

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 786 552 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
30.07.1997 Patentblatt 1997/31

(51) Int. Cl.⁶: **D21H 11/04**, B41M 5/00

(21) Anmeldenummer: **97100087.2**

(22) Anmeldetag: **04.01.1997**

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

(30) Priorität: **26.01.1996 DE 19602793**

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

(72) Erfinder:
• **Storbeck, Wolfgang
49143 Bissendorf (DE)**
• **Dransmann, Gerhard, Dr.
49080 Osnabrück (DE)**

(74) Vertreter: **Minderop, Ralph H., Dr. rer. nat.
Cohausz & Florack,
Patentanwälte,
Kanzlerstrasse 8a
40472 Düsseldorf (DE)**

(54) **Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren**

(57) Ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-druckverfahren mit hoher Dimensionsstabilität, guter Farbdensität und Wasserfestigkeit, geringem Farbverlaufen und genaue Feldabstände besteht aus einem Träger und einer pigment- und bindemittelhaltigen Tintenaufnahmeschicht, wobei das Papier ein Gemisch von Nadelholzsulfat- und Eukalyptuszellstoff enthält, eine Feuchtdehnung in Querrichtung < 3,0%, ein Zugfestigkeits- und Biegesteifigkeitsverhältnis längs/quer < 2 und eine Dichte < 0,8 m³/kg aufweist.

EP 0 786 552 A2

Beschreibung

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

Das Ink-Jet-Verfahren gehört zu den elektronischen Druckverfahren. Hierbei ist es möglich, Bilder, Texte und Graphiken am Rechner zusammensetzen und als Bildschirmhardcopy direkt auszudrucken.

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 DropOn-Demand Methode wird nur an den zu bebildern Stellen auf Abruf ein Tintentröpfchen erzeugt. Durch eine digitale elektronische Steuerung, wie bei dem Hertz Verfahren, ist es möglich, Bilder mit sehr hoher Auflösung direkt aus elektronischen Daten zu erzeugen.

Das Ink-Jet-Aufzeichnungsverfahren wird zur Herstellung von Farbgraphiken, Vollfarbkopien und auch für Textdrucke eingesetzt, es umfaßt also ein sehr breites Anwendungsfeld. An das Aufzeichnungsmaterial werden unterschiedliche Anforderungen gestellt wie

- Punktgröße
- Lichtstabilität
- Farbverlaufen (Bleed)
- Wasserfestigkeit
- Densität
- Dimensionsstabilität.

Das Empfangsmaterial besteht aus einem Trägermaterial, einer Tintenempfangsschicht und gegebenenfalls weiteren Hilfsschichten. Sowohl Trägermaterial als auch Tintenaufnahmeschicht müssen zur Lösung dieser Probleme aufeinander abgestimmt sein.

Ink-Jet-Drucker zur Herstellung fotoähnlicher Drucke benutzen Tinten mit einem hohen Anteil Wasser als Lösungsmittel. Außerdem ist der Tintenauftrag dieser Drucker größer als bei herkömmlichen Ink-Jet-Druckern. Als Empfangsmaterialien wurden anfangs Folien eingesetzt, da diese sich durch hohe Dimensionsstabilität bei Benetzung mit Wasser auszeichnen. Bei Benutzung herkömmlicher Ink-Jet-Papiere tritt durch den hohen Wassergehalt, der durch die Tintenaufnahmeschicht in die Papierunterlage eindringt, eine Welligkeit in Querrichtung (print cockle) auf. Diese Welligkeit führt zu einem Kontakt mit dem Druckkopf und hat eine Verschlechterung des Druckbilds zur Folge. Außerdem kann der Kopfkontakt zu einer Beschädigung des Empfangsmaterials führen.

Es ist daher notwendig, für die Herstellung fotoähnlicher Ink-Jet-Drucke ein Empfangsmaterial einzusetzen, bei dem der Papierkern eine hohe Dimensionsstabilität aufweist und somit in der Lage ist, eine große Wassermenge aufzunehmen und die Empfangsschicht die angeführten Anforderungen an die Bild- und Textqualität erfüllt.

