26-08-1998
			JP 11002881 A 06-01-1999

DE 3150492	A	30-06-1983	KEINE

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82