

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 1 281 812 B9**

(12)

**KORRIGIERTE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

Hinweis: Bibliographie entspricht dem neuesten Stand

(15) Korrekturinformation:

**Korrigierte Fassung Nr. 1 (W1 B1)**

**Korrekturen, siehe Seite(n) 7**

(51) Int Cl.7: **D21H 27/02**

**// D21H21:28**

(48) Corrigendum ausgegeben am:

**17.11.2004 Patentblatt 2004/47**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des

Hinweises auf die Patenterteilung:

**21.04.2004 Patentblatt 2004/17**

(21) Anmeldenummer: **01118527.9**

(22) Anmeldetag: **01.08.2001**

(54) **Gemustertes Papier**

Patterned paper

Papier à motifs

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

**05.02.2003 Patentblatt 2003/06**

(73) Patentinhaber: **M-real Zanders GmbH**

**51465 Bergisch-Gladbach (DE)**

(72) Erfinder:

- **Uerlings, Viktor**  
**52351 Düren (DE)**
- **Becker, Franz Josef, Dr.**  
**51465 Bergisch Gladbach (DE)**

(74) Vertreter:

**Sternagel, Fleischer, Godemeyer & Partner**  
**Patentanwälte**  
**Braunsberger Feld 29**  
**51429 Bergisch Gladbach (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:

<b>EP-A- 0 439 363</b>	<b>EP-A- 0 518 490</b>
<b>EP-A- 0 681 060</b>	<b>DE-C- 268 243</b>
<b>DE-C- 295 565</b>	<b>DE-C- 296 089</b>
<b>DE-C- 296 412</b>	<b>DE-C- 359 588</b>
<b>DE-C- 580 903</b>	<b>DE-C- 581 032</b>
<b>US-A- 1 481 567</b>	<b>US-A- 2 180 387</b>
<b>US-A- 4 543 157</b>	<b>US-A- 5 840 403</b>

**EP 1 281 812 B9**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von uneinheitlich intensiv gefärbtem Papier, sowie das nach diesem Verfahren hergestellte Papier.

**[0002]** Auch im Zeitalter der elektronischen Datenübertragung besteht allgemein ein Bedarf an optisch ansprechenden Papieren. Daher ist es ein Bestreben der Papierindustrie, Papiere herzustellen, die neben hoher Papierqualität einen ansprechenden optischen Effekt aufweisen.

**[0003]** In US-A-4,543,157 wird ein Papier in feuchtem Zustand direkt nach dessen Herstellung als Papierbahn farbig bedruckt, indem Farbe über Farbdüsen auf eine Farbbrolle aufgebracht wird, welche die Farbe dann auf das Papier überträgt. Somit wird ein unregelmäßiges, diffuses Muster mit einer über die Papierbahn gleichbleibenden Farbmenge auf ansonsten ungefärbtes Papier aufgebracht.

**[0004]** Die US-A-5,840,403 beschreibt ein Zellstoffpapier mit einem nicht kontinuierlichen Muster einer chemischen Zusammensetzung, wobei diese chemische Zusammensetzung einen Farbstoff und einen chemischen Weichmacher oder eine oberflächenaktive Zusammensetzung enthalten kann. Die chemische Zusammensetzung ist selektiv aufgebracht, bevorzugt auf den Bereichen höherer Erhebungen des Papiers, um die Weichheit und/oder die Saugfähigkeit des Zellstoffpapiers zu verbessern. Die chemische Zusammensetzung wird als ein letzter Schritt in dem Verfahren zur Herstellung eines solchen Papiers aufgebracht.

**[0005]** In EP-A-601 517 wird weißes Papier in regelmäßigen oder unregelmäßigen Mustern mit möglichst wenig Farbe bedruckt. Die Farbe dringt nur zu einem geringen Anteil in das Papier ein. Auf das geringe Eindringen der Farbe in das Papier wird in der Offenbarung der EP-A-601 517 besonderer Wert gelegt, da das Papier anschließend als weißes Papier recyclebar sein soll. Daher soll sich die Farbe aus dem Papier leicht wieder entfernen lassen können.

**[0006]** Die EP-A-681 060 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines unterschiedlich gefärbten Papiers, bei dem im Herstellungsprozess des Papiers unterschiedlich dicke Zellulosefasern und -agglomerationen verwendet werden, die an oder in das fertige Papier eingelagert werden. Die unterschiedlich dicken Zellulosefasern oder -agglomerationen werden vor der An- bzw. Einlagerung in das Papier gefärbt, und werden dann in die Papierpulpe, die selbst eine andere Farbe haben kann, eingebracht.

**[0007]** Die bisher angewendeten Methoden zur Herstellung gemusterter Papiere sind entweder aufwendig oder langsam in der Herstellungsmethode, oder führen zu Papieren, die eine völlig andere Effektwirkung erzielen.

**[0008]** In der EP-A-439 363 ist ein Papier offenbart, das ein Entleimungsmittel enthält, oder damit beschich-

tet ist, wodurch eine bessere Aufnahme der Tinte beim Bedrucken des Papiers mittels Inkjet-Drucks erreicht wird. Das Entleimungsmittel ist in / auf diesem Papier gleichmäßig auf der gesamten Papierfläche verteilt, um ein optimales Druckergebnis zu erhalten.

