(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 153 760 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
14.11.2001 Patentblatt 2001/46

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

(21) Anmeldenummer: **01110739.8**

(22) Anmeldetag: **03.05.2001**

(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: **09.05.2000 DE 10022529**

(71) Anmelder:
- **EMTEC Magnetics GmbH**
  67059 Ludwigshafen (DE)
- **FEW Chemicals GmbH**
  06756 Wolfen (DE)

(72) Erfinder:
- **Roth, Christoph, Dr.**
  06118 Halle (DE)
- **Weigt, Wilfried**
  06849 Dessau (DE)
- **Kuhrt, Angela**
  06766 Wolfen (DE)
- **Schöde, Volker**
  77731 Willstätt (DE)

(54) Pigmenthaltiges Aufzeichnungsmaterial mit einer Farbempfangsschicht

(57) Die Erfindung betrifft ein wasserfestes, pigmenthaltiges Aufzeichnungsmaterial, das für Tintenstrahldrucker geeignet ist. Die Farbempfangsschicht besteht aus mit Alkylsilanen modifizierten Siliciumoxiddispersionen, wasserlöslichen Plastifikatoren und polymeren Farbfixiermittel. Das Material zeichnet sich dadurch aus, daß es eine Bildaufzeichnung in Fotoqualität auf herkömmlichen Druckertypen ermöglicht.

EP 1 153 760 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein wasserfestes, pigmenthaltiges Aufzeichnungsmaterial gemäß dem Oberbegriff des Hauptanspruchs. Es ist insbesondere als Ink-Jet-Papier zur Bildaufzeichnung mit Fotoqualität in Tintenstrahldruckern geeignet.

[0002] Die Bildaufzeichnung mittels Ink-Jet-Verfahren hat im privaten wie auch kommerziellen Bereich eine breite Anwendung gefunden. Die Qualität der Bilder, insbesondere die Detailwiedergabe, hängt sowohl von der Art des verwendeten Druckers wie auch von den Eigenschaften des Aufzeichnungsmaterials ab. An die Aufzeichnungsmaterialien, insbesondere wenn Papier als Trägermaterial verwendet wird, werden sehr hohe Anforderungen gestellt, um eine einfache Handhabung und eine breite Anwendung abzusichern. So soll das Material über eine

- hohe Auflösung und Kantenschärfe
- schnelle Trocknung
- geringe Klebrigkeit
- gute Wischfestigkeit der Farben
- hohe Farbdichte
- hohe Wasserfestigkeit

verfügen. Weiterhin wird angestrebt, daß die Materialien für die meisten handelsüblichen Druckertypen geeignet sind. Von Vorteil für eine breite Anwendung sind Materialien, die neben einer guten Auflösung und Farbwiedergabe auch eine genügende Wasserfestigkeit besitzen. Um diese Eigenschaften zu erreichen, sind zahlreiche Verfahren und Materialien beschrieben. Es werden dabei 3 prinzipielle Wege beschritten:

1. Beladung der Farbempfangsschichten mit einem hohen Pigmentgehalt
2. Verwendung von wasserunlöslichen Polymeren als Bindemittel
3. Vernetzung von wasserlöslichen Bindemitteln

[0003] Als Pigmente für wasserfeste, pigmenthaltige Schichten sind sowohl organische Pigmente (US 5 989 088, US 6 020 058, DE 196 28 341) wie auch anorganische gebräuchlich. Als anorganisches Pigment eignet sich Siliciumdioxid (WO 99/21703, WO 99/07558, EP 879 709). Häufig werden aber auch Pigmente auf der Basis von Aluminiumoxiden/Pseudoboehmit vorgeschlagen (EP 636 489, 866 749, 891 873, 916 512, 967 086, WO 97/15457).

[0004] Materialien mit wasserfesten Schichten aus wasserunlöslichen Polymeren als Bindemittel können sowohl durch Beschichtung mit organisch gelösten Polymeren, wie beispielsweise Polyvinyacetale (US 5 985 424, DE 196 23 432, JP 112 08 104) wie auch durch Beschichtung mit Kunststoffdispersionen hergestellt werden (DE 196 28 342, EP 965 459, WO 99/04981).

[0005] Des weiteren ist bekannt, durch Vernetzung von wasserlöslichen Bindemitteln deren Wasserbeständigkeit zu verbessern. Häufig wird dabei Gelatine als gut vernetzbares Bindemittel vorgeschlagen, wobei als Vernetzer Formaldehyd, Polyepoxide, Carbamoylverbindungen, Aziridine, Triacrylformal oder Vinylsulfonderivate geeignet sind (EP 869 010, 829 375, 913 266).

