

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 671 279 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **94810155.5**

51 Int. Cl.⁶: **B41M 5/00**

22 Anmeldetag: **11.03.94**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.09.95 Patentblatt 95/37

54 Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

71 Anmelder: **MULTITEC AG**
Wankdorffeldstrasse 66
CH-3000 Bern 22 (CH)

72 Erfinder: **Heinzer, Paul**
Oisillons 7
CH-1009 Pully/VD (CH)
Erfinder: **Hofmann, Peter**
Langenwilweg 57
CH-3150 Schwarzenburg (CH)

74 Vertreter: **Fischer, Franz Joseph et al**
c/o Bovard AG
Optingenstrasse 16
CH-3000 Bern 25 (CH)

54 **Flächengebilde mit hochabsorbierenden Oberflächenschichten.**

57 Das Flächengebilde, das als Aufzeichnungsmaterial für die Verwendung mit Tinte geeignet ist, besteht aus einer Trägerschicht und mindestens einer kontinuierlichen tintenabsorbierenden Schicht, wobei die tintenabsorbierende Schicht im wesentlichen aus einem Polyelektrolyten besteht, der neutralisierte Carboxyl Gruppen aufweist. Die Herstellung erfolgt durch ein zweistufiges Verfahren, indem a) eine Dispersion oder Emulsion, die ein Polymer enthält, das Carboxyl Gruppen aufweist, auf ein Trägermaterial aufgetragen wird und b) an der erhaltenen Schicht die Carboxyl-Gruppen neutralisiert werden.

Das Aufzeichnungsmaterial ist besonders als Medium für Tintenstrahldrucker geeignet.

EP 0 671 279 A1

Die Erfindung betrifft Flächengebilde, insbesondere Aufzeichnungsmaterialien für die Tintenaufzeichnung, mit kontinuierlichen Schichten mit einer hohen Absorption für Wasser und Wasser enthaltende Lösungen, sowie auf ein Verfahren zu deren Herstellung. Die Aufzeichnungsmaterialien sind insbesondere als Medien für Tintenstrahldrucker und auch für die Diazotypie geeignet.

5 Konventionelle kontinuierliche Schichten mit hoher Absorption basieren in der Regel auf Polyvinylalkohol und/oder Polyvinylpyrrolidon. Diese Stoffe haben den Nachteil, dass sie eine gute Wasserlöslichkeit aufweisen und nur eine beschränkte Wassermenge, bezogen auf ihr Trockengewicht, aufzunehmen vermögen. Die Auftragungsmengen dieser Polymere sind wegen zu hohen Viskositäten der Lösungen ebenfalls beschränkt.

10 Anwendungsgebiete solcher Schichten findet man im Bereich der Papier-, Folien- und Textilbeschichtung. Hierzu müssen Träger für wasserenthaltende Farben ein schnelleres Trocknen erlauben, höhere Volumen an Farbe oder Lösungsmittel aufnehmen können, eine bessere Beständigkeit gegenüber Wasser aufweisen und wirtschaftlich herstellbar sein.

Die bekannten Polymere mit einer hohen Absorption auf der Basis von Acrylsäure/Methacrylsäure sowie deren Derivate wie zum Beispiel Ester, Nitrile und Amide, die in der Lage sind, bis zum mehrfachen ihrer Masse an Wasser oder Wasser enthaltende Lösungen aufzunehmen, fanden bisher für die Herstellung von absorbierenden Wegwerfartikel, wie Windeln, Fleischverpackungsmaterial, absorbierende Hygieneartikel und dergleichen, Anwendung. Diese Polymere, welche auch als "Superabsorbents" bezeichnet werden, werden jedoch in einer Form (fest) angeboten, die nicht geeignet ist zum Auftragen auf einen Träger mit herkömmlichen Streich- oder Giessverfahren zur Bildung von kontinuierlichen Schichten mit zweckmässigen Schichtdicken.

