

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 906 832 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
07.04.1999 Patentblatt 1999/14

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/00**, B44C 1/17,
D06Q 1/12

(21) Anmeldenummer: **98118618.2**

(22) Anmeldetag: **01.10.1998**

(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

(72) Erfinder: **Gumbiowski, Rainer Dr.**
49134 Wallenhorst (DE)

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

(30) Priorität: **04.10.1997 DE 19743854**

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

(54) **Bildträgermaterial, das ein organisches Pigment enthält, für thermische Bildübertragung**

(57) Die Erfindung betrifft ein bedruckbares Bildträgermaterial für thermische Bildübertragung auf flächige poröse Oberflächen, insbesondere ein mit Ink-Jet-Tinten bedruckbares thermisches Übertragungspapier mit einem Träger und eine Bildempfangsschicht, die ein organisches Pigment mit einer spezifischen Oberfläche größer als 1 m²/g enthält.

EP 0 906 832 A1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft ein bedruckbares Bildträgermaterial für thermische Bildübertragung auf flächige poröse Oberflächen, insbesondere ein mit Ink-Jet-Tinten bedruckbares thermisches Übertragungspapier.
- 5 [0002] Es gibt verschiedene Verfahren, individuelle, persönliche Bilder oder Motive auf Textilien zu übertragen. Diese Motive werden mit Hilfe verschiedener Druckverfahren wie thermisches Farbstoffdiffusion-Übertragungsverfahren (D2T2), Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren (Ink-Jet) oder Tonerverfahren (Elektrofotografie) auf Trenn- oder sogenannte Transferpapiere gedruckt und anschließend durch Wärme- und Druckeinwirkung weiter auf das Textilgut übertragen, wobei die Papierunterlage abgezogen wird.
- 10 [0003] Eines dieser Verfahren ist in der DE 26 53 654 A1 beschrieben. Hier handelt es sich um die Schaffung langlebiger, auf xerografische Weise erzeugter Bilder auf Tuch. Dazu wird eine silikonbeschichtete Bahn mit einer darauf angeordneten Überzugsschicht, auf der das Bild xerografisch erzeugt werden soll, hergestellt. Nachteilig an diesem Übertragungspapier mit Silikonbeschichtung ist, daß beim Ablösevorgang nach der Bildübertragung Silikonreste auf den Fasern der Textilunterlage haften bleiben.
- 15 [0004] 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 Papier besteht. Die zu übertragenden Bilder werden auf das Papier durch Trockenkopieren gedruckt und anschließend durch Wärme- und Druckeinwirkung auf die Textilunterlage übertragen. Nachteilig an diesem Papier ist die unzureichende Farbdensität der auf die Unterlage übertragenen Bilder.
- 20 [0005] In der US 5 501 902 wird ein bedruckbares Papier vorgestellt, das eine erste Polymerschicht und eine ink-jet-bedruckbare zweite Schicht mit filmbildendem Binder, einem feingekörnten thermoplastischen Polymer und einem tintenviskositätsmodifizierenden Mittel enthält. Die mit Hilfe dieses Transferpapiers durch Wärme und Druckeinwirkung auf die Textilunterlage übertragenen Bilder weisen eine hohe Farbdichte und das mit den Bildern übertragene Polymer-schichtenlaminat eine sehr gute Haftung zur Textilunterlage auf. Nachteilig an diesem Transferpapier ist die Verwendung des viskositätsmodifizierenden Mittels, das in der Regel ein hydrophiles Mittel wie Polyethylenglykol oder Polyvinylalkohol ist. Dieses Mittel wirkt sich zwar positiv auf das Bindevermögen aus, hat jedoch wegen dessen Wasserlöslichkeit negative Auswirkungen auf die Waschfestigkeit.
- 25 [0006] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Bildträgermaterial zu entwickeln, mit dessen Hilfe xerografisch erzeugte Tonerbilder, insbesondere jedoch durch Ink-Jet-Druckverfahren erzeugte Bilder auf flächige poröse Oberflächen, insbesondere Textilunterlagen, mit hoher Farbdichte übertragen werden können und die darüber hinaus Wasch-echtheit aufweisen.
- 30 [0007] Diese Aufgabe wird durch ein Bildträgermaterial gelöst, welches durch einen Träger und eine Bildempfangs-schicht, die ein organisches Pigment mit einer spezifischen Oberfläche von größer $1 \text{ m}^2/\text{g}$ enthält, gekennzeichnet ist. Die spezifische Oberfläche wurde gemessen nach der BET-Mehrpunktmethode nach DIN 66131 mit Krypton.
- 35 [0008] Insbesondere wird ein Pigment, welches eine spezifische Oberfläche von vorzugsweise 2 bis 10, insbesondere 3 bis $6 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist, in der Bildempfangsschicht eingesetzt.
- [0009] Das organische Pigment ist vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer aus der Gruppe der Polyolefine, Olefincopolymere, Polyester, Celluloseester oder Polyamide. Besonders gute Ergebnisse wurden mit einem feingekörnten Polyamid mit einer mittleren Teilchengröße bis etwa $30 \mu\text{m}$ und einer spezifischen Oberfläche von mehr als $4 \text{ m}^2/\text{g}$ erzielt.
- 40 [0010] Die Menge des organischen Pigments beträgt 50 bis 90 Gew.%, insbesondere 60 bis 80 Gew.%, bezogen auf die gesamte Schicht.
- [0011] Das in der Bildempfangsschicht eingesetzte Bindemittel ist vorzugsweise ein filmbildendes Polymer, beispielsweise Acrylat-, Vinylacetat-Homopolymere oder-Copolymere, teilverseifte Polyvinylacetate, Polyolefine, Olefin-Copolymere oder Polyester.
- 45 [0012] Die Menge des Bindemittels in der Empfangsschicht beträgt 10 bis 50 Gew.%, insbesondere 15 bis 30 Gew.%, bezogen auf die gesamte Schicht.
- [0013] In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung kann die Empfangsschicht ein kationisches Fixiermittel enthalten, beispielsweise ein quaternäres Polyammoniumsalz aus der Gruppe der Polyvinylbenzyltrimethyl-, Polydiallyldimethyl-, Polymethacryloxyethyl-dimethylhydroxyethyl-, Polyhydroxypropyldimethylammoniumchloride. Aber auch andere farbstofffixierende Mittel wie kationische Polyamine, kationische Polyacrylamide oder kationische Polyethylenimine können eingesetzt werden. Die Menge des farbstofffixierenden Mittels kann bis 15 Gew. %, insbesondere 5 bis 10 Gew.% betragen.
- 50 [0014] Die Bildempfangsschicht wird aus einer wäßrigen Beschichtungslösung aufgetragen. Hierzu können alle gebräuchlichen Auftrags- und Dosierverfahren verwendet werden. Das Auftragsgewicht der Bildempfangsschicht kann $5 \text{ bis } 30 \text{ g/m}^2$ betragen, insbesondere $10 \text{ bis } 20 \text{ g/m}^2$.
- 55 [0015] Als Trägermaterial kann eine Kunststoffolie oder ein unbeschichtetes oder oberflächenmodifiziertes, beispielsweise gestrichenes oder silikonisiertes Papier eingesetzt werden. Besonders gut geeignet ist ein hochgeleimtes neu-