**[0009]** EP-A-518 490 beschreibt Tinte, die für den Inkjet-Druck Verwendung findet, wobei die Tinte ein Mittel enthält, die das Eindringen der Tinte in das bedruckte Papier erleichtert.

**[0010]** Den Lehren von EP-A-439 363 und EP-A-518 490 ist gemeinsam, dass das Eindringen von polaren Flüssigkeiten wie Inkjet-Tinten in das Papiergefüge und in die Papierfasern von geleimten Papieren durch die geeignete Anwendung von Entleimungsmitteln erleichtert wird. Weder die EP-A-439 363 noch die EP-A-518 490 beschreibt jedoch die Herstellung gemusterter Papiere durch uneinheitliche Färbung der Papieroberfläche.

**[0011]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, mit möglichst geringem Herstellungsaufwand ein optisch ansprechendes Papier ungleichmäßiger Färbung zu erhalten.

**[0012]** Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von uneinheitlich intensiv gefärbtem Papier, umfassend

- a) Auftragen wenigstens eines Tensid(gemisch)s in Form eines latenten Bildes oder Musters auf Papier, nachfolgend
- b) vollflächiges Färben des Papiers mittels einer Farbstofflösung und
- c) Trocknen des gefärbten Papiers.

**[0013]** Die Erfindung macht sich das Phänomen der Papierleimung und die Möglichkeit, diese gezielt in bevorzugten Bereichen auf der Papierbahn durch Aufbringen von geeigneten Stoffen nachträglich zu manipulieren, zunutze. Papiere sind in der Regel geleimt zu dem Zweck, eine übermäßige Penetration von aufgetragenen Flüssigkeiten in das Papiergefüge und in die Fasern (Löschblatteffekt) zu vermeiden. Dies wird während der Papierherstellung bewirkt durch Hinzufügen von Leimungssubstanzen in den wässrigen Papierfaserbrei bevor dieser in der Papiermaschine zu einer Papierbahn geformt wird. Die Leimungssubstanzen werden auf die Fasern niedergeschlagen in dem Maße, wie die Eigenschaft des fertigen trockenen Papiers erwünscht ist, Flüssigkeiten aufnehmen zu können. Dieses Verfahren ist bekannt als interne Leimung oder Masseleimung. Das erreichte Maß, Flüssigkeiten aufnehmen zu können, ist umgekehrt proportional zum "internen Leimungsgrad" des Papiers.

**[0014]** Oberflächenleimung kann anstatt oder zusätzlich zur Masseleimung durchgeführt werden. Dabei werden filmbildende Substanzen wie Lösungen oder Dispersionen von konvertierten Stärken, Gums und modifizierten Polymeren auf die bereits geformte Papierbahn z.B. mittels Leimpresen innerhalb der Papiermaschine

aufgebracht. Die Oberflächenleimung liefert auch einen Festigkeitsbeitrag für das Papier, so daß hochwertiges Druckpapier häufig Masse- und Oberflächenleimung aufweist. Das Vorliegen einer Oberflächenleimung ist für das vorgestellte erfindungsgemäße Verfahren jedoch nicht zwingend, es kann auch Papier verwendet werden, das keine Oberflächenleimung aufweist.

**[0015]** Alternativ kann das Verfahren zur Herstellung von uneinheitlich intensiv gefärbtem Papier in Schritt a) das Auftragen einer Farbstofflösung in Form eines sichtbaren Bildes oder Musters auf Papier umfassen.

**[0016]** Die bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

**[0017]** Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren führt zu einem Papier, das vollflächig gefärbt ist, wobei die Intensität der Färbung innerhalb der Papieroberfläche unterschiedlich ist. Durch die unterschiedliche Intensität der Färbung wird ein optischer Effekt erzielt, der dem Auge als Bild oder Muster erscheint.

**[0018]** Dabei kann das Bild oder Muster in Form einer darstellenden Abbildung, eines Phantasiegebildes, eines Schriftzugs, eines regelmäßigen oder unregelmäßigen Musters, einer Netzstruktur, oder auch einer unregelmäßigen, z.B. statistischen Verteilung der Farbe auf dem Papier vorliegen.

**[0019]** Das Auftragen des Bildes oder Musters kann entweder direkt nach der Papierherstellung, also auf das noch feuchte Papier, oder auf ein zuvor hergestelltes, getrocknetes Papier erfolgen, wobei das Papier anschließend mittels einer wässrigen Farbstofflösung vollflächig gefärbt wird. Das Bild oder Muster kann auf eine laufende Papierbahn, oder auf einzelne Papierbögen aufgetragen werden. Bevorzugt wird das Bild oder Muster auf eine laufende Papierbahn aufgetragen.

**[0020]** Das Auftragen des Bildes oder Musters kann mit jeder beliebigen Methode erfolgen, insbesondere mittels Inkjet-Druck, Offset-Druck, Flexo-Druck, Tiefdruck, Bedrucken mit Filz- oder Gummiwalzen, durch Aufsprühen oder auch per Hand, wobei letztere Methode für die industrielle Fertigung nicht geeignet ist. Besonders bevorzugte Auftragungsmethoden für das Bild oder Muster ist der Auftrag mittels Inkjet-Druck, Flexodruck oder Tiefdruck.