Es ist bekannt, dass neutralisierte Polymere mit hohem Carboxylgruppenanteil stark hydrophil sind. Hochmolekulare Stoffe dieser Gruppe sind in der Lage, ein Mehrfaches ihres eigenen Gewichts an Wasser oder Wasser enthaltende Lösungen aufzunehmen. Derartige Polymere mit neutralisierten Carboxylatgruppen weisen eine hohe Viskosität auf, was ihre Anwendung als Beschichtungsmittel für die gleichmässige Beschichtung von Flächengebilden wie Filmen, Folien oder Papieren schwierig macht oder gar verunmöglichlicht.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht demzufolge darin, Flächengebilde mit kontinuierlichen hochabsorbierenden oder absorbierenden Oberflächen zur Verfügung zu stellen.

30 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Flächengebilde mit kontinuierlichen hochabsorbierenden oder absorbierenden Oberflächen zur Verfügung zu stellen, deren Absorptionsefähigkeit in einer Richtung senkrecht zur Oberfläche einen Gradienten aufweist.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Flächengebilde mit kontinuierlichen hochabsorbierenden oder absorbierenden Oberflächen zur Verfügung zu stellen, deren Absorptionsefähigkeit nach einem Tintenauftrag wieder rückgängig gemacht werden kann.

Es wurde gefunden, dass derartige Gegenstände erhalten werden können, indem

- in einer ersten Stufe Flächengebilde mit Polymeren mit einem hohen Gehalt an Carbonsäuregruppen beschichtet werden und
- in einer zweiten Stufe die erhaltene Schicht neutralisiert wird.

40 Die vorliegende Erfindung betrifft demzufolge die in den Patentansprüchen definierten Gegenstände.

Die Herstellung kontinuierlicher hochabsorbierender Schichten erfolgt dadurch, dass ein Polymer mit nicht neutralisierten Carboxyl-Gruppen auf ein Trägermaterial in an sich bekannter Weise aufgetragen und in einem oder mehreren weiteren Schritten die erhaltene Schicht einer gezielten Neutralisation unterworfen wird, wodurch die Schicht die hohe Absorptionsefähigkeit erhält. Die Neutralisation kann in der Gasphase, im Sprühbad erfolgen, oder durchgeführt werden, indem auf die Beschichtung mit den sauren Gruppen eine neutralisierende Schicht aufgetragen wird, oder indem zuerst eine Vorbeschichtung aufgetragen wird, welche die Umwandlung bei der Polymer-Beschichtung durch Neutralisation bewirkt. Die Neutralisation kann auch dadurch erfolgen, dass neutralisierende Stoffe durch den Träger hindurch migrieren, so dass ein Neutralisations-Gradient innerhalb der Schicht in umgekehrter Richtung erzeugt wird, d.h. dass der pH-Wert der aufgetragenen Schicht während dem Neutralisationsvorgang vom Träger nach aussen abnimmt. Durch eine gezielt dosierte Neutralisation an der Oberfläche kann auch ein Absorptionsgradient erhalten werden, bei welchem die Absorptionsefähigkeit von der Oberfläche nach innen abnimmt. Es können in einer speziellen Ausführungsform auch Kapseln oder Partikel in das Trägermaterial eingebaut werden, die ein Neutralisationsmittel enthalten, wobei diese Kapseln, die eine dünne Haut aufweisen, unter leichtem Druck (beispielsweise einer Walze) platzen und das Neutralisationsmittel freisetzen oder von den Partikel das Neutralisationsmittel unter Erwärmen heraus diffundiert. Die Polymere können mit bi- oder höheren funktionellen Gruppen vernetzt sein, um die Anlösbarkeit durch Wasser herabzusetzen. Durch das Verfahren wird eine homogene hochabsorbierende Schicht von einer Dicke von vorzugsweise 10 µm erhalten.

Eine Suspension zur Herstellung einer homogenen hochabsorbierenden Schicht enthält beispielsweise ein Reaktionsprodukt von ungesättigten Carbonsäuren, gegebenenfalls anderen Monomeren, wie Acrylaten und dergleichen. Vor einer Beschichtung kann die Polymersuspension mit Vernetzungsmitteln, wie mit 1,3-Dichlorisopropanol, Epibromhydrin, Epichlorhydrin oder Polyglycidylether, versetzt werden. Die Vernetzung kann dann an der aufgetragenen Schicht durch Erwärmung erfolgen.