trales Basispapier mit einem Flächengewicht von 60 bis 200 g/m². Das Basispapier kann zusätzlich mit einem speziellen Strich in einer Menge bis höchstens 5 g/m², insbesondere 1 bis 3 g/m² oberflächenmodifiziert sein. Dieser Strich kann ein natürliches oder synthetisches Bindemittel wie Stärke, Stärke-Derivate, Gelatine, Carboxycellulose, Methylcellulose, Polyvinylalkohol, Polyacrylamide und ein Salz höherer Fettsäuren oder Silikonverbindungen enthalten.
 5 Das als Trägermaterial eingesetzte Papier weist auf der zu beschichtenden Seite (Vorderseite) eine Oberflächenglätte von 20 bis 500 Bekk · s, insbesondere 100 bis 300 Bekk · s auf.

[0016] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist zwischen dem Träger und der Bildempfangsschicht eine thermoplastische Schicht angeordnet, die vorzugsweise ein Ethylen-Copolymer, ein Ethylen-Copolymergemisch oder ein Ionomerharz oder aber ein Gemisch dieser Polymere bzw. Copolymere enthält.

10 **[0017]** Das Ethylen-Copolymer enthält insbesondere 10 bis 35 Mol% eines weiteren Monomers. Das Ethylen-Copolymer kann insbesondere ein Ethylen/Vinylacetat- oder ein Ethylen/(Meth)acrylsäure- oder ein Ethylen/(Meth)acrylsäurealkylester-Copolymer sein.

