

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 101 623 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

23.05.2001 Patentblatt 2001/21

(51) Int Cl.7: **B41M 5/00**

(21) Anmeldenummer: **00123910.2**

(22) Anmeldetag: **03.11.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **15.11.1999 DE 19955081**

(71) Anmelder: **Felix Schoeller jr Foto- und**

Spezialpapiere GmbH & Co. KG

49086 Osnabrück (DE)

(72) Erfinder: **Schulz, Hartmut, Dr.-Ing.**

49134 Wallenhorst (DE)

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

Patentanwälte

Kanzlerstrasse 8a

40472 Düsseldorf (DE)

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

(57) Ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren umfaßt ein Basispapier, das 5 bis 55 Gew.% eines Füllstoffs enthält, von Masseleimungsmitteln frei ist und mit einem Imprägniermittel imprä-

gniert ist, wobei die Harzaufnahme aus dem Imprägniermittel so eingestellt ist, daß das Basispapier auf der Rückseite eine Flüssigkeitsaufnahme von höchstens 20g/m² aufweist, und gegebenenfalls weitere Schichten.

EP 1 101 623 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Tintenstrahl(Ink-Jet) - Aufzeichnungsmaterial mit einem für diesen Zweck neuartigen Basispapier.

[0002] Beim Ink-Jet-Aufzeichnungsverfahren werden winzige Tintentröpfchen mit Hilfe verschiedener, bereits mehrfach beschriebener Techniken auf ein Aufzeichnungsmaterial gebracht und von diesem aufgenommen.

[0003] An das Aufzeichnungsmaterial werden unterschiedliche Anforderungen gestellt wie hohe Farbdichte der gedruckten Punkte, eine schnelle Tintenaufnahme und damit verbundene ausreichende Wischfestigkeit, eine nicht über das notwendige Ausmaß hinausgehende Farbstoffdiffusion in Querrichtung der gedruckten Punkte sowie ein geringer Mottle und eine hohe Wasserfestigkeit.

[0004] Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien bestehen aus einem Trägermaterial, einer darauf angeordneten Tintenaufnahmeschicht und gegebenenfalls weiteren Hilfsschichten.

[0005] Ink-Jet-Drucker zur Herstellung fotoähnlicher Drucke benutzen Tinten mit einem hohen Anteil Wasser als Lösungsmittel. Bei Benutzung herkömmlicher Ink-Jet-Papiere tritt durch den hohen Wassergehalt, der durch die Papiere tritt durch den hohen Wassergehalt, der durch die Tintenaufnahmeschicht in die Papierunterlage eindringt, eine Welligkeit in Querrichtung (cockle) auf. Diese Welligkeit führt zu einem Kontakt des Aufzeichnungsmaterials 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 Aufzeichnungsmaterial einzusetzen, bei dem das Basispapier eine hohe Dimensionsstabilität aufweist und somit in der Lage ist, eine große Wassermenge aufzunehmen, ohne die oben erwähnte Welligkeit zu zeigen.

[0006] Aus der JP 06-262845 A ist ein Empfangsmaterial bekannt, dessen Papierträger einen Laubholz-Zellstoff enthält und eine Leimung aus Stärke und Alkylketendimer aufweist. Das beanspruchte Papier soll eine gute Absorptionsfähigkeit und eine Gleichmäßigkeit der gedruckten Punkte aufweisen. Nachteilig jedoch an diesem Empfangsmaterial ist die unzureichende Dimensionsstabilität (Welligkeit) bei hoher Wasseraufnahme.

[0007] Das gleiche Problem der unzureichenden Dimensionsstabilität bei hoher Wasseraufnahme ist bei einem in der JP 08-258399 A beschriebenen Aufzeichnungspapier zu beobachten, welches ein Calciumcarbonat mit spindelförmigen Partikeln und neutrale Leimungsmittel enthält.