Die GB 2 210 812 A1 beschreibt ein Empfangsmaterial, bestehend aus einer Papierunterlage und einer Tintenaufnahmeschicht. Das Papier enthält Calciumcarbonat als Pigment; an die Papierleimung werden hohe Anforderungen gestellt. Zur Herstellung der Unterlage wird eine Fourdrinier Papiermaschine vorgeschlagen. Die Tintenaufnahmeschicht besteht aus Calciumcarbonat und einem Bindemittel aus kationischem Vinylacetat-Copolymer und einem Polyvinylalkohol mit Silanolgruppen. Das Empfangsmaterial zeichnet sich durch gute Wasserfestigkeit und Bildschärfe aus.

Nachteilig ist allerdings das Auftreten einer Welligkeit bei hoher Wasseraufnahme und eine Abnahme der Farbdichte bei höheren Auftragsgewichten

Die JP 06-262845 A beschreibt ein Empfangsmaterial, bestehend aus einem Papierträger und einer Tintenaufnahmeschicht. Der Papierträger enthält Laubholz-Zellstoff und eine Leimung aus Stärke und Alkylketen-Dimer. Nachteilig ist auch hier das Auftreten einer Welligkeit des Trägermaterials durch den alleinigen Einsatz von Kurzfaserszellstoff.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren zur Verfügung zu stellen, das sich auszeichnet durch:

- hohe Farbdichte,
- gute Wasserfestigkeit,
- geringes Farbverlaufen,
- Bildschärfe und
- Dimensionsstabilität.

Diese Aufgabe wird durch ein Aufzeichnungsmaterial gelöst, das aus einem Papierträger und einer pigment- und bindemittelhaltigen Schicht besteht, wobei das Papier aus einer Mischung von Nadelholzsulfat- und Eukalyptuszellstoff besteht, eine Feuchtdehnung in Querrichtung < 3,0, ein Reißlängenverhältnis längs/quer < 2, ein Biegesteifigkeitsver-

hältnis längs/quer < 2 und eine Dichte < 0,8 aufweist.

Der erfindungsgemäße Papierträger kann auf den in der Papierindustrie üblichen Maschinen, insbesondere auf einer Yankee Papiermaschine, hergestellt werden. In einer bevorzugten Form handelt es sich bei dem Nadelholzsulfatzellstoff um Kiefernholzsulfatzellstoff.

5 Der Anteil des Nadelholzsulfatzellstoffs beträgt 5% bis 80%, insbesondere 10% bis 40% vom Gesamtzellstoff. Diese Zusammensetzung hat sich als Vorteilhaft zur Erreichung einer hohen Dimensionsstabilität erwiesen. Zur Erhöhung der Weiße und Opazität können anorganische Pigmente wie Calciumcarbonat, Clay, Titandioxid und Silikate zugegeben werden. Die Ausrichtung der Fasern in Längs- und Querrichtung muß so gewählt werden, daß sich bei der Reißlänge und der Biegesteifigkeit ein Verhältnis längs/quer < 2,0 ergibt. Als Leimungs- und Naßfestmittel können alle in der Papierindustrie üblichen Verbindungen eingesetzt werden. Das Papier kann sowohl sauer als auch neutral geleimt sein.

Die Feuchtdehnung quer nach Fenchel muß < 3,0%, in einer bevorzugten Ausführung <2,0% sein. Die Dichte des Papiers muß < 0,8, in einer bevorzugten Ausführung < 0,7 sein. Das Flächengewicht des erfindungsgemäßen Papiers beträgt 60g/m² bis 220g/m². In einer bevorzugten Ausführung beträgt das Flächengewicht 80g/m² bis 160g/m².

15 Die Empfangsschicht des erfindungsgemäßen Empfangsmaterials enthält als Pigment Kieselsäure oder eine Mischung von Kieselsäure mit anderen Pigmenten wie Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Titandioxid und Kieselgel.

Als Bindemittel wird ein Gemisch aus einem Polyvinylalkohol mit Silanolgruppen, einem kationischem Polyvinylalkohol, einem kationischen Polyacrylat, einem mit Borsäure versetzten Polyvinylalkohol und einem kationischen Polymer auf Basis eines Acrylsäureesters verwendet.

