

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 967 087 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.12.1999 Patentblatt 1999/52

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/00**

(21) Anmeldenummer: **99111205.3**

(22) Anmeldetag: **09.06.1999**

(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: **26.06.1998 DE 19828532**

(71) Anmelder:

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

(72) Erfinder:

- **Gumbiowski, Rainer Dr.
49134 Wallenhorst (DE)**
- **Storbeck, Wolfgang
09599 Freiberg (DE)**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**

**Patentanwälte
Kanzlerstrasse 8a
40472 Düsseldorf (DE)**

(54) **Träger für ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial**

(57) Beschrieben wird ein Träger für ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Basispapier, das auf mindestens einer Seite eine Schicht aufweist, die Bariumsulfat und hohle Mikrokugeln enthält.

EP 0 967 087 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Träger für Aufzeichnungsmaterialien für Tintenstrahl-Druckverfahren (Ink-Jet-Druckverfahren).

5 [0002] Das Ink-Jet-Aufzeichnungsverfahren gehört zu den elektronischen Druckverfahren und ist bereits mehrfach beschrieben worden. Es wird in einem breiten Anwendungsfeld zur Herstellung von Farbgraphiken, Farbbildern und auch Textdrucken eingesetzt. An die bei dieser Technologie verwendeten Aufzeichnungsmaterialien werden hohe Anforderungen gestellt. Hierzu gehören beispielsweise hohe Farbdensität, hohe Auflösung, kurze Trocknungszeiten der Tinte, Lichtstabilität sowie Dimensionsstabilität. Eine weitere wichtige Anforderung für kommerzielle Anwendungen

10 stellt der Oberflächenglanz dar. Dies ist insbesondere bei der Herstellung von Kunstgraphiken wichtig. Aber auch bei der Erzeugung von Bildern, bei denen ein fotoähnlicher Eindruck verlangt wird, ist der Glanz eine wichtige Anforderung. [0003] Aus der EP 0 650 850 A ist ein Aufzeichnungsmaterial bekannt, das aus einem polyolefinbeschichteten Basis-

15 papier und einer Empfangsschicht besteht. Das Aufzeichnungsmaterial ermöglicht die Herstellung von Bildern mit hoher Auflösung, Farbdensität und hohem Glanz, die im Gesamteindruck mit konventionellen fotografischen Bildern vergleichbar sind. Nachteilig an dem polyethylenbeschichtetem Träger ist die schlechte Aufnahme der Tintenflüssigkeit, bedingt durch das Abdichten des Papiers mit einem Kunststoff, was zum schlechten Trocknungsverhalten des Aufzeich-

20 nungsmaterials führt. Nicht vergessen werden sollte darüber hinaus auch die begrenzte Recycelbarkeit eines solchen polyolefinbeschichteten Trägermaterials. [0004] In der EP 0 709 221 A wird ein Aufzeichnungsmaterial vorgeschlagen, das ein Papiersubstrat mit einer bestimmten Sheffield-Glätte und einem Glanz von mehr als 20, gemessen bei 60° Meßwinkel, sowie eine Tintenauf-

25 nahmeschicht mit wasserlöslichen Komponenten enthält, wobei das gesamte Aufzeichnungsmaterial einen Glanz von mehr als 50 aufweist, gemessen bei 60° Meßwinkel. [0005] In einigen weiteren Schriften werden glänzende Aufzeichnungsmaterialien beansprucht, bei denen die Empfangsschicht in einem Gießbeschichtungsvorgang (cast-coating) gegen eine beheizte spiegelglatte Zylinderoberfläche gepreßt wird, wodurch das Aufzeichnungsmaterial eine hochglänzende Oberfläche erhält.

30 [0006] Aufgabe der Erfindung ist es, einen Träger für ein, für jede Art von Tintenaufnahmeschichten geeignetes Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial zu schaffen, auf dem besonders glänzende und fotoähnliche Bilder mit üblichen Tintenstrahl-Tinten erzeugt werden können. Darüber hinaus ist es Aufgabe der Erfindung ein Aufzeichnungsmaterial für Ink-Jet-Druckverfahren vorzuschlagen, das mit Hilfe des oben genannten Trägers erzeugt werden kann.