[0018] Die thermoplastische Schicht wird auf das Trägermaterial mit Hilfe einer Extrusionsbeschichtungsanlage aufgetragen. Das Auftragsgewicht der Schicht kann 5 bis 50 g/m², insbesondere 10 bis 30 g/m² betragen.

15 **[0019]** Die Oberfläche des erfindungsgemäßen Bildträgermaterials läßt sich mit Hilfe verschiedener Druckverfahren, insbesondere jedoch mit Hilfe von Ink-Jet-Druckverfahren, 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 bedruckte Bildträgermaterial mit einer flächigen Unterlage in Kontakt gebracht. Die Übertragung findet durch Wärme (130-200°C) und Druckeinwirkung (0,13 x 10⁴ bis 50,0 x 10⁴ N/m²) statt. Danach wird
 20 das Trägermaterial von der Unterlage abgezogen.

[0020] Die Erfindung soll mit Hilfe nachfolgender Beispiele näher erläutert werden.

Beispiel 1

25 **[0021]** Die Vorderseite eines neutral geleimten Basispapiers mit einem Flächengewicht von 80 g/m² und mit einem Strich aus Stärke und 10 Gew.% Chromstearat in einer Auftragsmenge von 3 g/m² versehen, wurde nach einer Corona-Vorbehandlung mit einem Ethylen-Copolymer mit 24 Mol% Vinylacetat in einer Menge von 30 g/m² extrusionsbeschichtet und anschließend mit wäßrigen Dispersionen zur Erzeugung von Empfangsschichten beschichtet, deren Zusammensetzungen im getrockneten Zustand in der nachfolgenden Tabelle angegeben sind.
 30

Bestandteile	Anteile, Gew. %				
	a	b	c	d	e
Urethanacrylat/Vinylacetat-Copolymer	10	30	-	40	-
Acryllatex	-	-	25	-	30
Polyhexamethyldodecanamid mit BET=4,61 m ² /g	85	65	70	50	-
Poly(ε-laurinlactam) mit BET=ca.4,2 m ² /g	-	-	-	-	60
Polydiallyldimethylammoniumchlorid	5	5	5	10	10
Auftragsgewicht, g/m ²	10	10	10	20	10

45 **[0022]** Auf den erfindungsgemäßen Papieren wurde mit Hilfe des Ink-Jet-Druckers Canon 620 ein Testbild in den Grundfarben gelb, cyan, magenta und schwarz angefertigt.

[0023] Das bedruckte Papier wurde 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 des Bildes auf
 50 die Unterlage erfolgte. Nach der Übertragung wurde der Papierträger abgezogen.

[0024] In einem weiteren Schritt wurde die bedruckte Textilunterlage bei 30°C mit herkömmlichen Waschmitteln gewaschen und begutachtet.

Vergleichsbeispiele

55 **[0025]** Ein Basispapier mit einem Flächengewicht von 80 g/m² wurde im ersten Schritt mit einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer extrusionsbeschichtet und dann im zweiten Schritt mit wäßrigen Beschichtungsmassen beschichtet, deren Zusammensetzungen im getrockneten Zustand in der nachfolgenden Tabelle angegeben sind.

5

Bestandteile	Anteile, Gew.%		
	V1	V2	V3
Urethanacrylat/Vinylacetat-Copolymer	20	20	-
Polyacrylat (Rhoplex®)	-	-	20
Polyamid mit BET-Oberfläche =4,6 m ² /g	-	75	-
Vestamelt® (Polyamid) mit BET-Oberfläche=0.246 m ² /g	75	-	-
hochmolekulares Polyethylen mit BET-Oberfläche=ca.0.20 m ² /g			75
Amid/Epichlorhydrin-Copolymer	5	-	5
viskositätsmodifizierendes Mittel Polyvinylalkohol	-	5	-
Auftragsgewicht, g/m ²	10	30	30

10

15

20 **Prüfergebnisse**

25

[0026] Die gemäß den Beispielen hergestellten Papiere wurden mit Hilfe eines Ink-Jet-Druckers Canon 620 mit einem Testbild versehen und hinsichtlich des „bleed“-Verhaltens untersucht. Unter „bleed“ ist das Ineinanderlaufen der Tinten an den Rändern von zusammenliegenden Farbflächen zu verstehen, das visuell mit den Noten 1 bis 10 (sehr gut bis sehr schlecht) beurteilt wird.