[0006] In DE 197 15 186 werden epoxidfunktionelle Silicasole als Vernetzer für gelatinehaltige Ink-Jet-Materialien vorgeschlagen. Für den Einsatz von Polyvinylalkohol als Bindemittel ist Borsäure als Vernetzer beschrieben (EP 888 904).

[0007] Es ist weiterhin bekannt, durch reaktive Gruppen in den Bindemittelschichten durch nachträglicher Behandlung eine Vernetzung zu initiieren, die zu einer gewünschten Verbesserung der Wasserfestigkeit führt. Beispiele dafür sind eine nachträgliche Elektronenstrahlhärtung (EP 919 395) oder eine thermisch initiierte radikalische Vernetzung von Monomeren (EP 916 512).

[0008] Um nach der Bedruckung der Aufzeichnungsmaterialien auch den Farbstoff zu fixieren, enthalten solche Materialien meist noch Beizmittel auf der Basis von quarternären Aminen oder Polymeren davon. Beispiele dafür sind quarternäre Aminopolyacrylate, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin oder Guanidinderivate (EP 688 267).

[0009] Es ist auch bekannt, durch reaktive Kupplungsmittel in der Farbempfangsschicht, die mit den Bindemitteln der Tinte reagieren können, eine Farbstofffixierung zu realisieren (EP 976 572). Alle diese bekannten Aufzeichnungsmaterialien realisieren die gegenwärtigen hohen Anforderungen nur bedingt. So sind die meisten wasserfesten Materialien nur für bestimmte Druckertypen geeignet oder weisen in den bedruckten Bereichen noch eine zu hohe Klebrigkeit auf. Um diese zu vermindern werden Materialien vorgeschlagen, die einen Mehrschichtaufbau besitzen und insbesondere die Lösungsmittel der Tinten besser absorbieren sollen. Beispiele für solche Materialien sind in DE 196 18 607, EP 685 344, EP 887 201, WO 96/14634 und WO 97/15456 beschrieben. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ein verbessertes wasserfestes Aufzeichnungsmaterial für beispielsweise Tintenstrahldrucker mit pigmenthaltigen Schichten auf der Basis von Siliciumdioxid, das die Nachteile der bekannten Materialien nicht besitzt. Das neue Material soll

eine hohe Auflösung realisieren, eine geringe Klebrigkeit in den bedruckten Bereichen zeigen und für die meisten herkömmlichen Druckertypen geeignet sein.

[0010] Diese Aufgabe wird mit einem Aufzeichnungsmaterial gemäß den Merkmalen in Patentanspruch 1 gelöst. Die Unteransprüche betreffen bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial, dessen Farbempfangsschicht folgende Bestandteile enthält:

a) 5 - 25 Gew.-% eines polymeren Farbfixierungsgemisches aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Polymeren;

b) 5 - 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Plastifikators;

c) 0 - 20 Gew.-% Polymerdispersion mit einer Glastemperatur von <25°C;

d) 30 - 80 Gew.-% Siliciumdioxiddispersion, die durch Oberflächenmodifizierung mit Alkylsilanen der Strukturformel $R_1Si(OR_2)_3$ erhalten wird, worin R_1=Vinyl, Acryl, Methacryl oder C_1 bis C_8-Alkyl, R_2 = Methyl oder Ethyl bedeuten und das Verhältnis von Siliciumdioxiddispersion zu Alkylsilan 1:1 bis 9:1 beträgt.

[0012] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien erfolgt durch Auftragung einer Beschichtungslösung in bekannter Weise mittels Rakel-, Schlitz- oder Extrusionsgießers auf PE-beschichtetem Papier, das mit einer Haftschicht versehen ist.

[0013] Als Lösungsmittel werden Gemische aus Wasser und Alkoholen bevorzugt. Die Naßgußdicke bzw. Auftragsmenge wird so gewählt, daß eine Trockenschichtdicke von 12 bis 30 µm erhalten werden kann. Je nach Länge der Trocknungsstrecke erfolgt die Trocknung der Schicht bei 80 bis 130°C.

