

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 764 546 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.03.1997 Patentblatt 1997/13

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/00**

(21) Anmeldenummer: **96114450.8**

(22) Anmeldetag: **10.09.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI LU NL SE

(30) Priorität: **21.09.1995 DE 19535072**

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

(72) Erfinder:
• **Westfal, Horst
49191 Belm (DE)**
• **Diekmann, Andreas
49170 Hagen (DE)**
• **Lönker, Sonja
49134 Wallenhorst (DE)**

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

(54) **Aufzeichnungsmaterial für das Ink Jet Druckverfahren**

(57) Die Erfindung beruht auf einem Aufzeichnungsmaterial für das Ink Jet Druckverfahren. Es zeichnet sich aus durch gute Wischfestigkeit, Bildschärfe und Farbdensität bei nur sehr geringem Farbtransfer.

Die Tintenaufnahmeschicht besteht aus einem Pigment und einer carboxylgruppenmodifizierten Gelatine.

EP 0 764 546 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für das mehrfarbige Tintenstrahl-Druckverfahren (Ink Jet Verfahren).

Bei dem Ink Jet Verfahren werden Tröpfchen einer Aufzeichnungsflüssigkeit auf die Oberfläche des Trägermaterials mittels unterschiedlicher Techniken aufgetragen.

Bei der Tropfenerzeugung gibt es grundsätzlich zwei Verfahrensvarianten.

Bei der Methode der kontinuierlichen Tropfenerzeugung wird unter Hochdruck ein permanenter Tröpfchenstrom aus der Düse getrieben. Die nicht für den Bildaufbau benötigten Tropfen werden durch verschiedene Prinzipien wieder dem Tintenvorratsbehälter zugeführt.

Bei der Drop-On-Demand Methode wird nur an den zu bebildern Stellen auf Abruf ein Tintentröpfchen erzeugt.

Durch eine digitale elektronische Steuerung ist es möglich, Bilder mit sehr hoher Auflösung direkt aus elektronischen Daten zu drucken.

An das Aufzeichnungsmaterial werden große Anforderungen gestellt. Zu den wichtigsten Anforderungen gehören:

- hohe Auflösung,
- hohe Farbdichte,
- hohe Lichtstabilität,
- gute Wischfestigkeit,
- gute Wasserfestigkeit,
- gute Naßriebfestigkeit,
- hohe Tintenabsorptionsfähigkeit und
- universelle Einsatzmöglichkeit.

Diese Forderungen widersprechen sich teilweise. Durch die Vielzahl der eingesetzten Ink Jet Drucker und der unterschiedlichen Tinten lassen sich Eigenschaften wie Wischfestigkeit und Farbdichte nur sehr schwer in Einklang bringen. Ebenso stehen die Forderungen nach hoher Auflösung und Wischfestigkeit im Widerspruch.

Ein Aufzeichnungsmaterial für das mehrfarbige Ink Jet Druckverfahren besteht im allgemeinen aus einem Träger und einer darauf angeordneten Empfangsschicht. Als Träger eignen sich Materialien wie Papier und Folien. Die Empfangsschicht besteht in der Regel aus einem Bindemittel/Pigment Gemisch.

Die Pigmente erhöhen den Weißgrad des Trägermaterials und führen zu einer besseren Retention der Farbstoffe an der Oberfläche des Blattes. Eine hohe Pigmentkonzentration führt zu großer Porosität (DE-PS 30 24 205) und damit zu einer guten Wischfestigkeit. Gleichzeitig werden aber auch Farbstoffe aus der Tinte in das Innere des Aufzeichnungsmaterials hereingezogen und damit die Farbdichte des Bildes verschlechtert.

Bindemittel für die Empfangsschichten sind beispielsweise Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke und Acrylate.

Die DE-PS 22 34 823 beschreibt ein mit Gelatine überzogenes Papier für den Ink Jet Druck. Durch den Gelatineüberzug soll die Wischfestigkeit verbessert und das Auflösungsvermögen erhöht werden. Nachteilig ist, daß die aufgetragenen Bildzeichen nicht in der gewünschten kurzen Zeit, sondern erst nach mehr als 10 Sekunden ausreichend wischfest sind.

Ein weiterer Nachteil ist die lange Trockenzeit, die bei Gelatineschichten in der Regel mehr als 15 Minuten beträgt.

