



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer: **0 259 548**
B1

⑯

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift:
12.09.90

⑯ Int. Cl. 5: **G03C 1/79, D21H 19/20,**
D21H 19/56

⑯ Anmeldenummer: **87108526.2**

⑯ Anmeldetag: **12.06.87**

⑯ **Fotografischer Papierträger mit einer wasserfesten Beschichtung aus einem Polyolefin.**

⑯ Priorität: **16.08.86 DE 3627859**

⑯ Patentinhaber: **Felix Schoeller jr. GmbH & Co KG, Burg
Gretesch, D-4500 Osnabrück(DE)**

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.03.88 Patentblatt 88/11

⑯ Erfinder: **Dethlefs, Ralf-Burkhard, Dr.Dipl.-Chem.,
Grenzweg 4, D-4516 Bissendorf(DE)**
Erfinder: **Scholz, Bernd, Dipl.-Ing.,
Max-Reger-Strasse 18, D-4500 Osnabrück(DE)**
Erfinder: **Wysk, Wolfram, Chem.-Ing., Brunnenweg 19,
D-4513 Brem(BE)**

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
12.09.90 Patentblatt 90/37

⑯ Vertreter: **Rücker, Wolfgang, Dipl.-Chem.,
Hubertusstrasse 2, D-3000 Hannover 1(DE)**

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑯ Entgegenhaltungen:

GB-A-1 113 105

US-A-3 853 592

US-A-4 133 688

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 10,
Nr. 12 (P-421) [2069], 17. Januar 1986; &
JP-A-60 168 142 (MITSUBISHI SEISHI K.K.) 31-08-1985
TAPPI, Band 49, Nr. 6, Juni 1966, Seiten 91A-95A, New
York, US; G.M. VIOLETTE: "Extrusion coating
techniques for obtaining maximum polyethylene
density and improved barrier properties"**

EP 0 259 548 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen fotografischen Papierträger mit einer wasserfesten Beschichtung aus einem Polyolefin.

5 Wasserfeste fotografische Papiere bestehen aus einem Basispapier mit auf beiden Seiten aufgebrachten Kunstharzbeschichtungen, die entweder aus Polyolefinen, z. B. aus Polyäthylen, bestehen und mittels Extrusionsbeschichtung auf das Papier aufgebracht werden oder aus organischer Lackmischung, die mittels Tauch- oder Sprühverfahren auf das Papier aufgebracht sind und mittels Wärme oder energiereicher Strahlung getrocknet und verfestigt werden.

10 Auf eine der Kunstharzschichten werden dann einer oder mehrere auf Silberhalogenid basierende lichtempfindliche Überzüge aufgebracht. Bei den lichtempfindlichen Schichten kann es sich sowohl um Schwarz-Weiß- als auch um farbfotografische Schichten handeln.

Der unter der bzw. den lichtempfindlichen Schichten angeordnete Kunstharzfilm (Vorderseitenbeschichtung) enthält üblicherweise lichtreflektierendes Weißpigment sowie gegebenenfalls Farbpigmente, optische Aufheller und/oder andere Zusätze, wie Antistatika, Dispergierhilfsmittel für das Weißpigment, Antioxidantien, Trennmittel und dgl.

15 Der auf der den lichtempfindlichen Schichten entgegengesetzten Papierseite angeordnete Kunstharzfilm (Rückseitenbeschichtung) kann pigmentiert oder unpigmentiert sein und/oder andere Zusätze enthalten, die sich aus der jeweiligen Verwendung des Laminats als fotografischer Träger ergeben und die grundsätzlich denen der Vorderseitenbeschichtung entsprechen können.

20 Die Vorderseitenbeschichtung kann noch zusätzliche Funktionsschichten enthalten, die beispielsweise die Haftung der lichtempfindlichen Schichten verbessert.

Die Rückseitenbeschichtung kann auch noch mit weiteren Funktionsschichten versehen werden, die beispielsweise die Beschreibbarkeit, Antistatik, Gleiteigenschaften, Planlage verbessern.

25 Die Beschichtung eines fotografischen Basispapiers mit einem Polyolefinüberzug mittels Extrusion durch eine Breitschlitzdüse ist ein an sich bekanntes Verfahren. Es ist ebenso bekannt, daß bei der Extrusion von Polyäthylen (PE) gewisse Schwierigkeiten auftreten, die bei der hohen Empfindlichkeit fotografischer Prozesse zu deutlichen Störungen oder sogar zur Unbrauchbarkeit des Trägermaterials führen können.

30 Nachteile treten insbesondere bei Polyäthylen niedriger Dichte (LDPE) auf und von denen insbesondere die erhöhte Neigung zum Kleben in der gewickelten Rolle zu nennen ist. Besonders bei glänzenden Oberflächen entstehen durch das Trennen der Schichten beim Abwickeln punktförmige Aufrüpfungen, sogenannte Wickelpits. Ein weiterer Nachteil ist die unzureichende Steifigkeit des Produktes.