[0007] Diese Aufgaben werden gelöst durch einen Träger für ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial, der ein Basis-

35 papier enthält, welches auf mindestens einer Seite eine Bariumsulfat und Mikrokugeln enthaltende Schicht enthält. [0008] Besonders gut geeignet sind hohle polymere Mikrokugeln aus einem thermoplastisch verformbaren Kunststoff auf Polystyrol/Acrylat-Basis und Styrol- oder Acrylharz-Basis. Die Mikrokugeln weisen einen Durchmesser von mindestens 0,4 µm auf. Besonders gut geeignet sind Mikrokugeln mit einem Durchmesser von 0,2 bis 5 µm.

40 [0009] Der Mikrokugelgehalt in der bariumsulfathaltigen Schicht kann 1 bis 70 Gew.% betragen, bezogen auf die Schicht. Besonders gute Ergebnisse wurden bei einem Gehalt von 20 bis 50 Gew.% Mikrokugeln erreicht. [0010] Das in der oben genannten Schicht verwendete Bindemittel kann aus der Gruppe der hydrophilen kolloidalen und/oder wasserlöslichen Bindemittel ausgewählt werden wie Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid, Gelatine, Stärke, Stärke-Derivate, Polyvinylacetat, Polyethylenglykol, Celluloseester, Proteine, Alginate, Polyacrylsäure

oder Gemische aus diesen Bindemitteln. [0011] Das Auftragsgewicht der Schicht beträgt 10 bis 50 g/m², insbesondere 15 bis 25 g/m². Das Basispapier weist einen Rohpapierkern auf, zu dessen Herstellung vorzugsweise Zellstoffe oder Zellstoffmischungen mit einem Kurzfa-

45 seranteil von 80 bis 98 Gew.%, insbesondere 85 bis 95 Gew.%, eingesetzt werden (ungemahlener Zellstoff). [0012] Besonders gut geeignet sind Laubholz-Zellstoffmischungen mit einer Faserlänge von 0,50 bis 0,60 mm (ungemahlener Zellstoff) bzw. 0,40 bis 0,50 mm (bei einem Mahlgrad zwischen 25 und 35°SR). Die erfindungsgemäße Zellstoffmischung weist insbesondere einen Mahlgrad von 28 bis 32°SR (gemessen nach Schopper-Riegler).

[0013] Das Rohpapier kann weitere Stoffe wie Leimungsmittel und Füllstoffe enthalten. Als Leimungs- und Naßfest-

50 mittel können prinzipiell alle für die Papierherstellung üblichen Verbindungen eingesetzt werden. [0014] In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung enthält das Rohpapier Kaolin und Calciumkarbonat in einem Verhältnis von 2:1 bis 1:2 und weist einen Cobb-Wert von 20 bis 100 auf. Das Rohpapier kann zusätzlich mit Stärke, Gelatine oder Polyvinylalkohol oberflächengeleimt werden. Das Flächengewicht des Rohpapiers beträgt 60 bis 220 g/m², insbesondere jedoch 80 bis 160 g/m².

55 [0015] Es hat sich herausgestellt, daß durch den Einsatz des näher spezifizierten Faserstoff-Gemisches sowie durch den Einsatz des Füllstoffs bei gleichzeitiger Reduzierung der Leimungsmittel-Menge ein Basispapier hergestellt werden kann, mit dem ein Aufzeichnungsmaterial mit sehr guter Dimensionsstabilität (Curl- und Cockle-Verhalten) und guter Aufnahme der Tintenflüssigkeit erhalten werden kann.

[0016] Der erfindungsgemäße Träger kann auf mindestens einer Seite noch weitere Funktionsschichten, beispielsweise Haft-, Antistatik- oder „non-curl“-Schichten enthalten.