**[0021]** Das Muster oder Bild wird entweder in Form eines latenten Bildes oder Musters oder in Form eines sichtbaren Bildes oder Musters auf das Papier aufgetragen.

**[0022]** Für die Erstellung eines latenten Bildes oder Musters wird auf das Papier ein Tensid aufgetragen, der das Eindringen einer wässrigen Farbstofflösung in das Papier an der Stelle, an der der Stoff aufgetragen ist, beeinflusst, indem er die Aufnahme entweder erleichtert, oder verringert.

**[0023]** Dies wird dadurch erreicht, dass der mit der Papierleimung erreichte Leimungs- oder Hydrophobierungsgrad durch das aufgetragene Tensid abgeschwächt (Entleimungsmittel) oder verstärkt (Hydrophobierungsmittel) wird.

**[0024]** Es können anionische, kationische, nicht-ionische oder amphothere Tenside eingesetzt werden. Zusätzlich zu den Tensiden können Stoffe eingesetzt werden, die das Eindringen von Farbstoffen in das Papier erleichtern. Solche Stoffe sind beispielsweise Glycolether wie Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmonophenylether, Diethylenglycolmonomethylether, Diethylenglycolmonoethylether und Diethylenglycolmonobutylether.

**[0025]** Geeignete entleimende Tenside können beispielsweise ausgewählt sein aus (1) hydrophilen Polydialkylsiloxanen, (2) Polyalkylenglycol, (3) Polypropylenoxid-Polyethylenoxid-Copolymeren, (4) Fettsäurestermodifizierten Verbindungen von Phosphat, Sorbitan, Glycerin, Polyethylenglycol, Sulfosuccinsäuren, Sulfonsäure oder Alkylamin, (5) Polyoxialkylen-modifizierten Verbindungen von Sorbitanestern, Fettaminen, Alkanolamiden, Rizinusöl, Fettsäure, Fettalkohol, (6) quarternären Alkoholsulfat-Verbindungen, (7) Fettimidazolinen, (8) polyethermodifizierten Trisiloxanen und (9) Mischungen davon.

**[0026]** Spezifische Beispiele für wasser- oder alkohollösliche Entleimungsmittel aus den oben genannten Stoffklassen sind zum Beispiel (1) Poly(oxyalkylen)-modifikationen von (a) Sorbitanestern (z.B. Alkamuls PSML-4 (Poly(oxyethylen)sorbitanmonolaurat), Alkamuls PSMO-20 (Poly(oxyethylen)sorbitanmonooleat), Alkamuls PSTO-20 (Poly(oxyethylen)-sorbitantrioleat), Alkaril Chemicals); (b) Fettamine (z.B. Alkaminox T-2, T-5 (Talgaminoxyethylat), Alkaminox SO-5 (Sojaaminoxyethylat), Alkaril Chemicals), (Icomeen T-2, Icomeen T-15, ICI Chemicals); (c) Rizinusöl (z.B. Alkasurf C0-10, Alkasurf CO-25B (Rizinusöloxyethylate), Alkaril Chemicals); (d) Alkanolamid (z.B. Alkamide C-2, C-5 (Koskosnußölkalkanolamidoxethylate), Alkaril Chemicals); (e) Fettsäuren (z.B. Alkasurf 075-9, Alkasurf 0-10, Alkasurf 0-14 (Ölsäureoxyethylate), Alkasurf L-14 (Laurinsäureoxyethylate), Alkasurf P-7 (Palmitinsäureoxyethylate) Alkaril Chemicals); (f) Fettsäurealkohol (z.B. Alkasurf LAN-1, LAN-3, Alkasurf TDA-6, Alkasurf SA-2, (lineare Alkoholoxyethylate), Alkasurf NP-1, NP-11, Rexol 130 (Nonylphenoloxyethylate), Alkasurf OP-1, OP-12 (Octylphenoloxyethylate), Alkasurf LA-EP-15, Alkasurf LA-EP-25, Alkasurf LA-EP-65 (lineare Alkoholoxyalkylate)); (2) hydrophile Poly(dimethylsiloxane) wie etwa (a) mit einer Monocarbinolendgruppe versehenes Poly(dimethylsiloxan) (PS558, Petrarch Systems Inc.) und Dicarbinolendgruppe versehenes Poly(dimethylsiloxan) (PS555, PS556, Petrarch Systems Inc.); (b) Poly(dimethylsiloxan)-b-Poly(methylsiloxanalkylenoxid)-Copolymere (PS 073, PS 072, PS 071, Petrarch Systems Inc.), Alkasil HEP 182-280, Alkasil HEP 148-330 (Alkaril Chemicals), nichthydrolysierbare, Si-C-Bindungen enthaltende Copolymere; (c) Poly(dimethylsiloxan)-b-Poly(propylenoxid)-b-Poly(ethylenoxid)-Copolymere (Alkasil NEP 73-70, Alkaril Chemicals) ein hydrolysisierbares, Si-O-C-Bindungen enthaltendes Copolymer; (d) polyquaternäre Poly(dimethylsiloxan)-Copolymere (die

