



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 878 319 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/00**

(21) Anmeldenummer: 98107696.1

(22) Anmeldetag: 28.04.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 17.05.1997 DE 19720833

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

(72) Erfinder:
• Graumann, Jürgen, Dipl.-Ing.
49090 Osnabrück (DE)
• Becker, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.
49125 Georgsmarienhütte (DE)
• Westfal, Horst
49194 Belm (DE)

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

(54) Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahldruckverfahren

(57) Ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahldruckverfahren mit hoher Farbdichte, hohem Glanz, geringem Farbverlaufen und guten Trocknungs-eigenschaften bei niedrigem Auftragsgewicht, weist ein Trägermaterial auf, das mit einer Tintenempfangsschicht versehen ist, die ein Vinylpyrrolidon / Methacryl-amidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid-Copolymer, Polyvinylalkohol und ein Aminomethacrylat-Copolymer enthält.

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 Grafiken am Rechner zusammenzusetzen und als Bildschirmhardcopy direkt auszudrucken.

Beim Ink-Jet-Verfahren werden Tröpfchen einer Aufzeichnungsflüssigkeit auf die Oberfläche des Trägermaterials mittels unterschiedlicher Techniken aufgetragen. Zur 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 bebildernden 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 Printglanz, Farbverlaufen (Bleed), Farodensität, Trocknungsverhalten, Unruhe (Mottle), Abklatschen und Glanz.

Das Empfangsmaterial besteht im allgemeinen aus einem Trägermaterial, einer Tintenempfangsschicht und gegebenenfalls weiteren Hilfschichten.

Die DE 37 07 627 beschreibt eine Tintenaufnahmeschicht, die aus zwei Polymereinheiten mit einer quaternären Ammoniumverbindung und einem Pigment besteht. Dadurch erreicht man eine hohe Farbdichte, gute Tintenabsorption und eine gute Wasserbeständigkeit. Durch den hohen Pigmentanteil wird aber der Glanz so stark reduziert, daß er sich auch durch eine Kalandrierung nicht wesentlich erhöhen läßt. Bedingt durch das verwendete Papier, ist auch mit einem Absinken der Tintenaufnahmeschicht zu rechnen.

Die JP 01-009776 und die JP 01-075281 beschreiben eine Tintenaufnahmeschicht mit gutem Kontrast, guter Licht- und Wasserbeständigkeit, die aus einem Copolymer und einem Bindemittel/Pigmentgemisch besteht. Das Copolymer setzt sich zusammen aus einem Dimethyldiallylammoniumchlorid und einem Acrylamid. Auch hier kommt es durch den Pigmentanteil zu einem Glanzverlust.

Die DE 43 22 178 schlägt zur Erreichung von hoher Farbdichte und Bildschärfe eine pigmenthaltige Tintenaufnahmeschicht vor, die ebenfalls eine quaternäre Ammoniumverbindung enthält.

Wie bei den oben angeführten Schriften wird auch hier die Retention der Farbstoffe aus der Tinte durch die Zugabe des Pigments erreicht und ist mit einer Glanzminderung verbunden.

Die EP 0 627 324 beschreibt ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahldruckverfahren, bei dem in der Empfangsschicht ein Terpolymer einer quaternären Ammoniumverbindung eingesetzt wird. Zusätzlich wird ein Epoxid oder ein Triazin als Vernetzungsmittel zugegeben. Dadurch wird ein Auslaufen der Farbpunkte und eine Ungleichmäßigkeit der Farbe und der Densität verhindert. Nachteilig ist aber eine Verlängerung der Trockenzeit und eine schlechtere Farbaufnahme. Durch Einpolymerisieren der quaternären Ammoniumverbindung in das Terpolymer vermindert sich die Steuerungsmöglichkeit für die Optimierung der Farbfixierung.

Die DE 43 22 178 beschreibt ein Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren einem geleimten Rohpapier als Trägermaterial. Nachteilig daran ist ein Auftreten von Glanzunterschieden bei dem bedrucktem Material.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren zur Verfügung zu stellen, das sich durch hohe Farbdichte, hohen Glanz, gute Trocknungseigenschaften, hohe Farbbrillanz und geringes Farbverlaufen bei niedrigem Auftragsgewicht der Empfangsschicht auszeichnet.