[0014] Als wasserlösliche, polymere Farbfixiermittel eignen sich Polymerisate der Zusammensetzung:

quarternäres Polyvinylpyridin	(Polymer 1)
Polymethacryloxyethyl-trimethylammoniumchlorid	(Polymer 2)
Poly-dimethyldiallylammoniumchlorid	(Polymer 3)
Acrylsäure/Methacryloxyethyl-trimethylammoniumchlorid	(Polymer 4)
Acrylsäure/Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid	(Polymer 5)
Acrylamid / Methacrylamidopropyl-trimethylammoniumchlorid	(Polymer 6)
Vinylpyrrolidon / Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid	(Polymer 7)
Vinylpyrrolidon / Methacryloxyethyl-trimethylammoniumchlorid	(Polymer 8)

[0015] Die wasserunlöslichen, polymeren Farbfixiermittel können sowohl organisch gelöst wie auch als wäßrige Dispersion eingesetzt werden. Beispiele für solche Polymere sind Mischpolymerisate der Zusammensetzung:

Styrol/Methacryloxyethyl-trimethylammoniumchlorid	(Polymer 9)
β-Hydroxyethylacrylat / Methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid	(Polymer 10)
Ethylacrylat / Methacryloxyethyl-trimethylammoniumchlorid	(Polymer 11)
Styrol/β-Hydroxyethylacrylat / Methacryloxyethyltrimethylammoniumchlorid.	(Polymer 12)

[0016] Die Konzentration der polymeren Farbfixiermittel in der Schicht beträgt 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 22 Gew.-%. Das Verhältnis von wasserlöslichen zu wasserunlöslichen Farbfixiermittel ist nicht kritisch und kann 3:1 bis 1:2 betragen.

[0017] Als Plastifikatoren für die Farbempfangsschicht eignen sich besonders wasserlösliche Polyglykole oder deren Derivate. Um eine Langzeitwirkung zu erzielen sowie Rißbildungen zu unterdrücken, werden bevorzugt Glykole mit geringer Flüchtigkeit wie beispielsweise Tetraethylenglykole oder höhere Glykole verwendet. Bevorzugt ist ein Polyethylglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 20 000 Dalton oder Gemische davon. Es ist auch möglich, Plastifikatorgemische einzusetzen, wie sie beispielsweise in WO 97/15457 beschrieben sind. Die Plastifikatoren sind in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-% enthalten.

[0018] Zusätzlich zu den wasserlöslichen Plastifikatoren kann die Schicht noch 0 bis 20 Gew.-% einer weichen Polymerdispersion mit einer Glastemperatur von <25°C enthalten, die zu einer guten Elastizität der Schicht beiträgt. Als Polymerdispersionen eignen sich beispielsweise Mischpolymerisate auf der Basis von Butadien und Styrol oder auch Polyacrylatdispersionen.

[0019] Als Hauptkomponente enthält das erfindungsgemäße Material 30 bis 80 Gew.-% wasserunlösliches, anorganisches Pigment auf der Basis von Siliciumdioxid, das durch Umsetzung mit Alkylsilanen der Strukturformel $R_1Si(OR_2)_3$, worin R_1 = Vinyl, Acryl, Methacryl oder C_1- bis C_8-Alkyl, R_2 = Methyl oder Ethyl bedeuten, an der Oberfläche modifiziert wird. Durch diese Modifizierung wird eine sehr gute Schichtbildung, geringe Rauhigkeit, geringere Neigung zur Rißbildung sowie eine verbesserte Verträglichkeit mit den Polymerkomponenten erzielt. Bevorzugte Silane für diese Oberflächenmodifizierung sind:

Vinyltriethoxysilan
Vinyltrimethoxysilan
Methacryloxypropyltrimethoxysilan
Methyltriethoxysilan
Methyltrimethoxysilan
Ethyltriethoxysilan
Isobutyltriethoxysilan

[0020] Es können auch Gemische dieser Silane für die Oberflächenmodifizierung genutzt werden. Das Verhältnis von Siliciumdioxid zur Alkylsilan beträgt 1:1 bis 9:1, vorzugsweise aber 1:1 bis 4:1.

[0021] Als Ausgangsdispersionen werden wäßrige Siliciumdioxiddispersionen mit einer Teilchengröße von 0,04 bis 0,3 µm verwendet, vorzugsweise 0,1 bis 0,2 µm.

[0022] Die Modifizierung erfolgt unter Rühren, indem die Dispersion mit Alkoholen verdünnt wird und dann mit Silanen versetzt wird. Danach erfolgt die Umsetzung bei 40 bis 75°C mit einer Reaktionszeit von 3 bis 15 Stunden.

[0023] Bevorzugt können auch Pigmentgemische unterschiedlicher Teilchengröße verwendet werden.