Die ungesättigten Carbonsäuren sind vorzugsweise solche, welche eine olefinische Doppelbindung und mindestens eine Carboxylgruppe enthalten. Beispiele derartiger Carbonsäuren sind: Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Muconsäure und Aconitinsäure. Als Acrylate können Methacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, und Butylacrylat als Beispiele erwähnt werden. Der Vernetzer ist, falls ein solcher erforderlich ist, ein Vinylvernetzer, der in geringem Anteil verwendet wird. Eine Vernetzung wird durch Radikal-Polymerisation erreicht.

Brauchbare Polymere sind z.B. Acrylsäure-Acrylat-Copolymere, Acrylsäure-Acrylamid-Copolymere, Acrylsäure-Olefin-Copolymere, Acrylsäure-Arylvinyl-Copolymere, Acrylsäure-Styrolsulfonsäure-Copolymere, Acrylsäure-Vinylether-Copolymere, Acrylsäure-Vinylacetat-Copolymere, Acrylsäure-Vinylalkohol-Copolymere, Copolymere von Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure mit all den obigen Comonomeren. Als Comonomere können auch silikongruppenhaltige oder halogenierte Produkte zum Einsatz gelangen, was die Hydrophobie der Schicht erhöhen würde. Den Polymeren können auch Additive zugegeben werden, z. B. Pigmente, UV-Stabilisatoren, Füllstoffe, Antioxidantien oder Substanzen, welche mit den aufgetragenen Tinten lichtechte Farbstoffe bilden.

Derartige Polymere und Copolymere sind im Handel in Form von Suspensionen erhältlich. z.B. von Rohm & Haas, Du Pont, Allied Colloids. Typische derartige Produkte sind: Acrysol RM-5® (Rohm & Haas), Acrysol ASE 95® (Rohm & Haas), Acrysol ICS-1® (Rohm & Haas), Acrysol TT-935® (Rohm & Haas), Acrysol ASE 60® (Rohm & Haas), Acrysol J-62® (Rohm & Haas), Acrysol ASE 7, DBC 2627 EB® (Belland), Elvacite 2670® (Du Pont), Elvacite 2669® (Du Pont), Rheovis CR3® (Allied Colloids), Rheovis CRX® (Allied Colloids) und Synthacryl VSC-1490® (Hoechst).

Die Auftragung der nicht neutralisierten Schicht im ersten Schritt kann mit einer Dispersion oder einer Emulsion erfolgen, die mit Additiven, wie mit beliebigen Bindemitteln, Netzmitteln und Füllstoffen, kombiniert ist, um gezielte Eigenschaften der Schicht zu erreichen. Der Einsatz von Dispersionen oder Emulsionen von Polymeren mit nicht neutralisierten Carboxyl-Gruppen und einem Festkörperanteil von bis zu 50% erlaubt wesentlich höhere Auftragsmengen.

Zusätze von Additiven, wie von Bindemitteln, Netzmitteln, UV-Stabilisatoren, Farbfixiermitteln, Pigmenten und Füllstoffen können sowohl im ersten Herstellungsschritt als auch im Neutralisations-Schritt zugegeben werden.

Die hochabsorbierenden Polyelektrolyte, die in absorbierenden Schichten der Flächegebilde der vorliegenden Erfindung zum Einsatz gelangen, besitzen in der nichtneutralisierten Form eine Viskosität von < 10 Poise, während sie in der neutralisierten Form nicht mehr streichfähig sind.

Die erfindungsgemässen Flächegebilde haben sich nicht nur für die Tintenstrahlaufzeichnung bewährt, sondern sie können auch mit guten Ergebnissen für die Diazotypie eingesetzt werden.

Beispiel 1

Probe 1 (Vorstufe)

Eine handelsübliche wässrige Dispersion (Rheovis CRX™, Allied Colloids) eines nicht neutralisierten Acrylsäure-Copolymers wird mit einem Wirebar gleichmässig auf einen 75 µm-Polyesterfilm aufgetragen und bei 120 ° C im Umluft-Trockenschrank eine Minute lang getrocknet, so dass eine gleichmässige Beschichtung mit einer Auftragsmenge von 8 g/m² entsteht.

Probe 2 (Neutralisation mit einem Amin)

Die oben beschriebene Vorstufe (Probe 1) wird mit einem Gemisch von 3 % Diethylamin und 0.1 % Saponin in Ethanol durch Überbeschichten neutralisiert. Die Überbeschichtung erfolgt durch Benetzung mit der obengenannten Lösung und anschliessendem Wegbürsten der überschüssigen Lösung mittels einer Luftbürste. Die Probe wird im Trockenschrank bei 80 ° C während einer Minute getrocknet.