Die japanische Offenlegungsschrift JP 61-261 089 beschreibt als Bindemittel in der Empfangsschicht eine Mischung aus Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und einem kationischem Harz. Diese Mischung soll eine schnelle Trocknung und eine hohe Bildschärfe gewährleisten. Die Naßriebfestigkeit ist aber bei dieser Bindemittelmischung schlecht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Aufzeichnungsmaterial für das Ink Jet Druckverfahren herzustellen, das die angegebenen Nachteile nicht aufweist und sich insbesondere durch einfachen Schichtaufbau, hohe Tintenabsorptionsfähigkeit, in Kombination mit hoher Farbdichte und guter Wischfestigkeit auszeichnet. Außerdem soll das Aufzeichnungsmaterial möglichst für alle Drucker- und Tintentypen einsetzbar sein.

Diese Aufgabe wird durch ein Aufzeichnungsmaterial gelöst, das aus einem Träger und einer gelatine- und pigmenthaltigen Tintenaufnahmeschicht besteht, wobei die Tintenaufnahmeschicht eine carbonylmodifizierte Gelatine enthält.

In einer bevorzugten Form der Erfindung kann eine mit Maleinsäure- oder Phthalsäureanhydrid modifizierte Gelatine, insbesondere aber eine mit Bernsteinsäureanhydrid modifizierte Gelatine eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist eine sauer aufgeschlossene Schweineschwartengelatine. Der Restgehalt an freien Aminogruppen in der erfindungsgemäßen Gelatine beträgt 1 bis 50 Mol.%, vorzugsweise 2 bis 30 Mol.% und in einer besonders bevorzugten Ausführungsform 2 bis 20 Mol.%.

Der Anteil der Gelatine liegt zwischen 95 Gew.% und 30 Gew.%, in einer bevorzugten Form zwischen 90 Gew.% und 70 Gew.% bezogen auf den Feststoffgehalt der Tintenaufnahmeschicht.

Es war überraschend, daß der Einsatz einer Gelatine ohne Kombination mit einem anderen Bindemittel eine so kurze Trockenzeit und hohe Farbdichte ergab, zumal der alleinige Einsatz von Gelatine nach dem bisherigen stand der Technik keine entsprechenden Ergebnisse erwarten lies.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung wird als Pigment eine kolloidale aluminiummodifizierte Kieselsäure eingesetzt.

Der Anteil des Pigments liegt zwischen 5 Gew.% und 70 Gew.%, in einer bevorzugten Form zwischen 10 Gew.% und 30 Gew.%, bezogen auf den Feststoffgehalt.

Als Pigment können neben der modifizierten Kieselsäure auch andere anorganische und organische Pigmente eingesetzt werden, wie CaCO_3 , TiO_2 , BaSO_4 , Polymethylmethacrylat und Polystyrol.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird ein farbstofffixierendes Mittel eingesetzt, wobei sich ein kationisches Dicyandiamid-Copolymer als besonders geeignet erwies.

Weitere Bestandteile der Empfangsschicht können Härtungsmittel (Chromalaun, TAF/Formaldehyd), Netzmittel, farbstofffixierende Mittel und andere Hilfsstoffe sein.

Die Auftragsmenge der Empfangsschicht beträgt 1 g bis 15 g. In einer bevorzugten Form beträgt sie 2 g bis 7 g.

Die wäßrige Beschichtungsmasse kann in folgenden Gewichtsmengen variieren:

	Gew.%
Gelatine	28,50 - 90,25
aluminiummodifizierte Kieselsäure	3,04 - 44,27
Hilfsstoffe	0,00 - 10,00
Wasser	Rest bis 100,0

Die Beschichtungsmasse kann mit allen gebräuchlichen Auftrags- und Dosierverfahren, wie Walzenauftrag-, Gravur oder Nipp-Verfahren und Luftbürsten- oder Rollrakeldosierung aufgetragen werden.

Bei dem Trägermaterial handelt es sich vorzugsweise um ein beidseitig mit Kunstharz beschichtetes Papier mit einem Flächengewicht von 50 bis 250 g/m². Als Kunstharz werden beispielsweise Polyolefine oder Polyester eingesetzt. Die Auftragsmenge der Kunstharzbeschichtung beträgt mindestens 5g/m² und es können zusätzlich noch Pigmente, Farbstoffe und andere Hilfsstoffe in dieser Beschichtung enthalten sein. Als Trägermaterial geeignet ist aber auch ein unbeschichtetes oder gestrichenes Basispapier.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, alle Angaben sind auf das Gewicht bezogen.

