

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 683 057 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95106784.2**

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/00, G03G 7/00,
D21H 19/58, B41M 5/38**

(22) Anmeldetag: **05.05.95**

(30) Priorität: **19.05.94 DE 4417520
19.10.94 DE 4436844**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.11.95 Patentblatt 95/47

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

(71) Anmelder: **FELIX SCHOELLER JR. FOTO- UND
SPEZIALPAPIERE GmbH & Co. KG.
Burg Gretesch
D-49086 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder: **Gumbiowski, Rainer, Dr. Dipl.-Chem.
Goldpohl 34
D-49134 Wallenhorst (DE)
Erfinder: Ebisch, Rolf, Dr. Dipl.-Chem.
Dr.-Eckener-Strasse 14a
D-49080 Osnabrück (DE)
Erfinder: Schulz, Hartmut, Dr. Dipl.-Ing.
Kurt-Schumacher-Strasse 32
D-49134 Wallenhorst (DE)**

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

(54) **Papier für thermische Bildübertragung auf flächige poröse Oberflächen.**

(57) Ein Papier für die thermische Bildübertragung auf flächige poröse Oberflächen ist durch einen Papierträger und eine darauf aufgebrachte Schicht, die ein Ethylen-Copolymer oder ein Ethylen-Copolymergemisch enthält und eine farbstoffaufnehmende Schicht gekennzeichnet.

EP 0 683 057 A1

Die Erfindung betrifft ein Papier für thermische Bildübertragung auf flächige poröse Oberflächen wie Textilien.

Es gibt verschiedene Verfahren, die es erlauben, individuelle, persönliche Bilder oder Motive auf Textilien zu übertragen.

5 Eines dieser Verfahren ist in der DE 26 53 654 A1 beschrieben. Hierbei handelt es sich um die Schaffung langlebiger, auf xerografische Weise erzeugter Bilder auf Tuch. Diese Aufgabe wird durch die Herstellung einer siliconbeschichteten Bahn mit einer darauf nachgeordneten Überzugsschicht, auf der das Bild xerografisch erzeugt werden soll, gelöst. Das Tonerbild auf der Überzugsschicht kann weiter durch Wärme- und Druckeinwirkung in einer Laminierungs-
10 presse bei ca. 180 °C innerhalb von 30 Sekunden auf das Textilgut übertragen werden.

Nachteilig an diesem Übertragungspapier ist die Siliconbeschichtung. Beim Ablösevorgang nach der Bildübertragung, bei dem das siliconbeschichtete Papier von der Textilunterlage abgezogen wird, bleiben Siliconreste auf den Fasern der Textilunterlage haften. Ferner ist die Waschbarkeit der auf das Textilgut übertragenen Bilder unbefriedigend.

15 Auch die DE 42 10 976 A1 betrifft Verfahren zum Übertragen von auf Druckvorlagen befindlichen Abbildungen auf Stoffe, wobei diese Druckschrift eine Druckvorlage beschreibt, die entweder aus silikonisiertem Papier besteht, und deshalb die zuvor beschriebenen Nachteile aufweist, oder aber die Druckvorlage mit einer Mischung aus Ethylen/Vinylacetat und Paraffinwachs beschichtet ist. Im Hinblick auf den Ablösevorgang nach der Bildübertragung erwiesen sich auch die mit Paraffin beschichteten Druckvorlagen
20 als nachteilig.

In der EP 0 479 882 A1 wird ein Verfahren sowie das dazugehörige Übertragungspapier zum Übertragen von Darstellungen auf eine poröse Unterlage beschrieben, wobei das Papier aus einem gestrichenen, eine PE-Schicht enthaltenden Trägerpapier besteht. Die zu übertragenden Bilder werden auf das Papier durch Trockenkopieren gedruckt und anschließend durch Wärme- und Druckeinwirkung auf die
25 Textilunterlage übertragen.

Nachteilig an dem Übertragungspapier ist die unzureichende Farbdensität der mit Hilfe dieses Papiers auf die Unterlage übertragenen Bilder.