35 Aber auch bei Polyäthylenen mit höherer Dichte (HDPE) stellen sich Nachteile ein, genannt sei die stark verminderte Haftfestigkeit auf dem Basispapier, hervorgerufen durch die höhere Schmelzviskosität und Kristallinität des Produktes. Man kann diese Nachteile korrigieren durch erhöhte Extrudertemperaturen und/oder niedrigere Maschinengeschwindigkeiten, aber nur bedingt.

40 Ein weiterer Nachteil des HDPE sind seine vermehrten Inhomogenitäten, die aus kleinen, aber deutlich sichtbaren Agglomeraten von vernetzten oder gelinierten hochmolekularen Anteilen des Polyäthylens herrühren und der zur Stabilisierung zugesetzten Hilfsmittel.

45 HDPE läßt sich außerdem nicht bei den geforderten Maschinengeschwindigkeiten auf Schichtdicken von 10 - 50 µm ausziehen, ohne Fehlstellen und Löcher im geschmolzenen Film zu hinterlassen. Sekundäre Störungen durch erhöhte Extrudertemperaturen sind dunkel gefärbte Partikel, die von abgebautem, zersetzen oder verbranntem Polyäthylen herrühren, während Agglomerate, auch Gelkörper oder Stippen genannt, zu Störungen beim Beguß mit lichtempfindlichen Silberhalogenidemulsionen führen, die im entwickelten Bild Stellen verminderter, veränderter oder gänzlich fehlender Schwarz- bzw. Farbdichte geben. Stabilisatoren im Polyäthylen können Einfluß nehmen auf die Sensibilität fotografischer Schichten, die oft erst nach langer Lagerzeit sichtbar wird.

50 Um die Nachteile zu begrenzen, die besonders durch HDPE hervorgerufen werden, werden üblicherweise Mischungen aus LDPE und HDPE eingesetzt (z.B. US-A 3 853 592 und GB-A 1 113 105). Der Dichtebereich der Polyäthylentypen liegt bei LDPE zwischen 0,914 und 0,926 g/cm³ und beim HDPE zwischen 0,950 und 0,965 g/cm³. Durch Mischen der Typen läßt sich nahezu jeder Dichtebereich einstellen. Trotz der Mischung beider Polyäthylentypen lassen sich die Probleme, die besonders HDPE betreffen, nicht völlig eliminieren. Hierzu gehören die sich bildenden Gelkörper und sonstigen Agglomerate sowie die im HDPE anwesenden Stabilisatoren.

55 Ein weiterer Nachteil der LDPE- und HDPE-Typen sowie deren Mischungen liegt darin, daß der mögliche Gehalt an Weißpigment, üblicherweise Titandioxid, bei etwa 12 Gew.-% begrenzt ist, will man nicht drastisch erschwerete Verarbeitungsbedingungen in Kauf nehmen.

60 Aufgabe der Erfindung ist es, die erwähnten Nachteile im wesentlichen dadurch zu umgehen, daß ein Polyäthylen besonderer Art verwendet ist.

65 Gelöst wird die Aufgabe dadurch, daß der fotografische Papierträger mit einem nach dem Hochdruckverfahren hergestellten Polyäthylen (PE) mit einer Dichte zwischen 0,930 und 0,936 g/cm³ allein oder in Abmischungen mit LDPE's üblicher Dichte beschichtet ist.

Es war überraschend und nicht vorauszusehen, daß sogar die für die Anwendung wichtigen Eigenschaften, die eigentlich nur durch HDPE erhalten werden, insbesondere die Steifigkeit des Trägers, al-

lein mit diesem erfindungsgemäßen PE voll erhalten werden. Außerdem wurde ein deutlich verringelter Gehalt an Stippen und eine bessere Haftung auf dem Basispapier bei guten Steifigkeitswerten ermittelt und das Fehlen der Wickelpits. Verglichen mit herkömmlichem PE ist die Pigmentbenetzung besser, so daß der Gehalt an Weißpigment auf etwa 20 Gew.-% erhöht werden kann.

5 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

10 Das erfindungsgemäße Hochdruckpolyäthylen LDPE mit einer Dichte von 0,934 g/cm³ wurde mittels Extruder mit einer Schichtdicke von je 30 µm beidseitig auf ein Fotobasispapier von 170 g/m² bei einer Maschinengeschwindigkeit von 100 m/min. aufgetragen, wobei das Basispapier einer schwachen, aber gleichbleibenden Coronavorbehandlung unterzogen wurde.

Beispiel 2

15 Unter gleichen Bedingungen wurde als Vergleich eine Polyäthylenmischung aus 60 Gew.-% LDPE mit der Dichte von 0,917 g/cm³ und 40 Gew.-% HDPE mit der Dichte 0,960 g/cm³ aufgetragen. Die Mischung hatte die Dichte von 0,934 g/cm³.