Beispiele:

Die Vorderseite eines polyethylenbeschichteten Basispapiers wurde mit folgenden Beschichtungsmassen beschichtet:

Tabelle 1

Bestandteile	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Wasser entmineralisiert	10,70	10,70	7,55	4,35	13,20	8,70
modif. Gelatine 1) 20%ig	66,50	66,50	76,00	85,50	68,00	66,50
Al-modif. Kieselsäure 2) 30%ig	19,00	19,00	12,65	6,35	11,35	19,00
Kat. Dicyandiamid-Cop. 3) 30%ig	-	-	-	-	-	2,00
Netzmittel 10%ig in Wasser	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Butanol	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Zitronensäure 10%ig in Wasser	-	-	-	-	0,35	-
Chromalaun 10%ig in Wasser	-	-	-	-	1,65	-
TAF/ Formaldehyd 4) 2%ig	-	-	-	-	1,65	-
Auftrag g/m ²	4,60	11,20	4,60	4,60	5,00	4,60

- 1) Gelatine 71793 Fa. DGF Stoess
 2) Ludox^R AM - Al modifizierte Kieselsäure (Fa. DuPont)
 3) Protefix^R WFN, Fa. Protex-Extrosa GmbH
 4) TAF - 1,3,5-Triacryloyl-hexahydro-s-triazin

Versuchsbedingungen:

- Trocknungstemperatur	100°C
- Trocknungszeit	25 - 60 Sekunden
- Rakel	"40"

Als Unterlage diente ein beidseitig polyethylenbeschichtetes Basispapier mit einem Flächengewicht von 150 g/m². Die Rückseite des Basispapiers wurde mit einem LDPE ("low density"-Polyethylen), mit einem Gehalt an optischem Aufheller von 0,6 Gew.%, beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 22 g/m².

Die Vorderseite wurde ebenfalls mit einem LDPE beschichtet. Die Vorderseitenbeschichtung enthielt außerdem:

- 0,95 Gew.% optischer Aufheller,
- 10 Gew.% Titandioxid,
- 4 Gew.% Gleitmittel,
- 10,8 Gew.% eines Blaumasterbatches (10% Ultramarin, 90% LDPE).

Das Auftragsgewicht betrug 19 g/m².

Die Vorderseite des polyethylenbeschichteten Trägermaterials wies folgende kolorimetrische Werte auf:

L = 93,45

a = -0,35

b = -4,10

Vergleichsbeispiele V1

Tabelle 2

Bestandteile	V1a	V1b	V1c
Wasser entmineralisiert	17,00	15,65	4,35
Gelatine 220 g Bloom 20%ig	66,50	-	85,50
Gelatine 280 g Bloom 20%ig	-	70,00	-
Al-modif. Kieselsäure 30%ig	-	-	6,35
Netzmittel 10%ig	0,50	0,50	0,50
Alkohol/Wasser Gemisch 50%ig	10,00	10,00	3,00
Zitronensäure 10%ig	0,35	0,35	-
Chromalaun 10%ig	1,75	1,75	-
TAF/Formaldehyd 2%ig	1,75	1,75	-
Kat. Dicyandiamid-Cop. 30%ig	2,35	-	-
Auftrag g/m ²	4,50	4,00	4,70

Bei der Gelatine mit einer Gallertfestigkeit von 220 g Bloom handelt es sich um eine normale, sauer aufgeschlossene Knochengelatine.

Die Gelatine mit einer Gallertfestigkeit von 280 g Bloom ist eine normale, nicht modifizierte Schweineschwarten-Gelatine.

Die Versuchsbedingungen sind vergleichbar mit denen der Beispiele B1 - B6.

Vergleichsbeispiel V2

Als weiterer Vergleich diene ein handelsübliches Ink Jet Papier der Firma Hewlett Packard mit einer glänzenden Oberfläche.

Prüfung des gemäß Beispiel B1 - B6 und Vergleichsbeispiel V1a - V1c, V2 erhaltenen Aufzeichnungsmaterials.

Das Aufzeichnungsmaterial wurde mit einem handelsüblichen Ink Jet Farbdrucker der Firma Hewlett Packard, HP 550C, und den entsprechenden Tinten bedruckt.

Die Druckbilder wurden auf Wischfestigkeit, Farbdensität, Bildschärfe (Farbverlauf), Farbtransfer und Glanz untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 - 5 zusammengefaßt.

1. Wischfestigkeit:

Die Wischfestigkeit wurde durch Abreiben des Druckbildes mit einem weißen Lappen geprüft. Diese Prüfung wurde für jede Farbe einzeln durchgeführt.

"+" - keine Farbreste an dem Lappen zu erkennen

"-" - Farbreste erkennbar.

2. Farbdensität:

Die Farbdensität wurde mit einem Gretag Densitometer an den Farben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz gemessen.

3. Bildschärfe:

Die Bildschärfe wurde visuell mit den Noten 1-5 (sehr gut - schlecht) beurteilt.

4. Farbtransfer:

Zur Prüfung des Farbtransfers wurde das Druckbild mit einem PTS Basispapier abgedeckt und für 24 Stunden mit einem 10 kg Gewicht belastet. Anschließend wurde der Farbtransfer von der Tintenempfangsschicht auf das PTS-Basispapier visuell mit den Noten 1-5 beurteilt. Note 1 bedeutet kein Farbübertrag, Note 5 bedeutet sehr starker Farbübertrag. Außerdem werden die Farben angegeben, die an dem Transfer beteiligt sind.