durch die Additionsreaktion eines  $\alpha,\omega$ -Wasserstoffpoly-siloxans mit olefinische Bindungen enthaltenden Epoxiden und anschließend Umsetzen des Produkts mit einem Diamin erhalten werden können); (3) Fettimidazoline und ihre Derivate wie etwa (a) Alkazine-0 (Oleylderivat); (b) Alkazine TO (Tallölderivate); (c) Alkateric 2C1B (Dicarbonsäurekokosimidazolin-natriumsalz) Alkaril Chemicals; (d) Arzoline-4; (e) Arzoline-215, Baker Chemicals; (4) Fettsäureester von (a) Phosphaten (z.B. Alkaphos B6-56A, Alkaril Chemicals); (b) Sorbitan (z.B. Alkamuls STO (Sorbitantriöleat), Alkamuls SML (Sorbitanmonolaurat), Alkamuls SMO (Sorbitanmonoöleat), Alkaril Chemicals); (c) Glycerinverbindungen (z.B. Alkamuls GMO-45LG (Glycerylmonoöleat), Alkamuls GDO (Glyceridiöleat), Alkamuls GTO (Glyceryltriöleat); (d) Poly(ethylenglykole) (Alkamuls 600 DO (Diöleat), Alkamuls 400-ML (Monolaurat), Alkamuls 600 MO (Monoöleat), Alkamuls 600 DL (Dilaurat), Alkamuls 600 DT (Ditalg), Alkaril Chemicals); (e) Sulfobernsteinsäure (z.B. Alkasurf SS-0-75 (Natriumdioctyl-sulfosuccinat), Alkasurf SS-DA4-HE (oxyethyliertes Alkoholsulfosuccinat), Alkasurf SS-L7DE (Natriumsulfosuccinatester von Laurindiethanolamid), Alkasurf SS-L-HE (Natriumlaurylsulfosuccinat), Alkaril Chemicals); (f) Sulfonsäure (z.B. Alkasurf CA (Calciumdodecylbenzolsulfonat), Alkasurf IPAM (Isopropylamindodecylbenzolsulfonat), Alkaril Chemicals); (g) Alkylamine (z.B. Alkamide SDO (Sojadiethanolamid), Alkamide CDE (Kokosdiethanolamid), Alkamide 2104 (Kokosnußfettsäurediethanolamid), Alkamide CMA (Kokosmonoethanolamid), Alkamide L9DE (Lauryldiethanolamid), Alkamide L7Me (Laurylmonoethanolamid), Alkamide L1PA (Laurylmonoisopropylamid), Alkaril Chemicals); (5) quaternäre Verbindungen wie etwa (a) nicht-polymere quaternäres Ammoniummethosulfat (z.B. Finquat CT, Cordex T-172, Finetex Corporation); (b) quaternäres Dialkyldimethylmethosulfat (z.B. Alkaquat DHTS (hydrierter Talg)); (c) alkoxyliertes quaternäres Difettmethosulfat (z.B. Alkasurf DAET (Talgderivat)); (d) quaternäres Fettidazolinmethosulfat (z.B. Alkaquat T (Talgderivate), Alkaril Chemicals); (6) wasserlösliche Copolymere lipophilen Poly(propylenoxids) mit hydrophilem Poly(ethylenoxid) wie etwa (a) methanollösliches Tetronic 150R1, Pluronic L-101, Tetronic 902, Tetronic 25R2 (BASF Corporation), Alkatronic EGE-1 (Alkaril Chemicals); (b) wasserlösliches Tetronic 908, 50R8, 25R8, 904, 90R4, Pluronic F-77, alle von BASF Corporation, und Alkatronic EGE 25-2 und PGP 33-8 von Alkaril Chemicals; (7) Poly(alkylenglykol) und seine Derivate wie etwa (a) Polypropylenglykol (Alkapol PPG 425, Alkapol PPG-4000, Alkaril Chemicals); (b) Poly(propylenglykoldimethacrylat), Poly(ethylenglykoldiacrylat), Poly(ethylenglykoldimethacrylat), Poly(ethylenglykolmonomethylether), Poly(ethylenglykoldimethylether), Poly(ethylenglykoldiglycidylether) (alle von Polysciences); (c) Poly(1,4-oxybutylenglykol) (Scientific Polymer Products) und dergleichen ein.

**[0027]** Bevorzugte Entleimungsmittel schließen li-

neare Alkoholoxyethylate (z.B. von Alkaril Chemicals erhältliches Alkasurf LA-EP-65, LA-EP-25 und LA-EP-15), Nonylphenoloxyethylate (z.B. von Alkaril Chemicals erhältliches Alkasurf NP-11 und von Hart Chemicals erhältliches Rexol 130), Octylphenoloxyethylate (z.B. von Alkaril Chemicals erhältliches Alkasurf OP-12), Ölsäureoxyethylate (z.B. von Alkaril Chemicals erhältliches Alkasurf 0-14), Poly(dimethylsiloxan)-b-Poly(propylenoxid)-b-Poly(ethylenoxid)-Copolymere (z.B. von Alkaril Chemicals erhältliches Alkasil NEP 73-70), Rizinusöloxyethylate (z.B. von Alkaril Chemicals erhältliches Alkasurf C025B), Kokosimidazolindicarbonsäurenatriumsalze (z.B. von Alkaril Chemicals erhältliches Alkateric 2C1B) und Kokosnußfettsäurediethanolamid (z.B. von Alkaril Chemicals erhältliches Alkamid S104) ein. Die Alkasurf-Entleimungsmittel sind vorteilhafterweise bioabbaubar.