20 Beispiel 3

Unter gleichen Bedingungen wurde eine erfindungsgemäße Polyolefmischung aus reinem LDPE aus 65 Gew.-% erfindungsgemäßem LDPE von 0,934 g/m³ und 35 Gew.-% LDPE von 0,917 g/m³ Dichte auf das entsprechende Basispapier aufgetragen.

25 Beispiel 4

Als Vergleich wurde eine Polyäthylenmischung von 75 Gew.-% LDPE mit der Dichte von 0,917 g/cm³ und 25 Gew.-% HDPE mit der Dichte 0,960 g/cm³ auf das Basispapier aufgetragen.

30 Beide Polyäthylenmischungen (Beispiel 3 und 4) hatten die Dichte von 0,928 g/cm³.

Als Beispiele 5 bis 8 wurden die Polyäthylenen der Beispiele 1 bis 4 mit 10 Gew.-% Titandioxid vom Rutiltyp vermischt und unter gleichen Bedingungen auf das Basispapier aufgetragen.

Die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 8 zeigt die Tabelle.

35

Tabelle

	Beispiel Stippenniveau Haftung auf dem Papier				Steifigkeit (mN)	Polyäthylen-dichte (g/cm ³)
	1	ohne	niedrig	1		
40	2	TiO ₂	hoch	3	378	0,934
	3	"	niedrig	1	367	0,928
	4	"	mittel	2	365	0,928
	5	mit	niedrig	1	377	0,934
45	6	TiO ₂	noch	3	378	0,934
	7	"	niedrig	1	375	0,928
	8	"	hoch	3	375	0,928

55 Die angegebene Haftung des Polyäthylenfilms auf dem Basispapier wurde beurteilt durch Abziehen eines 10 mm breiten Polyäthylenstreifens in Laufrichtung. Erteilt wurden Noten von 1 bis 5, wobei Note 1 eine sehr gute Haftung bedeutet. Die angegebene Steifigkeit des mit Polyäthylen beschichteten Papiers wurde gemessen nach der Norm Scan. P 29:69.

Patentansprüche

60 1. Fotografischer Papierträger mit einer wasserfesten Beschichtung aus einem Polyolefin, dadurch gekennzeichnet, daß er mit einem nach dem Hochdruckverfahren hergestellten PE (Polyäthylen) mit einer Dichte zwischen 0,930 und 0,936 g/cm³ allein oder in Abmischung mit LDPE's üblicher Dichte beschichtet ist.

65 2. Papierträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zur wasserfesten Beschichtung

verwendete Polyäthylen ein Polyäthylen ist, das nach dem Hochdruckverfahren hergestellt ist und eine Dichte von 0,934 g/cm³ aufweist.

3. Papierträger nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyäthylen Weißpigment bis zu einer Menge von 20 Gew.-% enthält.

5 4. Papierträger nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dem Polyäthylen Hilfsmittel zugesetzt sind, die die Anwendung als fotografischer Träger positiv beeinflussen, wie z. B. Farbstoffe, optische Aufheller, Stabilisatoren und Antioxidantien.

Claims

- 10 1. Photographic paper support comprising a water-resistant coating of a polyolefin, characterized in that it is coated with a PE (polyethylene) produced by the high-pressure method and having a density of 0.930 to 0.936 g/cm³, alone or in a mixture with LDPEs of usual density.
- 15 2. Paper support according to Claim 1, characterized in that the polyethylene used for the water-resistant coating is a polyethylene which is produced by the high-pressure method and has a density of 0.934 g/cm³.
3. Paper support according to Claims 1 and 2, characterized in that the polyethylene contains a white pigment up to a quantity of 20% by wt.
- 20 4. Paper support according to Claims 1 to 3, characterized in that admixtures are added to the polyethylene which positively influence the use as photographic support, such as for example pigments, optical brighteners, stabilizers and antioxogenes.

Revendications

- 25 1 Support photographique en papier comportant un revêtement polyoléfinique résistant à l'eau, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'une couche en PE (polyéthylène) obtenu selon le procédé à haute pression avec une densité comprise entre 0,930 et 0,936 g/cm³ seul ou en combinaison avec du LDPE de densité usuelle.
- 30 2. Support en papier selon la revendication 1, caractérisé en ce que, le polyéthylène utilisé pour la couche résistant à l'eau est un polyéthylène obtenu par le procédé à haute pression et présente une densité de 0,934 g/cm³.
3. Support en papier selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le polyéthylène contient un pigment blanc en proportion pouvant atteindre 20% en poids.
- 35 4. Support en papier selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on ajoute au polyéthylène des agents auxiliaires qui influencent favorablement l'application du support en photographie, tels que des colorants, des agents d'azurage optique, des stabilisateurs et des anti-oxydants.

40

45

50

55

60

65