[0024] Durch die hohe Pigmentkonzentration werden meist matte Schichten erhalten. Zusätzlich kann zur Erzielung eines Hochglanzmaterials deshalb eine 0,5 bis 5 µm starke Schutzschicht aus vernetzten Polymeren oder anderen wasserfesten Bindemitteln aufgebracht werden. Als gut geeignet erweist sich dafür Gelatine, die mit Härtungsmitteln vernetzt wird. Des weiteren kann eine solche Schutzschicht auch Polymerdispersionen und Pigmente als Antiblokkingmittel enthalten.

[0025] Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial zeichnet sich insbesondere bei Anwendung in Tintenstrahldruckern durch eine gute Wasserfestigkeit, gute Tintenfixierung und schnelle Trocknungszeit aus. In den bedruckten Bereichen ist die Klebrigkeit stark vermindert. Durch die Modifizierung der Pigmente wird ein elastisches und rißfreies Material erhalten, das eine gute Farbtrennung und Wiedergabe in Fotoqualität ermöglicht. Auch nach Langzeitlagerung ist keine Qualitätsminderung zu verzeichnen.

[0026] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand der Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Herstellung Pigment 1)

[0027] In einem beheizbaren Rührkessel werden 11,29 kg einer wäßrigen Siliciumdioxid-Dispersion (15%ig, Teilchengröße 0,12 µm) mit 36g Phthalsäureanhydrid versetzt und bis zur Auflösung gerührt. Danach werden 5,64 kg iso-Propanol, 1,3 kg Methyl-triethoxysilan und 0,3 kg Methacryloxypropyltrimethoxysilan zugegeben. Das Gemisch wird unter Rührung auf 70°C erhitzt und 8 Stunden gerührt. Nach Abkühlung wird eine stabile Pigmentdispersion erhalten.

Beispiel 2 (Herstellung Pigment 2)

[0028] Die Verfahrensweise des Beispiels 1 wird wiederholt, wobei die Siliciumdioxid-Dispersion mit 0,5 kg Vinyltriethoxysilan und 0,4 kg Methyltriethoxysilan umgesetzt wird.

Beispiel 3 (Herstellung Pigment 3

[0029] Die Verfahrensweise des Beispiels 1 wird wiederholt, wobei die Siliciumdioxid-Dispersion mit 1,2 kg Glycidoxypropyltrimethylsilan umgesetzt wird.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

[0030] Auf einem PE-beschichteten Papierträger, der mit einer Haftschicht versehen ist, wird in bekannter Weise mittels Extrusionsgießer aus einer 12,5%igen Antragslösung eine 14,5 µm starke Schicht folgender Zusammensetzung aufgetragen:

50 Gew.-% Siliciumdioxid-Dispersion Pigment 3
20 Gew.-% Tetraethylenglykol
8 Gew.-% Butadien-Styrol-Dispersion
10 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon K 90
12 Gew.-% Polymeres Farbfixiermittel Polymer 7

[0031] Nach Trocknung der Schicht erfolgt eine Bedruckung mittels Ink-Jet-Drucker Typ Epson Stylus Color 850. Es werden folgende Farbdichten erhalten:

gelb:	1,6
purpur:	2,0
blaugrün:	2,4
schwarz:	2,2

[0032] Das Material ist wasserfest, zeigt aber in den bedruckten Bereichen eine sehr hohe Klebrigkeit. Nach 30 Sekunden Kontaktzeit mit destilliertem Wasser ist ein merkliches Ausbluten der Farbstoffe zu verzeichnen.
[0033] Nach 3 Monate Lagerzeit der Materialien ist durch Alterung der Schicht eine signifikant schlechtere Tintenaufnahme zu verzeichnen.

Beispiel 5

[0034] Auf einem PE-beschichteten Papierträger, der mit einer Haftschicht versehen ist, wird analog des Beispiels 4 aus einer 13%igen Antragslösung eine 16 µm starke Schicht folgender Zusammensetzung aufgetragen:

51 Gew.-%	Pigment 1
18,3 Gew.-%	Tetraethylenglykol
8,2 Gew.-%	Butadien-Styrol-Dispersion
14,3 Gew.-%	wasserlösliches Farbfixiermittel, Polymer 8
8,2 Gew.-%	wasserunlösliches Farbfixiermittel, Polymer 12.

[0035] Nach Trocknung der Schicht erfolgt eine Bedruckung mit folgenden Druckertypen.