[0017] Der erfindungsgemäße Träger wird anschließend auf bekannte Weise einem Satinierungsvorgang unterzogen. Auf die Vorderseite des Trägers kann jede beliebige Tintenaufnahmeschicht für Ink-Jet-Druckverfahren aufgetragen werden. Bei der Tintenaufnahmeschicht handelt es sich meistens um eine hydrophile Schicht, die für den Empfang der meist wässrigen Tinten geeignet ist. Eine Tintenaufnahmeschicht enthält in der Regel ein hydrophiles bzw. wasserlösliches Bindemittel, kationische farbstofffixierende Verbindungen, Pigmente und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe. Das Auftragsgewicht der Tintenaufnahmeschicht beträgt 5 bis 20 g/m².

[0018] Die vorliegende Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

Beispiele 1 bis 3

[0019] Eine Mischung aus 100 Gew.% Laubholz-Sulfatzellstoffmischung mit einem mittleren Kurzfasergehalt von 93 % (ungemahlen) wurde bei einer Stoffdichte von 4,5% bis zu einem Mahlgrad von 32°R gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann folgende Stoffe entsprechend Tabelle 1 zugesetzt und aus den auf etwa 1,2 Gew.% verdünnten Suspensionen in bekannter Weise etwa 150 g/m² schwere Rohpapiere gefertigt.

Tabelle 1

	Zutaten und Mengen* gemäß Beispiel 1 bis 3		
	1	2	3
calciniertes Kaolin	8,00	12,00	8,00
CaCO ₃	10,00	6,00	12,00
Alkylketendimer	0,10	0,15	0,20
Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrinharz	0,50	0,50	0,50

* Alle Mengenangaben in dieser Tabelle sind Gew.% und bezogen auf das Gewicht des Faserstoffs

[0020] Die Vorderseite der Basispapiere nach Beispiel 1 bis 3 wurde dann mit einer wässrigen barythaltigen Beschichtungsmasse beschichtet, getrocknet und das beschichtete Papier anschließend satiniert. Die erhaltenen Schichten haben folgende Zusammensetzung:

Tabelle 2

	Beispiele								
	1.1	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2
Bariumsulfat	59,2	37,00	25,00	10,00	55,00	25,00	74,00	40,00	25,00
Mikrokugeln*	14,80	37,00	50,00	65,00	20,00	50,00	1,00	20,00	50,00
Gelatine	25,56	25,73	24,73	-	24,73	-	24,73	39,63	-
PVA	-	-	-	24,93	-	24,93	-	-	24,93
Chromalaun	0,20	0,20	0,20	-	0,20	-	0,20	0,30	-
Citronensäure	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Auftragsgewicht, g/m ²	10	15	15	15	15	20	25	25	15

* hohle Mikrokugeln aus Styrol/Acrylat-Copolymer mit einem Durchmesser von etwa 0,4µm

Beispiele 4 bis 5

[0021] Eine Mischung aus 100 Gew.% Laubholz-Sulfatzellstoffmischung mit einem mittleren Kurzfasergehalt von 90 % (ungemahlen) wurde bei einer Stoffdichte von 4,5% bis zu einem Mahlgrad von 28 °SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann folgende Stoffe entsprechend Tabelle 3 zugesetzt und wie in den Beispielen 1 bis 3 etwa 150

g/m² schwere Basispapiere gefertigt.

Tabelle 3

	Zutaten und Mengen* gemäß Beispiel 4 bis 5	
	4	5
calciniertes Kaolin	8,00	12,00
CaCO ₃	10,00	6,00
Alkylketendimer	0,10	0,10
Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrinharz	0,50	0,50

* Alle Mengenangaben in dieser Tabelle sind Gew.% bezogen auf das Gewicht des Faserstoffs

[0022] Die Vorderseite der nach den Beispielen 4 und 5 hergestellten Rohpapiere wurde mit einer wäßrigen barythal-tigen Beschichtungsmasse beschichtet, getrocknet und das beschichtete Papier anschließend satiniert. Die erhaltenen Schichten haben folgende Zusammensetzung:

Tabelle 4

	Beispiele			
	4.1	4.2	5.1	5.2
Bariumsulfat	50,00	25,00	65,00	15,00
Mikrokugeln *	20,00	50,00	10,00	60,00
Gelatine	29,70	-	24,73	-
Polyvinylalkohol	-	24,93		24,93
Chromalaun	0,23	-	0,20	-
Citronensäure	0,07	0,07	0,07	0,07
Auftragsgewicht, g/m ²	15	25	15	35

* hohle Mikrokugeln aus Styrol/Acrylat-Copolymer mit einem Durchmesser von etwa 1µm

Vergleichsbeispiele 1 bis 3

[0023] Eine Mischung aus 80 Gew.% Laubholz-Sulfatzellstoffmischung und 20 Gew.% Nadelholz-Sulfatzellstoff mit einem mittleren Kurzfasergehalt von 88,6 % wurde bei einer Stoffdicke von 4,5% bis zu einem Mahlgrad von 29 °SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann folgende Stoffe entsprechend Tabelle 5 zugesetzt und aus den auf etwa 1,2 Gew.% verdünnten Suspensionen in bekannter Weise etwa 150 g/m² schwere Rohpapiere gefertigt.

Tabelle 5

	Zutaten und Mengen* gemäß Vergleichsbeispiel V1 bis V3		
	V1	V2	V3
calciniertes Kaolin	8,00	-	-
CaCO ₃	10,00	10,00	-
Na ₂ CO ₃	-	-	0,50
Alkylketendimer	0,10	0,50	0,50
Polyamid/Polyamin Epichlorhydrinharz	0,50	0,50	1,00

* Alle Mengenangaben in dieser Tabelle sind Gew.% bezogen auf den Faserstoff

[0024] Die nach den Vergleichsbeispielen V1 bis V3 hergestellten Rohpapiere wurden auf der Vorderseite mit einer Baryt-Beschichtungsmasse beschichtet, getrocknet und das beschichtete Papier anschließend satiniert. Die Baryt-Schicht besteht aus 74 Gew.% Bariumsulfat und 26 Gew.% Gelatine.

Vergleichsbeispiel 4

[0025] Eine Zellstoffmischung aus 70 Gew.% Laubholz-Sulfatzellstoff und 30 Gew.% Nadelholz-Sulfatzellstoff wurde bei einer Stoffdicke von 4,5% bis zu einem Mahlgrad von 37°SR gemahlen. Der Zellstoffsuspension wurden dann folgende

[0026] Stoffe entsprechend Vergleichsbeispiel V3 zugesetzt und aus den auf etwa 1,2 Gew.% verdünnten Suspensionen in bekannter Weise etwa 150 g/m² schweres Rohpapier gefertigt. Anschließend wurde die Vorderseite dieses Rohpapiers wie in den Vergleichsbeispielen V1-V3 mit einer Baryt-Schicht versehen.

[0027] Im weiteren Schritt wurden die erfindungsgemäßen beschichteten Papiere mit einer Tintenaufnahmeschicht beschichtet. Hierfür kann jede beliebige Empfangsschicht für Ink-Jet-Druckverfahren verwendet werden. Die im vorliegenden Fall zu den Testzwecken verwendete Tintenaufnahmeschicht hat folgende Zusammensetzung:

	Gew. %
Polyvinylalkohol	31,6
Polyvinylpyrrolidon	31,6
Vinylacetat/Butylacrylat-Cop.	31,6
Polydiallyldimethylammonium-Chlorid	5,2

[0028] Das Auftragsgewicht der Tintenaufnahmeschicht betrug 10 g/m². Die mit der Tintenaufnahmeschicht versehenen erfindungsgemäßen Papiere wurden mit Hilfe eines sogenannten „Thermal Jet“-Verfahrens bedruckt und anschließend analysiert. Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Prüfung der gemäß den Beispielen und den Vergleichsbeispielen hergestellten Papiere

[0029] Das aus den erfindungsgemäßen Papieren und der Tintenaufnahmeschicht bestehende Aufzeichnungsmaterial wurde mit Hilfe eines nach dem Bubble-Jet-Prinzip (Thermal Jet) arbeitenden Tintenstrahldruckers HP Deskjet 550 C von Hewlett Packard bedruckt.