[0008] Das Cockle-Problem soll in der JP 11-099737 durch ein Ink-Jet-Papier gelöst werden, welches neben einer Tintenaufnahmeschicht mindestens eine weitere, sogenannte Trägerschicht enthält, die aus einem wasserunlöslichen Harz wie Polyethylen oder Polypropylen besteht. Nachteilig ist die lange Trocknungszeit des bedruckten Aufzeichnungspapiers.

[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren bereitzustellen, das eine gute Dimensionsstabilität und hohe Wasseraufnahmefähigkeit aufweist und darüber hinaus neben hoher Farbdichte eine ausgezeichnete Wischfestigkeit und gute Wasserfestigkeit aufweist.

[0010] Diese Aufgabe wird durch ein von Masseleimungsmittel freies, 5 bis 55 Gew.% eines Füllstoffs enthaltendes und mit einem Tränkhharz imprägniertem Basispapier gelöst, wobei die Harzaufnahme so eingestellt ist, daß das Basispapier auf der Rückseite eine Flüssigkeitsaufnahme von höchstens 20 g/m², vorzugsweise aber 3 bis 6 g/m² aufweist. Die Rückseite des Basispapiers ist die der bildtragenden Seite gegenüber liegende Seite.

[0011] Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit dem zuvor beschriebenen Basispapier als Unterlage und mindestens einer auf der Vorderseite angeordneten Tintenaufnahmeschicht. Zwischen der Unterlage und der Tintenaufnahmeschicht und auf der Tintenaufnahmeschicht können weitere Schichten angeordnet sein.

[0012] Der im Rohpapier enthaltene Füllstoff kann ein Titandioxid, Zinksulfid, Calciumcarbonat, Kaolin, Talkum, Clay oder Gemische dieser Füllstoffe sein. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Gemisch aus Titandioxid und Kaolin in einem Mischungsverhältnis 1:10 bis 10:1 (Masse) eingesetzt. Besonders gute Ergebnisse werden bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 erzielt. Der Füllstoffanteil beträgt 5 bis 55 Gew.%, vorzugsweise 20 oder 25 bis 50 Gew.%.

[0013] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Basispapiers können Nadelholz-Zellstoffe (Langfaser-Zellstoffe) oder Laubholz-Zellstoffe (Kurzfaser-Zellstoffe) verwendet werden. Bevorzugt wird ein Zellstoff oder Zellstoff-Gemisch mit einem spezifischen Volumen von 1,4 bis 2,0 cm³/g, insbesondere 1,4 bis 1,6 cm³/g (bei einem Mahlgrad von 20 bis 35°SR). Die Faserlänge nach dem Mahlvorgang sollte vorzugsweise 0,6 bis 1,2 mm betragen. In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung wird ein Eukalyptus-Zellstoff oder ein Gemisch aus Eukalyptus- und Nadelholz-Zellstoff eingesetzt.

[0014] Der Zellstoffsuspension können außerdem Naßfestmittel wie Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrin-Harz, Retentionshilfsmittel wie quaternäre Polyammoniumsalze, Entschäumer, Penetrationsbeschleuniger wie Saccharide und andere Hilfsmittel zugesetzt werden. Im Vergleich zu herkömmlichen Basispapieren für Ink-Jet-Aufzeichnungsmaterialien weisen die erfindungsgemäßen Rohpapiere keine Leimungsmittel auf, die üblicherweise zur Masseleimung eingesetzt werden.

[0015] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung enthält das Aufzeichnungsmaterial ein sogenanntes einseitig

glattes Rohpapier. Das einseitig glatte Rohpapier wird vorzugsweise auf einer Yankee-Papiermaschine hergestellt, wobei die Langsiebseite der Papierbahn mit Hilfe eines beheizten Zylinders geglättet wird. Durch die lange Kontaktzeit des Papiers mit dem Zylinder kann eine geschlossene Oberfläche erzeugt werden, die eine Glätte von 1000 ml/sec, gemessen nach Bendtsen, nicht unterschreiten sollte.

[0016] In weiteren Ausgestaltungen der Erfindung kann auch ein beidseitig offenes, d.h. nicht geglättetes Rohpapier eingesetzt werden, das erst nach dem Imprägnieren einseitig oder beidseitig in einem Kalandrier geglättet werden kann.