Die EP 0 466 503 A1 beschreibt einen Bildträger zur Verwendung in Bildübertragungsverfahren aus einem flexiblen Bahnmaterial und zwei darauf aufgetragenen Schichten. Die erste Schicht, die direkt auf dem Bahnmaterial ausgebildet ist, ist eine polymere Schicht auf der Basis von Ethylen oder eines
30 Acryllacks, die zweite auf der ersten Schicht ausgebildete Schicht ist eine thermoplastische Schicht. Bei der Übertragung des Bilds auf das textile Substrat geht die thermoplastische auf dasselbe über, während das flexible Bahnmaterial mit der polymeren Beschichtung abgetrennt wird.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Papier zu entwickeln, mit dessen Hilfe xerografisch erzeugte Tonerbilder oder durch thermische Verfahren erzeugte Bilder auf flächige poröse Oberflächen, insbesondere
35 Textilunterlagen, mit hoher Farbdensität und Auflösung übertragen werden können.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Papier für die thermische Bildübertragung auf flächige poröse Oberflächen, gekennzeichnet durch einen Papierträger und eine darauf ausgebildete Schicht, die ein Ethylen-Copolymer oder ein Ethylen-Copolymergemisch und eine farbstoffaufnehmende Schicht enthält.

40 Das Ethylen-Copolymer enthält insbesondere 10 bis 35 Mol% eines weiteren Monomers.

Das Ethylen-Copolymer kann insbesondere ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer oder ein Ethylen/(Meth)acrylsäurealkylester-Copolymer sein. Aber auch eine Mischung dieser Copolymere kann eingesetzt werden.

Der Gehalt des Vinylacetats oder des (Meth)acrylsäurealkylesters im Ethylen-Copolymer beträgt in der besonderen Ausgestaltung der Erfindung 10 bis 35 Mol.%.

45 Das Ethylen/(Meth)acrylsäurealkylester-Copolymer kann aus der Gruppe folgender Copolymere ausgewählt werden: Ethylen/Methyl(meth)acrylat, Ethylen/Ethyl(meth)acrylat, Ethylen/Propyl(meth)acrylat, Ethylen/n-Butyl(meth)acrylat oder Ethylen/iso-Butyl(meth)acrylat sowie Mischungen aus diesen.

Die das Ethylen-Copolymer enthaltende Schicht wird auf ein Trägerpapier aufextrudiert. Das Auftrags-
50 gewicht der Schicht beträgt 10 bis 50 g/m². Vor der Extrusionsbeschichtung wird die Papieroberfläche einer Coronaentladung ausgesetzt.

Als Trägerpapier kann jedes Papier eingesetzt werden. Insbesondere jedoch geeignet ist ein hochgeleimtes neutrales Basispapier mit einem Flächengewicht von 60 bis 200 g/m². Das Basispapier kann mit Stärke oder Polyvinylalkohol oberflächengeleimt sein und weist von beiden Seiten eine Oberflächenglätte von 20 bis 300 Bk. aus.

55 Die auf der ein Ethylen-Copolymer enthaltenden Schicht aufgetragene farbstoffaufnehmende Schicht enthält ein Polymer mit niedriger Filmbildungstemperatur.

Dieses Polymer kann insbesondere ein Acrylsäureester-Copolymer, ein Styrol/Butadien- oder Acrylnitril/Butadien-Latex sein. Aber auch andere Polymere, die eine gute Affinität zu den zum Bedrucken

verwendeten Farbstoffen oder Tonern aufweisen, können eingesetzt werden.

In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung kann die farbstoffaufnehmende Schicht zusätzlich ein Antihafmittel enthalten. Besonders gut geeignet sind hierfür feinteilige Kieselsäuren, insbesondere eine Aluminium-dotierte feindisperse Kieselsäure.

5 Es hat sich gezeigt, daß sich die Papiereigenschaften im Hinblick auf die Stapelfähigkeit und den gleichmäßigen störungsfreien Durchlauf während der Reproduktion auf das Papier noch erheblich verbessern lassen, wenn die farbstoffaufnehmende Schicht zusätzlich anorganische und/oder organische Pigmente enthält.