Diese Aufgabe wird durch ein Aufzeichnungsmaterial gelöst, das einen Träger und eine darauf angeordnete Tintenaufnahmeschicht enthält, die ein unvernetztes Copolymer, bestehend aus einer quaternären Ammoniumverbindung und Vinylpyrrolidon, einen Polyvinylalkohol und ein Aminomethacrylat-Copolymer enthält.

Zur besseren Farbstofffixierung und Verbesserung der Trocknungseigenschaften wird ein hydroxyfunktionelles, quaternäres, Aminogruppen enthaltendes Polymer auf Basis von Alkyl(meth)acrylsäureester oder Alkyl(meth)acryl-amid und einem Polyvinylalkohol als weiterem Bindemittel eingesetzt. Geeignet sind teilverseifte und vollverseifte Polyvinylalkohole.

Weitere Bestandteile der Tintenaufnahmeschicht können Polyvinylpyrrolidon(PVP)-Homopolymere, farbstofffixierende Mittel, optische Aufheller, Farbstoffe und andere Hilfsstoffe sein.

Da sich das Trägermaterial in den Glanzwerten je nach Anfertigung unterscheiden kann, ist es in einigen Fällen nötig, Pigmente der Tintenaufnahmeschicht hinzufügen, die eine Einstellung des Glanzes ermöglichen. Zur Steuerung des Glanzes können Pigmente wie Calciumcarbonat, Titandioxid, Clay, Siliciumdioxid, Bentonit, Aluminiumoxid oder Böhmit zugesetzt werden. Die Menge der Pigmente in der Tintenaufnahmeschicht kann 0 und 5 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht betragen.

Der gewichtsmäßige Anteil des Copolymers an der Tintenaufnahmeschicht kann 5 bis 80% Gew.% und in einer bevorzugteren Form 15 bis 50 Gew.% betragen.

Der Anteil des hydroxyfunktionellen, Aminogruppen enthaltenden Polymers liegt vorzugsweise bei 5 bis 75 Gew.% und in einer noch bevorzugteren Ausführungsform bei 15 bis 50 Gew.%. Der Anteil des Polyvinylalkohols kann 5 bis 80 Gew.% und gemäß einer noch bevorzugteren Ausführungsform bei 30 bis 60 Gew.%.

Das Auftragsgewicht der getrockneten Empfangsschicht kann 2 bis 15g/m² und vorzugsweise 4 bis 10g/m² betragen.

Die wässrige Beschichtungsmasse kann in folgenden Gewichtsmengen variieren:

10

		Gew. %
15	Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer	2,2 - 60 ,0
	Aminomethacrylat	2,2 - 57,0
	Polyvinylalkohol	3,0 - 80,0
20	Hilfsstoffe	0,0 - 20,0
	Wasser	Rest bis 100,0

Die Beschichtungsmasse zur Herstellung der erfindungsgemäßen Tintenaufnahmeschicht kann mit allen gebräuchlichen Auftrags- und Dosierverfahren, wie Walzenauftrag-, Gravur- oder Nipp-Verfahren und Luftbürsten oder Rollrakel-dosierung aufgetragen werden.

25 In einer besonderen Ausgestaltung wird zwischen dem Trägermaterial und der Empfangsschicht zusätzlich eine Zwischenschicht aufgetragen. Die Zwischenschicht enthält vorzugsweise Polyvinylalkohol; es eignen sich aber auch Verbindungen wie Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylacetat oder deren Gemische. Durch diese Zwischenschicht erzielt man einen hohen Printglanz, da ein Absinken der Empfangsschicht bei Papieren ohne Kunstharzbeschichtung verhindert wird.

30 Da die Oberfläche von Papier immer eine gewisse Porosität aufweist, werden Teile der Beschichtungen von dem Papier aufgenommen.

Der Printglanz wird am bedruckten Papier, besonders bei dunklen Flächen sichtbar und sollte über die gesamte Fläche einheitlich sein. Hoher Printglanz äußert sich in einer glatten glänzenden Schicht. Bei Papieren, die mit Kunstharz beschichtet sind, wird durch diese Zwischenschicht die Haftung der Empfangsschicht am Trägermaterial verbessert, ein Aufschieben der Empfangsschicht im Drucker wird so verhindert.