[0017] Das Harz (Imprägnierungsmittel) ist ein übliches als Tränkharz in der Papierindustrie verwendetes Harz. Es kann ausgewählt sein aus der Gruppe der Diallylphthalate, Epoxidharze, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Harnsäure-Acrylsäureester-Copolyester, Melamin-Formaldehyd-Harze, Melamin-Phenol-Formaldehyd-Harze, Phenol-Formaldehyd-Harze, Poly(meth)acrylate oder ungesättigter Polyester-Harze. In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung enthält die Beschichtungsmasse ein Gemisch aus einem Acrylsäureester und Harnstoff-Formaldehyd-Harz. Besonders gute Ergebnisse sind bei einem Mischungsverhältnis (Masse) Acrylsäureester/ Harnstoff-Formaldehyd-Harz von 1:10 bis 10:1 zu erzielen.

[0018] Die Imprägnierung mit dem Harz kann "in-line" in der Papiermaschine in einem Leimkasten oder "off-line" außerhalb der Papiermaschine in einer Leimpresse oder einer Imprägnieranlage durchgeführt werden. Das Rohpapier kann von der Vorderseite oder von der Rückseite oder aber von beiden Seiten imprägniert werden, wobei das Harz in das Innere des Rohpapiers eindringt. Die Harzaufnahme des Papiers ist so eingestellt, daß das imprägnierte Rohpapier auf der Rückseite eine Flüssigkeitsaufnahme von höchstens 20 g/m², vorzugsweise 3 bis 6 g/m², aufweist. Die Menge des Harzes (Imprägnierungsmittel) kann 2 bis 25 g/m², vorzugsweise 5 bis 8 g/m² betragen.

[0019] Auf das erfindungsgemäße Basispapier kann grundsätzlich jede beliebige Tintenaufnahmeschicht aufgetragen werden. Hierbei handelt es sich meistens um hydrophile Beschichtungen, die wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymere enthalten, beispielsweise Polyvinylalkohol, kationischer Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Stärke, Gelatine, Kasein oder Carboxymethylcellulose. Die Tintenaufnahmeschicht kann zusätzlich Pigmente und kationische Substanzen zur Fixierung der Tintenfarbstoffe enthalten.

[0020] In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung enthält die Tintenaufnahmeschicht einen Polyvinylalkohol oder eine Mischung aus Polyvinylalkohol und einem Acrylsäureester-Homopolymer und/oder -Copolymer. In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung kann die Tintenaufnahmeschicht ein kationisches Farbstofffixierungsmittel und ein Pigment enthalten. Das Auftragsgewicht der Tintenaufnahmeschicht beträgt 2 bis 20 g/m², insbesondere 6 bis 15 g/m². Die Tintenaufnahmeschicht kann mit den üblichen Verfahren und Luftbürsten- oder Rollrakeldosierung aufgetragen werden.

[0021] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann das Aufzeichnungspapier eine zusätzliche, auf der Empfangsschicht angeordnete Polymerschicht enthalten. Das in dieser Schicht enthaltene Polymer weist eine Shore-Härte (D) > 50 auf (ASTM D 2240). Besonders geeignet ist ein Acrylsäureester-Homopolymer und/oder -Copolymer. Das Auftragsgewicht der Schicht beträgt 1 bis 10 g/m², insbesondere 2 bis 6 g/m².

[0022] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele 1 bis 3

[0023] Eine Mischung aus 90 Gew.% Laubholzsulfat-Zellstoff und 10 Gew.% Nadelholzsulfat-Zellstoff wurde bei einer Stoffdichte von 4% bis zu einem Mahlgrad von 42 °SR gemahlen. Anschließend erfolgte die Zugabe von 5 Gew.% Polyamid/Polyamin-Epichlorhydrin-Harz und 25 Gew.% eines Pigment-Gemisches aus Titandioxid (Rutil-Form) und Kaolin in einem Mischverhältnis von 1:1. Die Gewichtsangaben der Zusätze beziehen sich auf den Zellstoff.