10 Insbesondere geeignet sind hierfür hohle oder feste Harzpartikeln aus der Styrolfamilie, wie Polystyrol, oder aus Acrylharz, wie Polymethylmethacrylat, oder Harze aus einem Styrol/Acrylsäure(ester)-copolymer.

Ebenfalls geeignet ist Stärke, die als Pigment zu betrachten ist, weil sie direkt in die Beschichtungslösung eingerührt wird und drin suspendiert ist.

Geeignete anorganische Pigmente sind beispielsweise TiO_2 , CaCO_3 , ZnO , ZnS , ZnSO_4 , Sb_2O_3 , CaSO_4 , Kaolin, Talkum oder Mischungen daraus.

15 Die Menge des Pigments in der farbempfangenden Schicht beträgt 10 bis 90 Gew.%, insbesondere 30 bis 70 Gew.%, bezogen auf die trockene Schicht.

Die genannten Eigenschaften werden durch Messung eines sogenannten Friktionskoeffizienten beurteilt. Dieser wird in einem Zugkraftprüfgerät nach dem Frank-Prinzip gemessen. Der Einsatz der Pigmente in der farbstoffaufnehmenden Schicht führt zu Friktionskoeffizienten von kleiner als 4N. Der Friktionskoeffizient ist die Kraft, die aufzuwenden ist, um die Rückseite eines Blatts gegen die Vorderseite zu verschieben.

20 Die farbstoffaufnehmende Schicht wird aus einer wäßrigen Beschichtungslösung aufgetragen. Hierzu können alle gebräuchlichen Auftrags- und Dosierverfahren verwendet werden. Das Auftragsgewicht der farbstoffaufnehmenden Schicht beträgt 0,1 bis 0,5 g/m².

Die Oberfläche des erfindungsgemäßen Papiers läßt sich mit Hilfe von non-impact-Verfahren, wie z.B. Laserdrucker und -Kopierer mit jedem beliebigen Motiv bedrucken, das anschließend auf alle synthetische oder natürliche Gewebe, aber auch auf andere flächige Gegenstände übertragen werden kann. Hierzu wird das mit einem Motiv versehene Papier mit einer flächigen Unterlage in Kontakt gebracht. Die Übertragung findet durch Wäreme (130 - 180 °C) und Druckeinwirkung ($34,5 \times 10^4 \text{ N/m}^2$) statt, und nur das Trägerpapier wird danach von der Unterlage abgezogen. Das übertragene Bild dringt völlig in die Fasern der Unterlage ein.

Im Vergleich zu den herkömmlichen oder im Stand der Technik beschriebenen Übertragungsverfahren können folgende Vorteile genannt werden:

- höhere Farbbrillanz (bessere Farbwiedergabe);
- gleichmäßiger störungsfreier Durchlauf während der Reproduktion auf das erfindungsgemäße Papier;
- 35 - bessere Stapelfähigkeit;
- Waschechtheit des übertragenen Bildes auf dem Textilgut;
- vollständige Abtrennung der bedruckten Schicht ohne Rückstände auf dem abgezogenen Papier;
- umweltfreundliche Bildübertragung, da nach Abzug nur noch das unbeschichtete Trägerpapier verbleibt.

40 Die Erfindung soll mit Hilfe nachfolgender Beispiele näher beschrieben werden.

Beispiel 1

Die Vorderseite eines neutralgeleimten Basispapiers mit einem Flächengewicht von 80 g/m² wurde nach Corona-Vorbehandlung mit den in der folgenden Tabelle angegebenen Copolymeren bzw. Copolymermischungen extrusionsbeschichtet und anschließend mit einer wäßrigen Dispersion eines carboxylierten Styrol/Butadien-Copolymers (4,5 Gew.% Feststoffgehalt) beschichtet und getrocknet (Auftragsgewicht 0,2 g/m²).