Probe 3 (Neutralisation mit Ammoniak)

Die oben beschriebene Vorstufe (Probe 1) wird in einem gesättigten Dampfgemisch aus Ammoniak/Wasser bei 80 ° C neutralisiert, indem die Probe durch den Entwicklerteil einer Ammoniakdampf-Lichtpausmaschine (Heliomaschine) geführt wird.

Probe 4 (Vergleich)

Handelsübliche Inkjetfolie Kolok TB CG11.22™

Tabelle 1

Probe	1	2	3	4
Auftragsmenge	8 g/m ²	8 g/m ²	8 g/m ²	6 g/m ²
Wasseraufnahme	≤1 g/m ²	82 g/m ²	92 g/m ²	27 g/m ²

Ermittlung der Wasseraufnahme

Die Wasseraufnahme wird ermittelt, indem die Schicht durch ein Wasserbad mit einem Zusatz von 0.1% Saponin gezogen wird, so dass die Verweildauer der Schicht im Wasser etwa 3 Sekunden beträgt. Das überschüssige Wasser wird durch Abquetschen zwischen zwei Gummiwalzen abgedrückt und unverzüglich eine Differenzwägung zur Probe, welche nicht durch das Wasserbad gezogen wurde, durchgeführt. Die Wasseraufnahme wird in g/m² umgerechnet.

Beispiel 2**Probe 5**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 1, jedoch wird anstelle des Polyesterfilms ein gestrichenes Papier (Biber Amabile 150 g/m², Biberist) verwendet. Die Neutralisation erfolgt mit Diethylamin wie in Beispiel 1, Probe 2.

Probe 6

Ein Muster der obengenannten Probe 1 wird in einem weiteren Schritt mit einem Gemisch von 10% Diethylamin und 0.1% Saponin in Ethanol von der Rückseite her mit dem Luftbürstenverfahren neutralisiert, so dass die Aminlösung durch das Papier hindurch mit der dem Papier zugewandten Seite der Beschichtung reagiert. Die Probe wird im Trockenschrank bei 80 ° C während einer Minute getrocknet.

Tabelle 2

Probe	5	6
Neutralisation	einseitig	beidseitig
Tintentrocknung	150 Sekunden	105 Sekunden

Bestimmung der Tintentrocknung

Die Geschwindigkeit der Tintentrocknung wird ermittelt, indem eine Fläche von 3.6 cm² mit dem Tintenstrahlverfahren (HP Deskjet 550C, schwarze Farbe, gemischt aus Cyan, Magenta und Gelb) bedruckt und anschliessend die Trocknungszeit beurteilt wird. Das Bild ist trocken, wenn man mit dem Finger über das Bild fahren kann, ohne dass die Farbe verwischt wird.

Beispiel 3

Rheovis CRX bzw. Mischungen aus Rheovis CRXTM und einer sauren wässrigen Acrylharzdispersion (Luhdran LR8833TM, BASF) werden wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einen 75 µm Polyesterfilm aufgetragen und mit Ammoniakdampf (siehe Beispiel 1, Probe 3) neutralisiert. Die dabei entstehenden Schichten weisen eine unterschiedliche Wasserbeständigkeit auf.

Tabelle 3

Probe	7	8	9
Rheovis CRX	5 g	3 g	2 g
Luhdran LR 8833	0 g	2 g	3 g
Wasserbeständigkeit	60 %	70 %	90 %

Ermittlung der Wasserbeständigkeit

Die Wasserbeständigkeit wird ermittelt, indem eine Fläche von 3.6 cm² mit dem Tintenstrahlverfahren (HP Deskjet 550C, schwarze Farbe, gemischt aus Cyan, Magenta und Gelb) bedruckt wird und die Folien nach dem Trocknen 20 Sekunden unter fließendes Wasser von ca. 15° C gehalten werden. Die auf der Folie zurückbleibende Farbe ist ein Mass für die Wasserbeständigkeit.