[0030] Bei den erhaltenen Test-Druckbildern wurden Glanz, Trocknungszeit, Durchschlagen der Tinte auf die Rückseite des Papiers, Curl und sog. „Cockle“ (Welligkeit) untersucht, wobei die letzten beiden Eigenschaften als Dimensionsstabilität zusammengefaßt sind.

[0031] Die Messung der Glanzwerte erfolgte mit dem Labor Reflektometer RL3 der Firma Dr. Lange nach DIN 67530

bei einem Meßwinkel von 60°.

[0032] Das Trocknungsverhalten des Aufzeichnungsmaterials wurde folgendermaßen ermittelt:

[0033] Auf ein Blatt Papier wird mit schwarzer Tinte (reines Schwarz) ein Balken gedruckt und nach einer Wartezeit von 2 Minuten Papier (20 Blatt) aufgelegt. Der Farbtransfer auf das darauf liegende Papier wird als Maß für Trocknung genommen. Die Trocknungszeit wird für die Bereiche <2 (sehr gut), 2-7 (mittel) und >7 Minuten (schlecht) beurteilt.

[0034] Das Tintendurchschlag-Verhalten wird durch die Intensität der Verfärbung beurteilt, die durch das Austreten der Tintenfarbe auf die Rückseite des Papiers bedingt ist. Hier werden Noten 1 bis 12 (sehr gut bis sehr schlecht) vergeben.

[0035] 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.

[0036] Auf die übrigen Eigenschaften wie Farbdensität, Wasserfestigkeit oder Bleed, die ebenfalls geprüft und als sehr gut befunden wurden, soll hier nicht näher eingegangen werden.

Tabelle 6

Prüfergebnisse				
Beispiel	Glanz	Trocknungszeit min	Dimensionsstabilität	Tintendurchschlag
1.1	57	6,5	2	2
1.2	62	7,0	2	2
1.3	67	7,5	2	3
1.4	65	5,3	2	3
2.1	53	7,5	1	1
2.2	66	6,0	1	2
2.3	43	7,8	1	1
3.1	50	6,9	1	1
3.2	65	6,3	1	2
V1	45	8,0	6	4
V2	42	8,7	7	5
V3	44	9,0	7	5

[0037] Wie aus der Tabelle ersichtlich, weisen die erfindungsgemäßen Basispapiere im Vergleich zu den Vergleichspapieren vor allem einen deutlich höheren Glanz sowie eine bessere Dimensionsstabilität auf. Die Papiere sollten jedoch stets in der Gesamtheit ihrer Eigenschaften beurteilt werden.

Patentansprüche

- Träger für ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Basispapier, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier auf mindestens einer Seite eine Bariumsulfat und thermoplastische hohle Mikrokugeln enthaltende Schicht aufweist.
- Träger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der Mikrokugeln mindestens 1 Gew.% beträgt, bezogen auf das Gewicht der trockenen Schicht.
- Träger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge der Mikrokugeln 20 bis 50 Gew.% beträgt, bezogen auf das Gewicht der trockenen Schicht.
- Träger nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht hydrophile kolloidale und/oder wasserlösliche Bindemittel enthält.
- Träger nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier eine Zellstoff-Mischung mit einem Kurzfasergehalt von 80 bis 98 Gew.%, insbesondere 85 bis 95 Gew.%, enthält.

EP 0 967 087 A2

6. Träger nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier Kaolin und Calciumkarbonat in einem Massenverhältnis von 2:1 bis 1:2 enthält.
7. Träger nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Basispapier einen Leimungsgrad mit einem Cobb-Wert von 20 bis 100 aufweist.
8. Aufzeichnungsmaterial für Ink-Jet-Druckverfahren, enthaltend einen Träger nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und eine darauf angeordnete Tintenaufnahmeschicht.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55