50

55

	Copolymer	Zusammensetzung, Gew. %					
		1a	1b	1c	1d	1e	1f
5	Ethylen/Vinylacetat mit 33 Mol. % Vinylacetat (ELVAX 150-W, Du Pont)	100	-	-	-	-	-
	Ethylen/Vinylacetat mit 28 Mol. % Vinylacetat (Evatane 28/40, Elf Atochem)	-	100	-	-	-	25
	Ethylen/Vinylacetat mit 14 Mol. % Vinylacetat (Escorene Ultra 00714, Exxon)	-	-	100	-	-	-
10	Ethylen/n-Butylacrylat mit 35 Mol. % n-Butylacrylat (Enathene EA 80808, Quantum)	-	-	-	100	-	75
	Ethylen/Methylacrylat mit 15 Mol. % Methylacrylat (Lotryl 15 MA 03, Elf Atochem)	-	-	-	-	100	-
15	Auftragsgewicht g/m ²	15	25	35	20	20	20

Alle Beschichtungen wurden in einem Schmelztemperaturbereich von 180 - 250 °C und 110 m/min Maschinengeschwindigkeit durchgeführt.

20 Auf diese Weise beschichtete Papiere wurden in einem Kopierverfahren (Laserdrucker) mit Bildern versehen und anschließend mit einer Textilunterlage (Gewebe aus 100 % Baumwolle) in einer Presse in Kontakt gebracht, in der durch Wärme (180 °C) und Druck (34,5 x 10⁴ N/m²) die Übertragung der Bilder auf die Textilunterlage erfolgte. Nach der Übertragung wurde der Papierträger abgezogen.

25 Die bedruckte Textilunterlage wurde bei 30 °C mit herkömmlichen Waschmitteln gewaschen und danach begutachtet.

Beispiel 2

30 Das mit Ethylen/Vinylacetat-Copolymer (28 Mol.% Vinylacetat) beschichtete Papier wurde mit folgenden wäßrigen Dispersionen beschichtet:

	Bestandteile	Zusammensetzung, Gew. %			
		2a	2b	2c	2d
35	Acrylsäureester/Vinylacetat/Vinylchlorid-Copolymer 50 %ige Disp. (Acronal 300 D, BASF)	10	-	10	-
	Carboxylierter Acrylsäureester 32 %ige Disp. (Carboset XPD 1242, Goodrich)	-	15	-	-
40	Carboxyl. Styrol/Butadien-Latex, 50 %ige Disp. (Dow Latex 945, Dow Chem.)	-	-	-	10
	pyrogene Kieselsäure 10 %ig im Wasser (Cab-o-sil M5, Cabot GmbH)	-	-	-	30
	Al-dotierte feindisperse Kieselsäure, 30 %ig im Wasser (Ludox AM, Du Pont)	-	-	10	-
45	Wasser	90	85	80	60
	Auftragsgewicht g/m ²	0,15	0,15	0,25	0,3

50 Die Beschichtungsmassen wurden mit einem Schöpfwalzensystem auf die zu beschichtende Oberfläche aufgetragen, mit einer Glattrakel dosiert und im Heißluftkanal bei Lufttemperaturen von ca. 80 °C getrocknet. Die Maschinengeschwindigkeit betrug 100 m/min.

Die auf diese Weise beschichteten Papiere wurden in einem Kopierverfahren bebildert und anschließend wie im Beispiel 1 mit einer Textilunterlage in Kontakt gebracht. Nach durchgeführter Bildübertragung wurde der Papierträger von der Textilunterlage abgezogen.

55 Die bedruckte Textilunterlage wurde bei 30 °C gewaschen und danach begutachtet.

Vergleichsbeispiel

Ein nach EP 0 479 882 hergestelltes Übertragungspapier wurde wie im Beispiel 1 mit Bildern versehen und zur Bildübertragung auf eine Textilunterlage wie im Beispiel 1 eingesetzt.

5

Prüfergebnisse

Die gemäß den Beispielen hergestellten Papiere wurden mit Hilfe eines Laserdruckers bebildert und anschließend mit einer Textilunterlage in Kontakt gebracht. Nach durchgeführter Bildübertragung wurde an der bedruckten Textilunterlage die Farbdensität gemessen.