35 Das Auftragsgewicht der getrockneten Zwischenschicht kann 0,1 bis 4,0g/m², vorzugsweise 0,5 bis 2,0g/m² betragen.

Als Trägermaterialien eignen sich bevorzugt Papiere, die beidseitig mit Kunstharz beschichtet sind und sogenannte gießbeschichtete (castcoated) Papiere. Als besonders wichtig hat sich dabei eine sehr glatte, gleichmäßige Oberfläche erwiesen. Die Oberflächenrauhigkeit (Ra) nach DIN 4768 darf einen Wert von 0,8µm bei einer Meßstrecke von 5mm

40 nicht überschreiten.

Die beidseitig mit Kunstharz beschichteten Papiere haben ein Flächengewicht von 50 bis 250 g/m². Als Kunstharz werden beispielsweise Polyolefine oder Polyester eingesetzt.

Die Auftragsmenge der Kunstharzbeschichtung beträgt mindestens 5 g/m². Es können zusätzlich noch Pigmente, Farbstoffe und andere Hilfsstoffe in dieser Beschichtung enthalten sein.

45 Weiterhin hat sich gießbeschichtetes Papier als besonders geeignet erwiesen. Diese Papiere werden in der Papiermaschine mit einem dünnen Bindemittel und Pigment enthaltenden Oberflächenstrich versehen und unter Druck gegen eine heiße Hochglanztrommel gedrückt. Dadurch erhält man Papiere mit einer guten, glänzenden Oberfläche, die die Nachteile von hochkalanderter Papieren nicht zeigen. Gegenüber kunstharzbeschichteten Papieren hat dies den Vorteil sehr niedriger Trockenzeiten. Das Flächengewicht liegt bei diesem Papier zwischen 50 g/m² und 270 g/m².

50 Der Glanz des Papiers mit Zwischenschicht, gemessen bei 60⁰, darf nicht kleiner als 80% sein, da sich der Glanz des Basispapiers, bedingt durch das geringe Auftragsgewicht der Tintenaufnahmeschicht, stark auf das fertige Aufzeichnungsmaterial auswirkt. Der Printglanz muß bei Papieren ohne Zwischenschicht mindestens 65%, mit Zwischenschicht mindestens 75% betragen.

Als Trägermaterial geeignet ist aber auch ein unbeschichtetes oder gestrichenes Basispapier.

55 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele:

Die Vorderseite eines polyethylenbeschichteten Basispapiers wurde mit den Beschichtungsmassen B1 bis B6 beschichtet.

5

Tabelle 1

Zusammensetzung	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Polyvinylalkohol 15% 1)	26,23	30,77	22,86	57,14	38,4	28,2
VP/MAPTAC Copolymer 20% 2)	14,76	11,54	17,15	7,14	11,5	10,1
Aminomethacrylat Copolymer 20% 3)	14,75	23,08	8,57	21,42	11,1	9,7
Aluminiumoxidhydroxid Hydrat 15% 4)					3,9	16,2
Wasser	44,26	34,61	51,42	14,3	35,1	35,8
Auftrag g/m ²	6,9	10,8	5,2	8,5	7,6	7,8
Feststoff %	9,8	11,5	8,6	14,3	10,9	10,6
alle Angaben in Gew.%						

1) Mowiol® 10-74

2) Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer, Gafquat® HS-100,

3) Induquat® ECR 766/964 I,

4) Martoxin® VPP 9507

25

Als Unterlage diente ein beidseitig polyolefinbeschichtetes Basispapier mit einem Gesamtfächengewicht von 160 g/m² und einem Ra Wert von 0,512, gemessen auf der polyolefinbeschichteten Oberfläche des Basispapiers.

30 Die Rückseite des Basispapiers wurde mit einem LDPE (low density Polyethylen) beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 22 g/m². Die Vorderseite wurde mit einem LDPE mit einem Titandioxidgehalt von 10 Gew.% beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 19 g/m².

Für die Beispiele B7 bis B12 wurde anstelle des polyolefinbeschichteten Basispapiers ein handelsübliches cast-coatet Papier verwendet. Das Gesamtgewicht betrug 215 g/m². Handelsübliche Papiere sind die Cromoluxpapiere der Firma Zanders oder die Lustruluxpapiere von Tullis Russell.