**[0028]** Geeignete hydrophobierende Tenside sind beispielsweise Papierleimungsmittel wie Alkylbernsteinsäureanhydrid (ASA), Alkylketendimer (AKD), sowie Polyolefine (z.B. SÜDRANOL 200, Süddeutsche Emulsions-Chemie GmbH, Mannheim, Deutschland), Wachse, wachsartige Stoffe, Metallseifen (Stearate), Paraffin und Paraffinemulsionen, Fettsäuren, Fettsäure(methyl)ester, Fettalkohole, Fettalkoholpolyglycolether und deren Sulfate.

**[0029]** Die Tenside liegen beim Auftragen auf das Papier in Form von Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen vor, die neben den Tensiden weitere Hilfsstoffe enthalten können. Übliche Hilfsstoffe sind Verdicker, wie z. B. Gummi arabicum, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylalkohole, Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylether, Stärke, Polysaccharide, und ähnliche, optische Aufheller, Aufheller-Löscher, Pigmente, Bindemittel, Konservierungsstoffe und Sicherheits-Chemikalien, wie z.B. fluoreszierende, phosphoreszierende oder lumineszierende Stoffe. Bevorzugt liegen die Tenside als wässrige oder alkoholische Lösung vor.

**[0030]** Die Konzentrationsbereiche für die Tenside in den aufzubringenden Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen liegen bei 0,01 bis 30 Gew%, bevorzugt bei 0,1 bis 25 Gew%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 15 Gew%.

**[0031]** Die Konzentrationen von Verdickern, die als Tensid-Hilfsstoffe verwendbar sind, liegen im Bereich von 0 bis 5 Gew%, bevorzugt bei 0,01 bis 2,5 Gew%, besonders bevorzugt bei 0,05 bis 2,5 Gew% der gesamten Lösung, Emulsion oder Dispersion.

**[0032]** Um einen weiteren besonderen Effekt auf dem fertigen Papier zu erzielen, können auch entleimende und hydrophobierende Tenside nebeneinander auf derselben Papieroberfläche aufgetragen werden.

**[0033]** Für die Erstellung eines sichtbaren Bildes oder Musters kann jede beliebige Farbstofflösung verwendet werden. Bevorzugt wird eine wässrige Lösung substantiver, basischer oder saurer Farbstoffe verwendet, oder Mischungen dieser Farbstoffe. Beispiele für geeignete

Farbstofflösungen sind übliche Druckertinten, die z.B. Anthraquinon-, Monoazo-, Disazo-, Phthalocyanin-, Aza-(18)-Annulen- und Formazan-Kupfer-Komplex-Farbstoffe enthalten. Beispiele für geeignete Farbstoffe sind solche, wie sie weiter unten für die Farbstofflösung des Färbebadts genannt sind.

**[0034]** Die Konzentrationsbereiche der Farbstoffe liegen bei 0,1 bis 30 Gew%, bevorzugt bei 1,0 bis 20 Gew% besonders bevorzugt bei 2,0 bis 10 Gew%.

**[0035]** Das latente oder sichtbare Bild oder Muster kann einseitig oder von beiden Seiten auf das Papier aufgetragen werden, so daß das fertiggestellte Papier wenigstens auf einer Seite eine Färbung aufweist, die intensiver, bzw. weniger intensiv ist als in den unbehandelten Bereichen der Papieroberfläche(n).

**[0036]** Nach dem Aufbringen des latenten oder sichtbaren Bildes oder Musters auf das Papier wird das Papier in Schritt (b) mit Hilfe einer Farbstofflösung vollständig eingefärbt. Diese Färbung erfolgt flächendeckend entweder innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine durch Auftragen von Farbstofflösung(en) auf das Papier mittels klassischer Papierstreichvorrichtungen und -verfahren, wie z.B. Leimpresse, Filmpresse, Rakel, Blade, Walzen oder Sprühen oder durch flächendeckenden Auftrag einer Farbstofflösung auf das Papier mit Hilfe geeigneter Druckmethoden wie Inkjet-Druck, Offset-Druck, Flexo-Druck, Tiefdruck, Bedrucken mit Filz- oder Gummiwalzen, durch Aufsprühen oder durch Tauchfärbung des Papiers in einem Färbebad. Bevorzugt wird das Papier im Tauchverfahren in einer wäßrigen Farbstofflösung gefärbt.

**[0037]** Jede für diese Zwecke kommerziell erhältliche Farbstofflösung kann in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Die Farbstofflösung enthält die Farbstoffe üblicherweise in Konzentrationsbereichen von 0,1 bis 40 Gew%, bevorzugt 0,1 bis 35 Gew%, ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30 Gew%. Die Konzentration der Farbstofflösung kann je nach individuell gewünschtem zu erzielendem Effekt (Intensität des später gewünschten Bildes) eingestellt werden. Entsprechende Versuche kann jeder Fachmann durch einfaches Austesten durchführen.