Durch diese Bindemittelmischung erreicht man eine hohe Wasserfestigkeit, hohe Farbdichten und eine gute Lichtstabilität. Vermieden wird ein Auslaufen der Farben an den Rändern von Farbflächen bei Mischfarben mit einem Magentaanteil.

25 Weitere Bestandteile der Tintenaufnahmeschicht können farbstofffixierende Mittel wie Poly-Dadmac, Farbstoffe, optische Aufheller und Alkohole sein.

Der Anteil des kationischen Polyvinylalkohols in der Tintenaufnahmeschicht kann 5 Gew.% bis 20 Gew.%, insbesondere 10 Gew.% bis 15 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht, betragen. Der Anteil des Polyvinylalkohols mit Silanolgruppen in der Tintenaufnahmeschicht kann 5 Gew.% bis 20 Gew.%, insbesondere 10 Gew.% bis 15 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht, betragen. Der Anteil des Polyvinylalkohols mit Borsäure in der Tintenaufnahmeschicht kann 5 Gew.% bis 20 Gew.%, insbesondere 10 Gew.% bis 15 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht, betragen. Der Anteil des kationischen Polyacrylats in der Tintenaufnahmeschicht kann 2 Gew.% bis 20 Gew.%, insbesondere 5 Gew.% bis 10 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht, betragen. Der Anteil des Pigments oder des Pigmentgemisches in der Tintenaufnahmeschicht kann 30 Gew.% bis 70 Gew.%, insbesondere 50 Gew.% bis 60 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht, betragen. Das Auftragsgewicht der Tintenaufnahmeschicht liegt zwischen 2g/m² und 16g/m², insbesondere zwischen 4g/m² und 12g/m².

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Der erfindungsgemäße Papierträger wurde wie folgt hergestellt:

Nadelholzsulfatzellstoff	250,0 kg
40 Eukalyptuszellstoff	1250,0 kg
Wasser	14 m ³
Füllstoff	408,6 kg
kationische Stärke	12 kg

45 Mittels Dosierpumpen wurden Leimungs- und Naßfestmittel kontinuierlich zum Dünnstoff zugegeben:

Leimungsmittel	300,0 ml/min.
Naßfestmittel 4,0%	1600,0 ml/min.

50 Mit dieser Rezeptur wurden Papiere mit unterschiedlichen Flächengewichten gefertigt:

Beispiel 1	80 g/m ²
Beispiel 2	100 g/m ²
Beispiel 3	120 g/m ²

55 An diesen Papieren wurden folgende Prüfungen durchgeführt:

1. Feuchtdehnung quer nach Fenchel
2. Zugfestigkeit nach DIN 53112, Verhältnis längs/quer

- 3. Biegesteifigkeit nach DIN 53121, Verhältnis längs/quer
- 4. Glätte nach Bekk

Ergebnisse der Papierprüfungen

5

Tabelle 1

10

Prüfart	1	2	3
Feuchtdehnung	1,87	2,04	1,95
Zugfestigkeit	1,82	1,89	1,80
Biegesteifigkeit	1,88	1,93	1,77
Glätte	126	210	110
Dichte	0,75	0,69	0,65

15

20

Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse.

Tabelle 2

25

Zusammensetzung	a	b	c	d
amorphes Siliciumdioxid 18%, handelsüblich	20,00	25,00	28,00	35,00
amorphes Siliciumdioxid 18%, handelsüblich	20,00	25,00	28,00	35,00
Polydadmac 40%,	4,00	4,00	4,00	4,00
kationisches Acrylat 20%, handelsüblich	7,00	14,00	8,00	7,00
kationischer Acrylsäureester 20%, handelsüblich	15,00	10,00	10,00	8,00
Polyvinylalkohol mit Borsäure 10%, handelsüblich	15,00	15,00		
kationischer Polyvinylalkohol 20%, handelsüblich	19,00	7,00	8,00	5,00
Polyvinylalkohol mit Silanolgruppen 8%, handelsüblich			14,00	6,00
Auftrag g/m ²	7,20	9,40	8,80	10,30

30

35

40

Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Wasser.