35

Für B7 wurde die Beschichtungsmasse von Beispiel 1 verwendet.

Für B8 wurde die Beschichtungsmasse von Beispiel 1 verwendet.

Für B9 wurde die Beschichtungsmasse von Beispiel 3 verwendet.

Für B10 wurde die Beschichtungsmasse von Beispiel 4 verwendet.

40

Für B10 wurde die Beschichtungsmasse von Beispiel 4 verwendet.

Für B11 wurde die Beschichtungsmasse von Beispiel 5 verwendet.

Als Zwischenschicht wurde bei den Beispielen B1 bis B3 und B7 bis B9 ein hochmolekularer Polyvinylalkohol (Mowiol® 96-98) mit einem Auftragsgewicht von 0,8g/m² aufgetragen.

Bei den Beispielen B4 bis B6 und B10 bis B12 wurde als Zwischenschicht Polyvinylpyrrolidon (Luviskol® K90) mit einem Aufraqsgewicht von 1.7g/m^2 gewählt.

Als Beispiel 13 diente die Unterlage und die Beschichtungsmasse von Beispiel 7, eine Zwischenschicht wurde bei diesem Beispiel nicht aufgetragen.

50

55

Vergleichsbeispiele V1 bis V3

Tabelle 2

		V1	V2	V3
5	Aminomethacrylat Copolymer 10% 1)	51,22	75,9	44,94
10	Polyvinylalkohol 7% 2)	48,78	12,05	27,53
15	Polyvinylpyrrolidon 7% 3)		12,05	27,53
20	Auftrag g/m	15,8	15,4	12,8
25	Feststoff %	13,6	16,6	12,5

1) Induquat® ECR 766/964 I

2) Gohsenol GM 14

3) Luviskol® K 90

Als Unterlage diente das polyolefinbeschichtete Papier der Beispiele B1 bis B6.

Als Vergleichsbeispiel V4 diente das Beispiel 1a aus der DE 43 22 178.

Prüfung des gemäß Beispiel B1 bis B13 und Vergleichsbeispiel V1 bis V3 erhaltenen Aufzeichnungsmaterials.

Auf das Aufzeichnungsmaterial wurde mit einem handelsüblichen Ink-Jet-Farbdrucker von Hewlett Packard, Novajet, und den entsprechenden Tinten ein Testbild aufgedruckt. Dieses Testbild wurde auf Farbdensität, Verlaufen, Mottle, Farbfixierung und Abklatschen geprüft. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

25 1. Farbdensität:

Die Farbdesität wurde mit einem X-Rite Desitometer Typ 428 an den Farben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz gemessen.

30 2. Verlaufen (Bleed):

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

35 3. Unruhe (Mottle):

Die Unruhe oder auch Wolkigkeit in einer Farbfläche wurde visuell mit den Noten 1 bis 6 (sehr gut bis sehr schlecht) beurteilt.

40 4. Farbfixierung:

Zur Prüfung der Farbfixierung wurde das Druckbild nach 24 Stunden Lagerung bei 23°C mit einem weißen Lappen abgerieben. Bewertet wurde die Übertragung der Tinte auf den Lappen für die Farben Cyan, Magenta und Gelb. Die Übertragung von Schwarz wurde gesondert bewertet (+ keine Übertragung, - Übertragung).

5. Abklatschen:

Zur Prüfung des Abklatschen wurde das Druckbild nach 5 Minuten und nach 15 Minuten mit einem PTS Basispapier abgedeckt und mit einem 10 kg Gewicht 24 Stunden belastet. Anschließend wurde das Abklatschen der Tinte von der Tintenempfangsschicht auf das PTS Papier visuell mit den Noten 1 bis 6 (kein Abklatschen bis sehr starkes Abklatschen) beurteilt.

6. Glanz

Der Glanz wurde mit einem Glanzmeßgerät der Dr. Lange GmbH nach DIN 67530, bei einem Winkel von 60° gemessen. Die Messung wurde am unbedruckten Empfangsmaterial durchgeführt.