Farbdichte	HP 2000 C	Epson Stylus Color 850
gelb	1,9	1,8
purpur	1,3	2,05
blaugrün	1,9	2,5
schwarz	1,8	2,4

[0036] Das Material ist für beide Druckertypen geeignet. Die bedruckten Bereiche sind klebefrei. Nach 30 Sekunden Kontaktierung mit destilliertem Wasser ist kein Ausbluten sowie Farbsaumbildung zu verzeichnen. Die erhaltenen Werte können auch nach 3 Monate Lagerzeit reproduziert werden.

Beispiel 6

[0037] Analog des Beispiels 4 wird aus einer 13,4%igen Ansatzlösung eine 14 µm starke Schicht folgender Zusammensetzung angetragen:

62 Gew.-% Pigment 2
18 Gew.-% Tetraethylenglykol
6 Gew.-% Polyethylacrylat-Dispersion
14 Gew.-% wasserlösliches Farbfixiermittel, Polymer 3
10 Gew.-% wasserunlösliches Farbfixiermittel, Polymer 11

[0038] Nach Trocknung der Schicht erfolgt eine Bedruckung mit einem Drucker HP 2000 C. Es werden folgende Farbdichten erhalten:

gelb: 1,6
purpur: 1,45
blaugrün: 1,65
schwarz: 1,75

[0039] Die Schicht ist wasserfest und zeigt bei Wasserkontakt kein Ausbluten. Die bedruckten Bereiche sind nicht klebrig und zeigen keine Risse.

Beispiel 7

[0040] Analog des Beispiels 4 wird aus einer 12,8%igen Antragslösung eine 16,5 µm starke Schicht folgender Zusammensetzung angetragen:

55 Gew.-%	Pigment 1
15 Gew.-%	Tetraethylenglykol
5 Gew.-%	Polyethylenoxid 2000
14,5 Gew.-%	wasserlösliches Farbfixiermittel, Polymer 7
10,5 Gew.-%	wasserunlösliches Farbfixiermittel, Polymer 9

[0041] Die nach der Trocknung erhaltene matte Schicht wird mit einer 3 µm starken Schutzschicht folgender Zusammensetzung versehen:

80 Gew.-%	alkalisch aufgeschlossene Gelatine
15 Gew.-%	Butadien-Styrol-Dispersion
5 Gew.-%	Härtungsmittel (Dimethylcarbamoylpyridinethansulfonsäure)

[0042] Es wird ein wasserfestes Material mit einer glänzenden Oberfläche erhalten. Nach Bedruckung mit einem Drucker Typ Epson Stylus Color 850 werden folgende Farbdichten erhalten:

gelb: 1,5
purpur: 1,9
blaugrün: 1,75
schwarz: 1,9

Patentansprüche

1. Pigmenthaltiges Aufzeichnungsmaterial mit einer Farbempfangsschicht, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Farbempfangsschicht folgende Bestandteile enthält:

   a) 5 bis 25 Gew.-% eines polymeren Farbfixierungsgemisches aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen kationischen Polymeren;
   b) 5 bis 20 Gew.-% eines wasserlöslichen Plastifikators; und
   c) 0 bis 20 Gew.-% Polymerdispersion mit einer Glastemperatur von < 25°C;
   d) 30 bis 80 Gew.-% Siliciumdioxiddispersion, die durch Oberflächenmodifizierung mit Alkylsilanen der Strukturformel $R_1Si(OR_2)_3$ erhalten wird, worin R_1=Vinyl, Acryl, Methacryl oder C_1 bis C_8-Alkyl, R_2 = Methyl oder Ethyl bedeuten und das Verhältnis von Siliciumdioxiddispersion zu Alkylsilan 1:1 bis 9:1 beträgt.

2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Siliciumdioxiddispersion eine Teilchengröße von 0,04 bis 0,3 µm besitzt.

3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Farbempfangsschicht eine Mischung aus Siliciumdioxiddispersionen mit unterschiedlicher Teilchengröße enthält.

4. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberflächenmodifizierung mit einem Alkylsilangemisch erfolgt.

5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** als wasserlöslicher Plastifikator Polye-

thylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 20000 Dalton oder Gemische davon enthalten ist.

6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Polymerdispersion Polyacrylate oder Butadien-Styrol-Copolymere enthält.

7. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** als Schutzschicht für die Farbempfangsschicht eine 0,5 bis 5 µm starke Polymerschicht aus vernetzten wasserlöslichen Polymeren aufgebracht ist.

8. Verwendung eines Aufzeichnungsmaterials nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7 für Tintenstrahldrucker.