Beispiel 4**Probe 10**

Zu 6 g Rheovis CRXTM werden 0.5 g einer 4.5 %igen, wässrigen Polyvinylalkohollösung (Gohsenol KH-17TM, Nippon Gohsei) zugegeben. Es entsteht dabei eine mittelviskose Mischung. Das Gemisch wird wie in Beispiel 1, jedoch mit einer erhöhten Auftragsmenge von 26 g/m² Trockenauftrag auf einen Polyesterfilm beschichtet, mit Ammoniakdampf (siehe Beispiel 1, Probe 3) neutralisiert und die Wasseraufnahme sowie die Tintentrocknung ermittelt. Zum Vergleich wird Probe 3 angeführt.

Tabelle 4

Probe	3	10
Auftragsmenge	8 g/m ²	26 g/m ²
Wasseraufnahme	80 g/m ²	120 g/m ²
Tintentrocknung	7 Min.	5 Min.

Beispiel 5**Probe 11 (Verwendung in der Diazotypie)**

Die Probe 3 aus Beispiel 1 wird eine weitere Minute bei 80 °C nachgetrocknet und anschliessend mit einer wässrigen Diazolösung sensibilisiert.

Die Sensibilisierung erfolgt durch Beschichten mittels Luftbürste. Bei der Sensibilisierungslösung handelt es sich um eine Diazo-Lösung ohne Zusatz von Kupplern.

Die Sensibilisierte Probe wird im Trockenschrank bei 80 °C während 1 Min. getrocknet.

Die Probe wird mit einer beliebigen Vorlage auf einer Lichtpausmaschine belichtet und anschliessend in einer Halbfeucht-Entwicklungseinheit (TecoprintTM, Multitec) mit einem Entwickler entwickelt. Als Entwicklerlösung dient ein Halbfeucht-Entwickler (EcoliquidTM, Multitec). Es entsteht ein Bild mit guter Entwicklung.

Beispiel 6**Probe 12**

Die in Beispiel 1 beschriebene Dispersion wird mit 0.4% Reisstärkepulver (Amyzet TKTM, Amylum) versetzt, auf einen Polyesterfilm beschichtet und mit Diethylamin neutralisiert (siehe Beispiel 1, Probe 2). Die dabei entstehende Schicht weist im Vergleich zu Probe 2 eine erhöhte Oberflächenrauigkeit auf.

Probe 13

In einem weiteren Versuch wird der Füllstoff (Amyzet TKTM) erst im Neutralisationsschritt zugegeben, indem 0.6 % Reisstärkepulver und ein Zusatz von 0.5% Polyvinylpyrrolidon (Luviskol K90TM, BASF) in die Neutralisationslösung gegeben werden, so dass die Oberflächenrauigkeit erst bei der Überbeschichtung erzeugt wird. Durch den geringen Zusatz von PVP wird der Füllstoff an die Schicht gebunden.

Tabelle 5

Probe	2	12	13
Amyzet TK	0 %	4 %	6 %
Zusatz	-	erste Schicht	Neutralisation
Klebrigkeit	stark	kein Kleben	kein Kleben

Durch die erhöhte Oberflächenrauigkeit lassen sich frisch bedruckte Schichten stapeln, ohne dass die Farbe auf die Rückseite der darüberliegenden Schicht übertragen wird. Zudem werden die Transporteigenschaften in Tintenstrahldruckern (Papiereinzug) sowie das Handling (Empfindlichkeit für Fingerabdrücke) der beschichteten Folien verbessert.

Ermittlung der Klebrigkeit

Ein Balken von 1 cm Breite wird mit dem Tintenstrahlverfahren (Siemens ISP 92C, schwarze Farbe) bedruckt. Die Probe wird 10 Minuten an der Luft liegen gelassen. Anschliessend wird ein Blatt Polyester auf die Druckfarbe gelegt und mit dem Finger leicht angedrückt. Der Polyester wird nach 10 Sekunden entfernt. Beim Wegziehen des Polyesters ist ein Geräusch zu hören, wenn die Schicht noch klebrig ist.

Beispiel 7

Es wird von der Vorstufe aus Beispiel 1 ausgegangen. Die Neutralisation erfolgt mit einer 3% igen ethanolischen Diethylaminlösung unter Zusatz von verschiedenen Konzentrationen von Aziridin. (Crosslinker CX-100, Polyvinylchemie) Die dabei entstehenden Schichten weisen unterschiedliche Wasseraufnahmevermögen auf, bei gleichbleibender Auftragsmenge des getrockneten Filmes von 8 g/m².