**[0038]** Bei dem Tauchverfahren wird das Papier nach dem Auftrag des latenten oder sichtbaren Bildes oder Musters in eine wäßrige Farbstofflösung eingetaucht, anschließend abgepreßt und getrocknet. Die Tauchfärbung kann mit geleimten oder ungeleimten Papierbahnen oder Papierbögen durchgeführt werden. Durch die Tauchfärbung ist es möglich, satte Färbungen höchster Leuchtkraft zu erhalten. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist, daß auch kleine Mengen gefärbt werden können, ohne dabei unrationell zu arbeiten.

**[0039]** Wurde vor der Färbung des Papiers ein latentes Bild aufgetragen, so nimmt das Papier während des Färbungsvorganges die Farbe an den vorbehandelten Stellen stärker, bzw. weniger stark an, je nachdem mit welchem Stoff das Papier vorbehandelt wurde.

**[0040]** Durch die stärkere Annahme der Farbe in Be-

reichen, die mit einem Entleimungsmittel vorbehandelt wurden, wird ein Papier erhalten, auf dem das zunächst latent aufgetragene Bild oder Muster in einem intensiveren Ton derselben Farbe erscheint, in der das gesamte Papier gefärbt ist. Somit kann die Farbintensität des später als "positiv" erscheinenden Bildes oder Musters durch die Auftragsmenge und / oder Zusammensetzung des aufgetragenen Entleimungsmittels variiert werden.

**[0041]** Wurde vor der Färbung des Papiers ein Hydrophobierungsmittel aufgetragen, erscheint das zunächst latent aufgetragene Bild oder Muster nach der Färbung des Papiers in einem weniger intensiven Farbton derselben Farbe, in dem das gesamte Papier gefärbt ist. Auch hier kann die Farbintensität des später als "negativ" erscheinenden Bildes oder Musters durch die Auftragsmenge und / oder Zusammensetzung des aufgetragenen Hydrophobierungsmittels variiert werden.

**[0042]** Zur Herstellung des latenten Bildes können auch entleimende und hydrophobierende Stoffe nebeneinander auf derselben Papieroberfläche aufgetragen werden, so daß das fertiggestellte Papier sowohl "positive", als auch "negative" Bilder oder Muster aufweist.

**[0043]** Um einen der bislang beschriebenen Effekte zu erzielen, muß die Färbung des Papiers zwingend nach dem Auftragen des die Farbaufnahme beeinflussenden Tensid erfolgen.

**[0044]** Wird vor der Färbung des Papiers ein sichtbares Bild oder Muster aufgetragen, intensiviert die anschließende Färbung des Papiers die Färbung des zuvor aufgetragenen Bildes oder Musters, so daß auch hierdurch ein besonderer Effekt, nämlich die ungleichmäßig intensive Färbung des Papiers erzielt werden kann. Dieser Effekt läßt sich nur erhalten, wenn das das sichtbare Bild tragende Papier zusätzlich gefärbt wird.

**[0045]** Für die Färbung des Papiers können übliche wässrige Farbstofflösungen verwendet werden. Diese können basische und / oder saure und / oder substantive Farbstoffe enthalten. Beispiele für geeignete Farbstofflösungen sind Lösungen, die Anthraquinon-, Monoazo-, Disazo-, Phthalocyanin-, Aza-(18)-Annulen- und Formazan-Kupfer-Komplex-Farbstoffe enthalten. Spezifische Beispiele für geeignete Farbstoffe sind in EP-A 559 324 auf S. 4, Zeilen 25 bis 53 aufgeführt. Dies sind insbesondere Triphenodioxazine, Bernacid Red 2BMN; Pontamine Brilliant Bond Blue A; Pontamine; Food Black 2; Carodirect Turquoise FBL Supra Conc. (Direct Blue 199), erhältlich von Carolina Color and Chemical; Special Fast Turquoise 8GL Liquid (Direct Blue 86), erhältlich von Mobay Chemical; Intrabond Liquid Turquoise GLL (Direct Blue 86), erhältlich von Crompton and Knowles; Cibracron Brilliant Red 38-A (Reactive Red 4), erhältlich von Aldrich Chemical; Drimarene Brilliant Red X-2B (Reactive Red 56), erhältlich von Pylam, Inc.; Levafix Brilliant Red E-4B, erhältlich von Mobay Chemical; Levafix Brilliant Red E-6BA, erhältlich von Mobay Chemical; Procion Red H8B (Reactive Red 31), erhältlich von ICI America; Pylam Certified D&C Red #28 (Acid Red 92), erhältlich von Pylam; Direct Brill Pink