5. Glanz:

Die Glanzmessung erfolgte mit einem Dreiwinkelglanzmessgerät der Firma Dr. Lange mit einem Meßwinkel von 60°.

Ergebnisse der Prüfung auf Wischfestkeit der Beispiele B1 - B6 und der Vergleichsbeispiele V1 - V2.

Tabelle 3

	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz
B1	+	+	+	+
B2	+	+	+	+
B3	+	+	-	+
B4	+	+	+	+
B5	+	+	+	+
B6	+	+	+	+
V1a	-	-	-	+
V1b	-	-	-	-
V1c	-	-	-	-
V2	-	-	-	-
+ = gut - = schlecht				

Ergebnisse der Densitätsmessungen der Beispiele B1 - B6 und der Vergleichsbeispiele V1 - V2.

Tabelle 4

	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz
B1	2,09	1,25	1,41	1,93
B2	2,07	1,21	1,39	1,90
B3	2,06	1,24	1,41	1,89
B4	2,06	1,24	1,37	1,90
B5	2,06	1,23	1,38	1,91
B6	2,07	1,25	1,41	1,90
V1a	2,03	1,18	1,29	1,86
V1b	1,94	1,17	1,31	1,79
V1c	2,00	1,21	1,33	1,80
V2	2,10	1,41	1,39	1,91

Ergebnisse der Prüfungen auf Bildschärfe, Farbtransfer und Glanz der Beispiele B1 - B6 und der Ver-

gleichsbeispiele V1 - V2.

Tabelle 5

	Bildschärfe	Farbtransfer	Glanz 60
B1	2	1	72,0
B2	2	1	80,6
B3	2	1	67,5
B4	2	3 MC	68,5
B5	2	2 MC	70,1
B6	2	1	68,0
V1a	4	4 C,M,G,MC	72,1
V1b	2	5 C,M,G,MC	71,5
V1c	4	4 C,M,G,MC	68,8
V2	2	1	79,9
C Cyan wird abgegeben M Margenta wird abgegeben G Gelb wird abgegeben MC Mischfarben werden abgegeben			

Die Beispiele zeigen, daß die Wischfestigkeit, Bildschärfe und Farbdensität gegenüber den Vergleichsbeispielen verbessert werden konnte, der Farbtransfer konnte sogar ganz erheblich verbessert werden.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für das Ink Jet Druckverfahren, bestehend aus einem Träger und einer gelatine- und pigmenthaltigen Tintenaufnahmeschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tintenaufnahmeschicht eine carbonylgruppenmodifizierte Gelatine mit einem Restgehalt an freien Aminogruppen von bis zu 50 Mol.% enthält.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Gelatine eine mit Bernsteinsäureanhydrid modifizierte Gelatine ist.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die modifizierte Gelatine eine sauer aufgeschlossene Schweineschwarten Gelatine ist.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Pigment aus kolloidaler aluminium-modifizierter Kieselsäure besteht.
5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis Pigment zu Gelatine 1:0,4 bis 1:20 beträgt.
6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tintenaufnahmeschicht ein kationisches Dicyandiamid-Copolymer enthält.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 4450

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 636 489 A (CANON KK) 1.Februar 1995 * Seite 5, Zeile 3 - Zeile 41 *	1-6	B41M5/00
X	WO 94 20303 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD ;KOJIMA OSAMU (JP); TSUBAKI MASAYUKI (J) 15.September 1994 * Seite 5, Zeile 6 - Zeile 17 * * Seite 7, Zeile 9 - Seite 8, Zeile 2 * * Seite 31, Zeile 10 - Zeile 15 * * Seite 33, Zeile 18 - Seite 34, Zeile 17 *	1-6	
X	US 4 946 741 A (AONO TOSHIAKI ET AL) 7.August 1990 * Spalte 2, Zeile 50 - Spalte 3, Zeile 22 * * Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 55 * * Spalte 7, Zeile 17 - Spalte 8, Zeile 32 * * Beispiele *	1-6	
A	US 4 474 847 A (SCHROEDER HEINZ ET AL) 2.Oktober 1984 * Spalte 2, Zeile 47 - Spalte 3, Zeile 56 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
D	& DE 30 24 205 C		B41M
A	EP 0 445 327 A (SCHOELLER FELIX JUN FOTO) 11.September 1991 * Seite 2, Zeile 55 - Seite 3, Zeile 6 * * Beispiele *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17.Dezember 1996	Prüfer Markham, R
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 : mündliche 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			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)