[0027] Anschließend wurden die Papiere mit einer Textilunterlage in Kontakt gebracht und das Bild durch Wärme- und Druckeinwirkung vom Papier auf die Textilunterlage übertragen.

30

[0028] Im weiteren Schritt wurde an der bedruckten Textilunterlage die Farbdensität gemessen. Die Densitätsmessungen erfolgten vor und nach einem Waschvorgang mit herkömmlichen Waschmitteln bei 30°C. Die Messungen wurden mit dem Gretag Densitometer Typ 186 D für die Grundfarben Gelb, Cyan, Magenta und Schwarz durchgeführt. Aus den Densitätswerten für die einzelnen Farben wurde eine mittlere Farbdensität errechnet.

35

Beispiel	Bleed Note	Farbdensität	
		vor Waschvorgang	nach Waschvorgang
1a	1	1,80	1,17
1b	2	1,75	1,23
1c	2	1,77	1,24
1d	2	1,70	1,22
1e	2	1,74	1,25
V1	3	1,65	1,00
V2	10	1,54	0,77
V3	4	1,65	0,95

40

45

50

[0029] Die in der Tabelle gezeigten Beurteilungen des Bleed zeigen für die erfindungsgemäßen Proben eine deutliche Verbesserung gegenüber denjenigen Proben, die auf Unterlagen mit organischem Pigment einer spezifischen Oberfläche BET < 1 m²/g hergestellt wurden. Nach Übertragen der Bilder auf eine Stoffunterlage und Ermittlung der Farbdensität zeigen die mit Hilfe der erfindungsgemäßen Bildträgermaterialien hergestellten Bilder auf Textilträger höhere Farbdensitäten und nach einem Waschvorgang einen geringeren Verlust an Farbdensität. Farbdensitätsverlust von mehr als 35% nach einem Waschvorgang sind nicht akzeptabel.

55

Patentansprüche

- 5
1. Bedruckbares Bildträgermaterial für thermische Bildübertragung auf flächige poröse Oberflächen, enthaltend einen Träger und eine Bildempfangsschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bildempfangsschicht ein organisches Pigment mit einer spezifischen Oberfläche größer als 1 m²/g enthält.
 2. Bildträgermaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die spezifische Oberfläche des Pigments 3 bis 6 m²/g beträgt.
 - 10 3. Bildträgermaterial nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das organische Pigment ein thermoplastisches Polymer ist.
 4. Bildträgermaterial nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Menge des organischen Pigments 50 bis 90 Gew.% beträgt, bezogen auf das Gewicht der gesamten Schicht.
 - 15 5. Bildträgermaterial nach Anspruch 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bildempfangsschicht einen filmbildenden Binder enthält.
 - 20 6. Bildträgermaterial nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bildempfangsschicht ein kationisches Fixiermittel enthält.
 7. Bildträgermaterial nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger eine Kunststoffolie, ein unbeschichtetes oder oberflächenmodifiziertes Papier ist
 - 25 8. Bildträgermaterial nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Träger ein mit einem Strich aus einem Bindemittel und einem Fettsäuresalz oder einer Silikonverbindung modifiziertes Papier ist.
 9. Bildträgermaterial nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen dem Träger und der Empfangsschicht eine thermoplastische Schicht angeordnet ist.
 - 30 10. Bildträgermaterial nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die thermoplastische Schicht ein Ethylen-Copolymer oder Ethylen-Copolymergemisch enthält.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 11 8618

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A,D	US 5 501 902 A (F.J.KRONZER) 26. März 1996 * Spalte 2, Zeile 31 - Spalte 3, Zeile 27; Ansprüche 1,18,27; Abbildungen 1,2 * * Spalte 4, Zeile 25 - Zeile 54 * * Spalte 6, Zeile 63 - Spalte 7, Zeile 17; Beispiele 1-6 *	1-10	B41M5/00 B44C1/17 D06Q1/12
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 12, 26. Dezember 1996 & JP 08 207450 A (LINTEC CORPORATION), 13. August 1996 * Zusammenfassung *	1-10	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 52 (M-794), 7. Februar 1989 & JP 63 257679 A (CANON INCORPORATED), 25. Oktober 1988 * Zusammenfassung *	1-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B41M B32B D06Q B44C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	5. Januar 1999	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 Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 11 8618

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-01-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5501902 A	26-03-1996	CA 2145891 A	29-12-1995

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82