Alle Angaben in Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht.

Das erfindungsgemäß hergestellte Papier 1 wurde mit den erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungsmassen a bis d beschichtet, (Beispiel 1a, 1b, 1c, 1d).

Das erfindungsgemäß hergestellte Papier 2 wurde mit der erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungsmasse a beschichtet, (Beispiel 2a).

Das erfindungsgemäß hergestellte Papier 3 wurde mit der erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungsmasse d beschichtet, (Beispiel 3d).

50

Vergleichsbeispiel V1

Vergleichsbeispiel V1 war ein Papierträger mit einem Flächengewicht von 100g/m², mit einem Anteil an Nadelholzsulfatzellstoff von 31% und einem Eukalyptuszellstoffanteil von 69%. Der Füllstoffanteil lag bei 25 Gew.%. Das Papier war neutral geleimt, es wurden folgende Prüfwerte ermittelt:

55

Dichte	0,95
Feuchtdehnung	3,9%
Steifigkeit l/q	2,4

Zugfestigkeit l/q	2,3
Glätte (Bekk)	90 Sekunden

5 Dieser Papierträger wurde mit einer Tintenaufnahmeschicht versehen, die als Bindemittel ein Gemisch aus einem Vinylacetat, Butylacrylat, Versatic-Säure Copolymer und einem Polyvinylalkohol enthielt. Als Pigment diente eine Kie-
selsäure. Weitere Zusätze waren Entschäumer, Farbstoffe und Tintenfixierhilfsmittel.

Vergleichsbeispiel V2

10 Vergleichsbeispiel V2 war ein im Handel erhältliches Papier der Firma Hoffmann und Engelmann Typ HRC 600/1.

Vergleichsbeispiel V3

15 Ein Papierträger und eine Tintenaufnahmeschicht wurden nach Beispiel 6 der Offenlegungsschrift GB 2 210 812 hergestellt.

Prüfung des gemäß Beispiel B 3.1 bis B 3.6 und der Vergleichsbeispiele V1 und V2.

1. Farbdensität und 50% Densität

20 Die Farbdensität wurde mit einem Gretag Densitometer Typ 186D an den Farben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz gemessen. Mittel eines Computerprogramms werden die Farben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz in einer berechneten Solldensität aufgedruckt. Die tatsächliche Densität wurde mit einem Gretag Densitometer Typ 186D gemessen.

25 2. Wasserfestigkeit

Die bedruckten Papiere werden für 1 Minute in 25°C warmes Wasser gelegt und getrocknet. Die Farbdichte wird vor und nach der Wässerung gemessen. Angegeben wird die verbliebene Farbdichte in Prozent.

30 3. Verlaufen (Bleed)

Das Ineinanderlaufen der Tinten an den Rändern von zusammenliegenden Farbflächen wurde visuell mit den Noten 1 bis 6 (sehr gut bis sehr schlecht) beurteilt.

35 4. Feldabstand

Der Feldabstand ist der Abstand zwischen zwei Farbflächen und soll 1mm betragen. Der tatsächliche Abstand wird mit einem Mikroskop mit Meßeinrichtung bestimmt. Der Feldabstand ist ein Maß für die Bildschärfe bzw. Punktabstand.

40 5. Dimensionsstabilität

Zur Bestimmung der Dimensionsstabilität legt man das zu prüfende Papier auf eine ebene Unterlage. Die Planlage des Papiers wird mit den Noten 1 bis 12 (sehr gut bis sehr schlecht) beurteilt.