Tabelle 6

Probe	14	15	16	17
Zusatz Aziridin	0%	1.5%	3.0%	6.0%
Wasseraufnahme	80 g/m ²	34 g/m ²	21 g/m ²	7 g/m ²

Beispiel 8**Probe 18**

Ausgehend von der mit Ammoniak neutralisierten Schicht aus Beispiel 1 wird nach dem Bedrucken mit dem Tintenstrahlverfahren die Wasserbeständigkeit durch Erwärmen im Trockenschrank während 1 Min.

bei 120 °C erheblich verbessert, indem Ammoniak ausgetrieben wird.

Probe 19

- 5 In einen weiteren Versuch wird die mit Ammoniak neutralisierte Schicht (Probe 1) nach dem Bedrucken mit dem Tintenstrahlverfahren mit einer 1 N Essigsäure benetzt und die Probe bei 80 °C im Trockenschrank während einer Minute getrocknet.

Die obigen Proben werden in der nachstehenden Tabelle der Probe 2 von Beispiel 1 gegenübergestellt.

10 Tabelle 7

	Probe	2	18	19
	Wasseraufnahme	80 g/m ²	7.6 g/m ²	1.6 g/m ²
15	Wasserbeständigkeit	60 %	80 %	90 %

Beispiel 9

20

Verschiedene handelsübliche Dispersionen von Polymeren, die Carboxylgruppen enthalten, werden wie in Beispiel 1 auf Polyester beschichtet und vor der Neutralisation die Wasseraufnahme bestimmt. Anschließend wird mit Ammoniak (siehe Beispiel 1, Probe 3) neutralisiert und erneut das Wasseraufnahmevermögen bestimmt.

25

Tabelle 8

	Nr.	Name	Lieferant	C.P	Ion	%	pH	Bemerkungen	AM	Ws	Wn
30	20	Acrysol RM-5	R&H		A	30	3	wässrige Dispersion	5	<0.3	2.5
	21	Acrysol ASE 95	R&H	-	A	18	3	wässrige Dispersion	10	<0.3	1.2
	22	Acrysol ICS-1	R&H		A	30	3	wässrige Dispersion	11	<0.3	9.2
35	23	Acrysol TT-935	R&H	X	A			wässrige Dispersion	11	<0.3	7.4
	24	Acrysol ASE 60	R&H	X	A	28	3.5	wässrige Dispersion	7	<0.3	2.8
	25	Acrysol J-62	R&H		A	50		wässrige Dispersion	10	<0.3	0.3
	26	Acrysol ASE 75	R&H	-	A	40	3.0	wässrige Dispersion	11	<0.3	1.8
40	27	DBC 2627 EB	Belland					Lösung in Aceton	6	<0.3	1.0
	28	Elvacite 2670	Du Pont					Lösung in Ethanol	5	<0.3	1.0
	29	Elvacite 2669	Du Pont					Lösung in Ethanol	3.5	<0.3	1.5
45	30	Rheovis CR3	All.Col			30	3.5	wässrige Dispersion	8	<0.3	11
	31	Rheovis CRX	All.Col.			30	3.5	wässrige Dispersion	8	<0.3	10
	32	Synthacryl VSC-1490	Hoechst					Lösung in Aceton	10	<0.3	0.5
50	Erklärungen zur Tabelle Lieferant: R&H = Rohm & Haas CP: Copolymer Ion: Ionogenität, A = anionisch, n = nicht ionogen % Festkörpergehalt der Polymerlösung / Dispersion AM Auftragsmenge trocken auf Polyester in g/m ² 55 Ws Wasseraufnahme in g, bezogen auf 1g Festkörper, nicht neutralisiert Wn Wasseraufnahme in g, bezogen auf 1g Festkörper, neutralisiert										