10

Die Densitätsmessungen erfolgten vor und nach einem Waschvorgang mit herkömmlichen Waschmitteln bei 30 °C. Das hierzu verwendete Gerät war ein Original Reflection Densitometer SOS-45. Die Messungen erfolgten für die Grundfarben Gelb, Cyan, Magenta und Schwarz.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß mit den erfindungsgemäß hergestellten Transferpapieren die Übertragung von Bildern mit höheren Werten der Farbdensität möglich ist. Insbesondere jedoch ist auf den geringeren Densitätsverlust nach einem Waschvorgang hinzuweisen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1 Prüfergebnisse

Beispiel	Farbdensität							
	gelb		cyan		magenta		schwarz	
	a	b	a	b	a	b	a	b
1a	0,15	0,13	0,74	0,54	0,78	0,60	1,58	0,77
1b	0,14	0,12	0,72	0,53	0,76	0,58	1,55	0,70
1c	0,13	0,11	0,65	0,36	0,77	0,51	1,42	0,58
1d	0,14	0,11	0,70	0,52	0,76	0,59	1,56	0,78
1e	0,13	0,12	0,66	0,38	0,75	0,54	1,48	0,61
1f	0,14	0,12	0,72	0,54	0,76	0,60	1,56	0,72
2a	0,14	0,13	0,74	0,55	0,78	0,60	1,60	0,80
2b	0,15	0,13	0,74	0,57	0,78	0,60	1,58	0,78
2c	0,14	0,12	0,75	0,60	0,77	0,59	1,55	0,85
2d	0,14	0,13	0,74	0,58	0,77	0,60	1,56	0,82
Vergleich	0,17	0,10	0,61	0,33	0,71	0,40	1,31	0,53

a - vor dem Waschen
b - nach dem Waschen bei 30 °C

Patentansprüche

- Papier für thermische Bildübertragung auf flächige poröse Oberflächen mit polymeren Schichten, gekennzeichnet durch einen Papierträger und eine darauf ausgebildete Schicht, die ein Ethylen-Copolymer oder ein Ethylen-Copolymergemisch und eine farbstoffaufnehmende Schicht enthält.
- Papier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer 10 bis 35 Mol% eines weiteren Monomers enthält.

3. Papier nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen-Copolymer ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer ist.
- 5 4. Papier nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen-Copolymer ein Ethylen/(Meth)acrylsäurealkylester-Copolymer ist.
5. Papier nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die farbstoffaufnehmende Schicht ein Polymer mit niedriger Filmbildungstemperatur enthält.
- 10 6. Papier nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Acrylsäureester-Copolymer, Styrol-Butadien- oder Acrylnitril-Butadien-Latex ist.
7. Papier nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die farbstoffaufnehmende Schicht noch andere Zusatzstoffe wie Antihafmittel enthält.
- 15 8. Papier nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Antihafmittel eine Kieselsäure ist.
9. Papier nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselsäure eine Aluminium-dotierte feindisperse Kieselsäure ist.
- 20 10. Papier nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die farbstoffaufnehmende Schicht zusätzlich anorganische oder organische Pigmente enthält.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 6784

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X,D	DE-A-42 10 976 (B.ÖZ) * Spalte 1, Zeile 22 - Zeile 52 * * Ansprüche 1-12 * ---	1-10	B41M5/00 G03G7/00 D21H19/58 B41M5/38
X,D	EP-A-0 466 503 (D.D.KALRO) * Seite 2, Zeile 12 - Zeile 42 * * Seite 3, Zeile 6 - Zeile 16 * * Ansprüche 1,6,7; Beispiele 1-3 * ---	1-10	
X	EP-A-0 228 835 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) * Seite 4, Zeile 16 - Seite 5, Zeile 4 * * Seite 10, Zeile 14 - Zeile 35 * * Abbildung 1; Beispiel 1 * ---	1-10	
X	US-A-5 242 739 (F.J.KRONZER ET AL.) * Spalte 1, Zeile 16 - Zeile 32 * * Spalte 3, Zeile 45 - Spalte 4, Zeile 50; Abbildung 1 * -----	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B41M G03G D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 3. August 1995	Prüfer Bacon, 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 Patentedokument, 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	