7. Printglanz

Der Printglanz wurde ebenfalls mit einem Glanzmeßgerät der Dr. Lange GmbH nach DIN 67530, bei einem Winkel von 60° gemessen. Die Messung wurde auf einem schwarz bedruckten Teil des Empfangsmaterials durchgeführt.

5

Ergebnisse der Farbdensitätsmessungen der Glanzmessung und der Printglanzmessung der Beispiele B1 bis B13 und der Vergleichsbeispiele V1 bis V

10

Tabelle 3

	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz	Glanz	Printglanz
B1	2,18	1,51	2,03	2,29	92,5	88,7
B2	2,16	1,53	1,95	2,15	90,9	87,2
B3	2,18	1,45	2,04	2,33	93,1	89,1
B4	2,05	1,41	1,94	2,52	92,7	88,7
B5	2,16	1,55	1,95	2,14	91,1	87,3
B6	2,14	1,55	1,99	2,17	89,2	86,6
B7	2,16	1,52	2,01	2,28	88,5	83,4
B8	2,18	1,51	1,96	2,31	87,3	82,9
B9	2,15	1,53	1,98	2,29	88,1	83,1
B10	2,17	1,52	2,01	2,31	88,5	83,9
B11	2,19	1,55	1,95	2,27	88,6	83,8
B12	2,17	1,52	1,88	2,39	87,4	82,5
B13	2,14	1,52	1,99	2,24	87,2	80,5
V1	2,14	0,98	1,99	2,01	87,5	78,1
V2	2,05	0,95	1,99	2,09	87,7	78,3
V3	2,07	0,98	1,95	2,02	88,6	78,8
V4	2,04	0,97	1,96	2,04	82,1	73,9

15

20

25

30

35

40

Ergebnisse der Prüfung auf Bleed, Mottle, Farbfixierung und Abklatschen der Beispiele B1 bis B13 und der Vergleichsbeispiele V1 bis V3

45

50

55

Tabelle 4

	Bleed Note	Mottle Note	Farbf. C,M,G	Farbf. Schwarz	Abkl.5 Min. Note	Abkl.15 Min. Note
B1	3	2	+	+	2	1
B2	3	2	+	+	2	1
B3	3	2	+	+	2	1
B4	3	2	+	+	2	1
B5	2	3	+	+	3	3
B6	2	3	+	+	3	2
B7	2	2	+	+	1	1
B8	2	2	+	+	1	1
B9	2	2	+	+	1	1

Tabelle 4 (fortgesetzt)

	Bleed Note	Mottle Note	Farbf. C,M,G	Farbf. Schwarz	Abkl.5 Min. Note	Abkl.15 Min. Note
5	B10	2	2	+	+	1
	B11	2	2	+	+	1
	B12	2	2	+	+	1
	B13	2	2	+	+	1
10	V1	4	3	-	+	4
	V2	4	4	-	+	5
	V3	4	4	-	+	5
15	VA	3	4	-	+	3

Die Beispiele zeigen, daß besonders der Glanz und der Printglanz gegenüber den Vergleichsbeispielen erheblich verbessert werden konnte. Auch bei den anderen Eigenschaften zeigen die Prüfergebnisse Verbesserungen gegenüber den Vergleichsbeispielen.

20 Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl Druckverfahren, bestehend aus einem Träger und aus einer darauf angeordneten Tintenaufnahmeschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tintenaufnahmeschicht ein unvernetztes Copolymer, bestehend aus einer quaternären Ammoniumverbindung und Vinylpyrrolidon, einen Polyvinylalkohol und ein Aminomethacrylat enthält.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Tintenaufnahmeschicht ein Pigment enthält.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Copolymers in der Tintenaufnahmeschicht 15 bis 50 Gew.% beträgt.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Aminomethacrylats in der Tintenaufnahmeschicht 15 bis 50 Gew.% beträgt.
5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Polyvinylalkohols in der Tintenaufnahmeschicht 30 bis 60 Gew.% beträgt.
6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen Trägermaterial und Tintenaufnahmeschicht eine Zwischenschicht angeordnet ist.
7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zwischenschicht Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat oder Mischungen davon enthält.
8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Trägermaterial ein kunstharzbeschichtetes Papier ist.
9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Trägermaterial ein gießbeschichtetes Papier ist.