[0024] Aus dieser Mischung wurde ein Rohpapier mit einem Flächengewicht von 100 g/m² und einer Dicke von 120 µm gefertigt. Das eine Luftdurchlässigkeit von 8 Gurley Sekunden je 100 ml aufweisende Papier wurde mit folgendem Imprägnierungsmittel imprägniert:

Acrylat/Styrol-Copolymer (47%ige wässrige Dispersion) (Primal® E-2556)	33 Gew.%
Harnstoff-Formaldehyd (50%ige wässrige Lösung) (Urecoll® TS)	33 Gew.%
Entschäumer (OEKOFOAM® -E 190)	1 Gew.%
Wasser	33 Gew.%

[0025] Die Imprägnierung erfolgte in der Papiermaschine mit Hilfe eines Leimkastens. Die Auftragsgewichte sind in Tabelle 1 aufgeführt und beziehen sich auf die getrocknete Masse. Ebenfalls in Tabelle 1 genannt ist die von der Rückseite des imprägnierten Basispapiers nach DIN 53132 gemessene Flüssigkeitsaufnahme.

Tabelle 1

Beispiel	Auftragsgewicht, g/m ²	Flüssigkeitsaufnahme, g/m ²
B1	8	4
B2	12	3
B3	18	4

[0026] Die gemäß den Beispielen hergestellten Basispapiere wurden mit einer Tintenaufnahmeschicht mit folgender Zusammensetzung beschichtet:

Polyvinylalkohol, 20%ige wäßrige Lösung (Mowiol® 20-98)	760 g
Styrol-Copolymer, 20%ige Dispersion (Basoplast® 265 D)	170 g
Butanol	70 g

[0027] Die Beschichtung der Papiere erfolgte mittels Rakeldosierung. Das Auftragsgewicht der Tintenaufnahmeschicht betrug bei allen Papieren 10 g/m².

[0028] In einem weiteren Arbeitsschritt wurden die mit der Tintenaufnahmeschicht versehenen Papiere mit einer Lackschicht mit folgender Zusammensetzung, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht, in einer Menge von 3 g/m² beschichtet:

n-Butylacrylat/Styrol-Copolymer (50%ige wässrige Dispersion-Acronal® S 305 D)	95 Gew.%
Vernetzungsmittel	5 Gew.%

Vergleichsbeispiel V1

[0029] Das gemäß Beispiel 1 hergestellte Rohpapier wurde ohne Imprägnierung mit der erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse mit der Tintenaufnahmeschicht aus Beispiel 1 beschichtet.

Vergleichsbeispiel V2

[0030] Aus einer Zellstoffsuspension mit Laubholz-Zellstoffasern, 25 Gew.% Calciumcarbonat, 0,8 Gew.% kationischer Stärke und 0,5 Gew.% Alkylketendimer wurde ein Rohpapier mit einem Flächengewicht von 100 g/m² gefertigt (Mengenangaben bezogen auf die Masse des Zellstoffs). Anschließend wurde das Rohpapier mit Stärke oberflächengeleimt und mit einer Tintenaufnahmeschicht, die 80 Gew.% Kieselsäure und 20 Gew.% Polyvinylalkohol enthält, versehen.

Prüfung der gemäß Beispiel 1 bis 3 und Vergleichsbeispiel V1 bis V2 hergestellten Aufzeichnungspapiere

[0031] Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungspapiere wurden mit einem Tintenstrahldrucker HP Deskjet ® 550C der Firma Hewlett Packard bedruckt. An den bedruckten Papieren wurden das Cockle-Verhalten, die Farbdichte, die Wischfestigkeit, die Wasserfestigkeit und die Wasseraufnahmefähigkeit geprüft.

Farbdichte

[0032] Die Farbdichte wurde mit einem Densitometer Gretag an den Farben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz im Auflicht gemessen.

Cockle-Verhalten (Welligkeit)

[0033] Zur Bestimmung wurde das zu prüfende Papier auf eine ebene Unterlage gelegt und die Planlage des Papiers visuell mit den Noten 1 bis 5 (sehr gut bis sehr schlecht) beurteilt.