B Ground Crude, erhältlich von Crompton & Knowles; Cartasol Gelb GTF, erhältlich von Sandoz, Inc.; Tartrazine Extra Conc. (FD&C Gelb #5, Acid Yellow 23), erhältlich von Sandoz; Carodirect Yellow RL (Direct Yellow 86), erhältlich von Carolina Color and Chemical; Cartasol Yellow GTF Liquid Special 110, erhältlich von Sandoz, Inc.; D&C Yellow #10 (Acid Yellow 3), erhältlich von Tricon; Yellow Shade 16948, erhältlich von Tricon; Basacid Black X34, erhältlich von BASF, Carta Black 2GT, erhältlich von Sandoz, Inc.; Direct Brilliant Pink B (Crompton-Knolls); Kayanol Red 3BL (Nippon Kayaku Company); Levanol Brilliant Red 3BW (Mobay Chemical Company); Levaderm Lemon Yellow (Mobay Chemical Company); Spirit Fast Yellow 3G; Sirius Supra Yellow GD 167; Cartasol Brilliant Yellow 4GF (Sandoz); Pergasol Yellow CGP (Ciba-Geigy); Dermacarbon 2GT (Sandoz); Pyrazol Black BG (ICI); Morfast Black Conc A (Morton-Thiokol); Diazol Black RN Quad (ICI); Luxol Blue MBSN (Morton-Thiokol); Sevron Blue 5GMF (ICI); Basacid Blue 750 (BASF); Bernacid Red, erhältlich von Berncolors, Poughkeepsie, NY; Pontamine Brilliant Bond Blue; Berncolor A. Y. 34; Telon Fast Yellow 4GL-175; BASF Basacid Black SE 0228; die Pro-Jet Serien erhältlich von ICI, einschließlich Pro-Jet Gelb I (Direct Yellow 86), Pro-Jet Magenta I (Acid Red 249), Pro-Jet Cyan I (Direct Blue 199), Pro-Jet Schwarz I (direkt Black 168), Pro-Jet Yellow 1-G (Direct Yellow 132), Aminyl Brilliant Red F-B, erhältlich von Sumitomo Chemical Co. (Japan), die Duasyn Linie von "Salz-freien" Farbstoffen erhältlich von Hoechst, wie Duasyn Direct Schwarz HEF-SF (Direct Black 168), Duasyn Schwarz RL-SF (Reactive Black 31), Duasyn Direct Gelb 6G-SF VP216 (Direct Yellow 157), Duasyn Brilliant Gelb GL-SF VP220 (Reactive Yellow 37), Duasyn Acid Yellow XX-SF VP413 (Acid Yellow 23), Duasyn Brilliant Rot F3B-SF VP218 (Reactive Red 180), Duasyn Rhodamine B-SF VP353 (Acid Red 52), Duasyn Direct Türkisblau FRL-SF VP368 (Direct Blue 199), Duasyn Acid Blue AE-SF VP344 (Acid Blue 9), und ähnliche, sowie Mischungen dieser Farbstoffe.

**[0046]** Die Konzentration des Farbstoffs hängt je nach Hersteller auch von der verwendeten Farbe ab und ist für die vorliegende Erfindung nicht limitierend.

**[0047]** Die Farbstofflösungen können darüber hinaus weitere Zusätze, wie Alkohol, Verdicker, Naßfestmittel, optische Aufheller, Konservierungsstoffe, Sicherheitschemikalien, Bindemittel und Pigmente enthalten. Hilfsmittel für die Farbstofflösung sind insbesondere Gummi arabicum, Polyacrylsalze, Polymethacrylsalze, Polyvinylalkohole, Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylether, Stärke, Polysaccharide, und dergleichen. Weitere übliche Additive für Tinten können ebenfalls zugegen sein. Solche üblichen Zusätze sind in EP-A 518 490 Seite 4, Zeile 55 bis Seite 5, Zeile 9 genannt.

**[0048]** Das erfindungsgemäße Verfahren soll durch die folgenden Beispiele näher erläutert werden, ohne daß die Erfindung auf die hier gezeigten Ausführungs-

beispiele beschränkt werden soll.

Beispiele :

5 **[0049]** Auf einer Langsiebpapiermaschine wird ein Papier mit einer flächenbezogenen Masse von 105 g/m<sup>2</sup> hergestellt. Die Papierstoffzusammensetzung besteht aus 80 Gew.-% Nadelholzsulfatzellstoff, und 20 Gew.-% Eukalyptussulfatzellstoff. Die Papierleimung erfolgt mit Harzleim und Alaun. Als Naßfestmittel wird 1% Melaminformaldehydharz eingesetzt. Das in den Beispielen verwendete Papier weist keine Oberflächenleimung auf.

10 **[0050]** Die Prozentangaben der nicht faserigen Zusätze beziehen sich auf den Faserstoffanteil. Dem so hergestellten Papier werden Bögen entnommen, auf die von Hand mit Hilfe eines Auftragsgerätes, z.B. eines Fineliners (Rötring Rapidograph 0,35 mm Durchmesser), Tuscherohrs oder eines Pinsels entleimende (Beispiel 1) bzw. hydrophobierende (Beispiel 2) oder beide (Beispiel 3) Stoffe in Form von handschriftlichen Zeichen aufgetragen werden. In Beispiel 4 wird ein sichtbares Bild auf das Papier aufgetragen. Die so behandelten Bögen werden durch Eintauchen in eine Farbstofflösung gefärbt, anschließend mit einem saugfähigen Papiervlies abgepreßt und getrocknet.