Patentansprüche

1. Flächengebilde mit einer absorbierenden Oberfläche geeignet als Aufzeichnungsmaterial für die Verwendung mit Tinte, bestehend aus einer Trägerschicht und mindestens einer wasserabsorbierenden Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierende Schicht kontinuierlich ist und im wesentlichen aus einem Polyelektrolyt besteht, der Einheiten enthält, die neutralisierte Carboxyl-Gruppen aufweisen, wobei der Polyelektrolyt in der protonierten Form wasserunlöslich ist.
2. Flächengebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Copolymer oder eine Mischung davon ist, deren Carboxyl-Gruppen neutralisiert sind.
3. Flächengebilde nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierende Schicht aus einem Polyelektrolyt mindestens das Einfache ihres Eigengewichtes an Wasser aufnehmen kann.
4. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerschicht aus Papier oder aus transparentem oder opakem Kunststofffilm besteht.
5. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der absorbierenden Schicht 2 bis 30 μm und vorzugsweise 5 bis 15 μm beträgt.
6. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerschicht vernetzt ist.
7. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägerschicht beidseitig mit einer wasserabsorbierenden Schicht beschichtet ist.
8. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wasserabsorbierende Schicht andere Polymere oder Copolymere, UV-Absorber, Pigmente oder Fixiermittel enthält.
9. Verfahren zur Herstellung von Flächengebilden mit einer absorbierenden Oberfläche, geeignet als Aufzeichnungsmaterial für die Verwendung mit Tinte, bestehend aus einer Trägerschicht und mindestens einer kontinuierlichen wasserabsorbierenden Schicht, die im wesentlichen aus einem Polyelektrolyt besteht, der Einheiten enthält, die neutralisierte Carboxyl-Gruppen aufweisen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) in einem ersten Schritt ein Polymer, das Einheiten enthält, die Carboxyl-Gruppen aufweisen, auf ein Trägermaterial aufgetragen wird und
 - b) in einem zweiten Schritt die Carboxyl-Gruppen in der erhaltenen Schicht mindestens teilweise neutralisiert werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass im ersten Schritt eine Dispersion, Emulsion oder Lösung eines Polymers oder Copolymers, die Einheiten aufweisen, die Carboxyl-Gruppen enthalten, aufgetragen wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer, das Einheiten enthält, die Carboxyl Gruppen aufweisen, ein Acrylsäure- oder Methacrylsäure-Copolymer oder eine Mischung davon ist.
12. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial Papier ist.
13. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial eine transparente oder opake Kunststoff-Folie, insbesondere eine Polyester-Folie ist.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Neutralisation im zweiten Schritt durch Ammoniak oder durch ein Amin, wie Diethylamin, durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Neutralisation im zweiten Schritt durch Ammoniak oder durch ein Amin vor oder gleichzeitig mit der Auftragung einer Polymerschicht auf die

wasserabsorbierende Schicht durchgeführt wird.

- 5 **16.** Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein Trägermaterial verwendet wird, das Kapseln oder Partikel mit einer neutralisierenden Substanz enthält, wobei die Neutralisation im zweiten Schritt durch Druck oder Erwärmen erfolgt, wobei die Kapseln das Neutralisationsmittel freisetzen oder dieses aus den Partikeln heraus diffundiert.
- 10 **17.** Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass dem Polymer, das im ersten Schritt aufgetragen wird, Additive, wie Netzmittel, Stärke, Pigmente oder UV-Stabilisatoren, zugemischt werden.
- 15 **18.** Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass nach einer Neutralisation mit Ammoniak der überschüssige Ammoniak durch Trocknen bei einer Temperatur zwischen 70 und 150 °C ausgetrieben wird.
- 20 **19.** Verwendung des Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Bedrucken mit Tintenstrahldruckern.
- 25 **20.** Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufzeichnungsmaterial nach dem Bedrucken wasserfest gemacht wird, indem die Carboxylgruppen des Polyelektrolyten in die saure Form übergeführt werden.
- 30 **21.** Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Bedrucken die wasserabsorbierende Schicht im Aufzeichnungsmaterial durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure hydrophobiert wird.

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 81 0155

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US-A-4 446 174 (MASAKAZU MAEKAWA ET AL) * Spalte 5, Zeile 15 - Zeile 31; Ansprüche 1-8 *	1-21	B41M5/00
A	EP-A-0 496 017 (HONSHU PAPER) * Ansprüche 1-4 *	1-21	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
DEN HAAG		10. August 1994	
		Prüfer	
		Fouquier, J-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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			