Wasserfestigkeit

[0034] Die bedruckten Papiere wurden eine Minute lang in 25°C warmes Wasser gelegt und getrocknet. Die Farbdichte wurde vor und nach dem Wässern gemessen. Angegeben ist die verbliebene Farbdichte in Prozent.

Trocknungsverhalten

[0035] Auf das erfindungsgemäße Aufzeichnungspapier wurde ein DIN-A5-Bild gedruckt. Nach Beendigung des Druckvorgangs wurde das Bild im 10 Sekunden-Intervall leicht mit dem Finger über die Oberfläche gerieben und nach Verwischspuren untersucht. Die Trocknungszeit wurde für die Bereiche ≤ 10 Sekunden (sehr gut) und 20-30 Sekunden (schlecht) beurteilt.

[0036] Die Prüfungsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Beispiel	Farbdichte				Wasserfestigkeit				cockle	Trocknung
	cyan	magenta	gelb	schwarz	cyan	magenta	gelb	schwarz		
1	2,4	2,0	1,9	2,1	98,6	81,5	98,1	98,0	1	<10 sec
2	2,3	2,0	1,9	2,2	98,5	83,3	98,5	98,1	1	<10 sec
3	2,4	2,0	1,9	2,1	99,5	82,0	98,5	98,5	1	<10 sec
V1	0,8	0,7	0,6	0,8	-	-	-	-	1	<10 sec
V2	2,4	1,9	1,8	2,2	96,0	80,1	97,6	97,7	5	<10 sec

[0037] Wie aus der Tabelle ersichtlich, kann bei hohen Farbdichten, guter Wasserfestigkeit und kurzen Trocknungszeiten ein sehr gutes Cockle-Verhalten des Aufzeichnungsmaterials erreicht werden.

Patentansprüche

1. Basispapier für ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren, **dadurch gekennzeichnet**, daß 5 bis 55 Gew.% eines Füllstoffs enthalten sind, das Papier von Masseleimungsmitteln frei ist und mit einem Imprägniermittel imprägniert ist, wobei die Harzaufnahme aus dem Imprägniermittel so eingestellt ist, daß das Basispapier auf der Rückseite eine Flüssigkeitsaufnahme von höchstens 20 g/m² aufweist.
2. Basispapier nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Flüssigkeitsaufnahme auf der Rückseite 3 bis 6 g/m² beträgt.
3. Basispapier nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Füllstoff ein Titandioxid, Zinksulfid, Calciumcarbonat, Kaolin, Talkum, Clay oder Gemische davon sein kann.
4. Basispapier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Füllstoff ein Gemisch aus Titandioxid und Kaolin in einem Mischungsverhältnis 1:10 bis 10:1 ist.
5. Basispapier nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Menge des Imprägniermittels 2 bis 25 g/m², vorzugsweise 5 bis 8 g/m² beträgt.
6. Basispapier nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Imprägniermittel ein Harz aus der Gruppe der Diallylphthalate, Epoxid-, Harnstoff-Formaldehyd-, Melamin-Formaldehyd-, Melamin-Phenol-Formaldehyd-, Phenol-Formaldehyd- oder ungesättigter Polyester-Harze enthält.
7. Basispapier nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Imprägniermittel ein Gemisch aus Acrylat und Harnstoff-Formaldehyd-Harz enthält.
8. Basispapier nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Mengenverhältnis Acrylat/Harnstoff-Formaldehyd 1:10 bis 10:1 beträgt.

EP 1 101 623 A2

9. Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren, enthaltend ein Basispapier nach einem der Ansprüche 1 bis 9 mit mindestens einer Tintenaufzeichnungsschicht und gegebenenfalls weiteren Schichten zwischen dem Basispapier und der Tintenaufnahmeschicht und auf der Tintenaufnahmeschicht.

5 10. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf der Tintenaufnahmeschicht eine ein Polymer mit einer Shore-Härte >50 (DIN 53505) enthaltende Schutzschicht angeordnet ist.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55