45

50

55

EP 0 786 552 A2

Ergebnisse der Prüfungen der Beispiele

5

Farbdensität				
Empfangsmaterial	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz
B 1a	2,19	1,22	1,63	2,21
B 1b	2,15	1,22	1,58	2,19
B 1c	2,14	1,22	1,59	2,16
B 1d	2,14	1,22	1,62	2,25
B 2a	2,17	1,22	1,61	2,20
B 3d	2,13	1,24	1,63	2,24

10

15

20

50% Densität				
Empfangsmaterial	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz
B 1a	0,86	0,46	0,69	0,98
B 1b	0,92	0,47	0,69	0,99
B 1c	0,90	0,46	0,67	0,94
B 1d	0,92	0,46	0,70	1,01
B 2a	0,90	0,45	0,68	0,99
B 3d	0,88	0,47	0,71	0,94

25

30

35

Wasserfestigkeit in Prozent				
Empfangsmaterial	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz
B 1a	98,6	81,1	98,2	98,1
B 1b	102,3	81,1	95,5	99,1
B 1c	99,5	81,9	98,1	97,2
B 1d	97,3	84,4	98,1	97,7
B 2a	98,5	83,3	97,1	98,5
B 3d	99,4	82,1	97,5	97,8

40

45

50

55

EP 0 786 552 A2

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Feldabstand, Verlaufen, Dimensionsstabilität			
Empfangsmaterial	Feldabstand	Bleed	Welligkeit
B 1a	0,90	Note 2	Note 2
B 1b	0,85	Note 2	Note 2
B 1c	0,90	Note 2	Note 2
B 1d	0,90	Note2	Note 2
B 2a	0,85	Note2	Note 2
B 3d	0,90	Note2	Note 1

Ergebnisse der Prüfungen der Vergleichsbeispiele V1 und V2			
Prüfung	V1	V2	V3
Farbdichte			
Cyan	1,99	2,20	2,11
Magenta	1,00	1,10	1,12
Gelb	1,42	1,63	1,61
Schwarz	1,79	2,18	2,12
50% Farbdichte			
Cyan	0,76	0,87	0,81
Magenta	0,39	0,39	0,41
Gelb	0,55	0,56	0,57
Schwarz	0,87	0,90	0,88
Wasserfestigkeit			
Cyan	98,90	96,30	98,10
Magenta	98,00	99,60	99,20
Gelb	99,10	98,60	98,50
Schwarz	98,00	97,60	97,70
Verlaufen	Note 4	Note 3	Note 2
Dimensionsstab.	Note 8	Note 7	Note 7
Feldabstand	0,75	0,81	0,81

Die Beispiele zeigen, daß bei hohen Farbdichten, guten Wasserfestigkeits- und Verlaufungseigenschaften eine

sehr gute Dimensionsstabilität des Empfangsmaterials erreicht werden konnte.

Patentansprüche

- 5 1. Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren, bestehend aus einem Papierträger und einer Pigment und Bindemittel enthaltenden Tintenaufnahmeschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Papier eine Mischung von Nadelholzsulfat- und Eukalyptuszellstoff enthält, eine Feuchtdehnung in Querrichtung $< 3,0$ ein Reißlängenverhältnis längs/quer < 2 , ein Biegesteifigkeitsverhältnis längs/quer < 2 und eine Dichte $< 0,8 \text{ m}^3/\text{kg}$ aufweist
- 10 2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Nadelholzsulfatzellstoffs 10 bis 40% vom Gesamtzellstoff beträgt.
- 15 3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tintenaufnahmeschicht einen Polyvinylalkohol mit Silanolgruppen und/oder einen Polyvinylalkohol mit Borsäure als Bindemittel der Tintenaufnahmeschicht enthält.
- 20 4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tintenaufnahmeschicht ein kationisches Polyacrylat enthält.
- 25 5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tintenaufnahmeschicht einen kationischen Polyvinylalkohol enthält.
- 30 6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Polyvinylalkohols mit Silanolgruppen 5 bis 20 Gew.% und in einer besonderen Ausführung 10 bis 15 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht, beträgt.
- 35 7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Polyvinylalkohols mit Borsäure 5 bis 20 Gew.% und in einer besonderen Ausführung 10 bis 15 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht, beträgt.
- 40 8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des kationischen Polyvinylalkohols 5 bis 20 Gew.% und in einer besonderen Ausführung 10 bis 15 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht, beträgt.
- 45 9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 8 **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des kationischen Acrylats 2 bis 20 Gew.% und in einer besonderen Ausführung 5 bis 10 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht, beträgt.
- 50
- 55