Beispiel 1 :

30 Auftragen eines latenten Bildes mit einem Entleimungsmittel :

35 **[0051]** Eine 0,2 Gew.-%ige wäßrige Lösung eines Polyethermodifizierten Trisiloxans (TEGOPREN 5847) wird wie oben beschrieben auf einen Papierbogen aufgebracht. Die anschließende Einfärbung erfolgt durch Tauchen des Papierbogens in eine 1,0 Gew.-%ige wäßrige Cartasol Blau 3RF-Lösung (Sandoz Chemikalien AG, Basel / Clariant (Deutschland) GmbH, Lörrach). 40 Die latenten handschriftlichen Zeichen werden sehr gut sichtbar und erscheinen positiv und in einem intensiveren Ton in derselben Farbe, in der das gesamte Papier gefärbt ist.

**[0052]** Der selbe Versuch wird mit einem anderen Entleimungsmittel, nämlich einem Di-n-Octylsulfosuccinat (DAPRO W 77, Krahn Chemie GmbH, Hamburg, Deutschland) wiederholt und führt zu dem selben befriedigenden Ergebnis.

50 Beispiel 2 :

Auftragen eines latenten Bildes mit einem Hydrophobierungsmittel :

55 **[0053]** Eine 5,0 Gew.-%ige wäßrige Dispersion eines Polyethylenwachses (SÜDRANOL 200) wird wie oben beschrieben auf einen Papierbogen aufgebracht. Die anschließende Einfärbung erfolgt durch Tauchen des

Papierbogens in eine 1,0 Gew.-%ige wäßrige Cartasol Blau 3RF-Lösung (Sandoz Chemikalien AG, Basel / Clariant (Deutschland) GmbH, Lörrach). Die latenten handschriftlichen Zeichen werden sehr gut sichtbar und erscheinen negativ und in einem weniger intensiven Ton in derselben Farbe, in der das gesamte Papier gefärbt ist.

#### Beispiel 3 :

Simultanes Auftragen eines latenten Bildes / Musters mit sowohl einem Hydrophobierungsmittel, wie auch einem Entleimungsmittel :

**[0054]** Eine 0,2 Gew.-%ige wäßrige Lösung eines Polyethermodifizierten Trisiloxans (TEGROPEN 5847, Goldschmidt AG, Essen, Deutschland), sowie eine 5,0 Gew.-%ige wässrige Dispersion eines Polyethylenwachses (SÜDRANOL 200, Süddeutsche Emulsions-Chemie GmbH, Mannheim, Deutschland) werden gleichzeitig, jedoch nicht deckungsgleich wie oben beschrieben auf einen Papierbogen aufgebracht. Die anschließende Einfärbung erfolgt durch Tauchen in eine 1,0 Gew.-%ige Cartasol Blau 3RF-Lösung (Sandoz Chemikalien AG, Basel / Clariant (Deutschland) GmbH, Lörrach). Die latenten handschriftlichen Zeichen werden sehr gut sichtbar. Sie erscheinen positiv und in einem intensiveren Farbton derselben Farbe, in der das gesamte Papier vollflächig gefärbt ist, wo das Entleimungsmittel aufgetragen wurde. Sie erscheinen negativ und in einem weniger intensiven Farbton in derselben Farbe, in der das gesamte Papier vollflächig gefärbt ist, wo das Hydrophobierungsmittel aufgetragen wurde.

#### Beispiel 4 :

Auftragen eines sichtbaren Bildes vor Tauchfärbung :

**[0055]** Eine blaue Ink-jet-Bedruckung in Form eines netzartigen Musters wird mittels eines handelsüblichen Druckers (Hewlett Packard DeskJet 870Cxi unter Verwendung der HP 51641A Druckerpatrone auf einen Papierbogen aufgebracht. Die anschließende Tauchfärbung des bedruckten Papierbogens in eine 1,0 Gew.-%ige wäßrige Cartasol Blau 3RF-Lösung (Sandoz Chemikalien AG, Basel / Clariant (Deutschland) GmbH, Lörrach) läßt das aufgedruckte Muster sehr gut sichtbar werden. Das Muster erscheint positiv und in einem intensiveren Ton in derselben Farbe, in der das gesamte Papier gefärbt ist.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von uneinheitlich intensiv gefärbtem Papier, umfassend

a) Auftragen wenigstens eines Tensid(ge-

misch)s in Form eines latenten Bildes oder Musters auf Papier, nachfolgend

b) vollflächiges Färben des Papiers mittels einer Farbstofflösung und

c) Trocknen des gefärbten Papiers.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das latente Bild oder Muster durch das Auftragen des Tensid(gemisch)s mittels Inkjet-Druck, Offset-Druck, Flexo-Druck, Tiefdruck, Bedrucken mit Filz- oder Gummiwalzen, durch Aufsprühen oder auch per Hand erzeugt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aufgetragene Tensid das Eindringen von wasserlöslichen Farbstoffen in das Papier erleichtert.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das aufgetragene Tensid das Eindringen von wasserlöslichen Farbstoffen in das Papier verringert.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt a) sowohl ein Tensid aufgetragen wird, das das Eindringen von wasserlöslichen Farbstoffen in das Papier erleichtert, als auch ein Tensid, das das Eindringen von wasserlöslichen Farbstoffen in das Papier verringert.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt a) das Auftragen auf eine laufende Papierbahn erfolgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt b) eine wässrige Farbstofflösung verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Färben in Schritt b) innerhalb oder außerhalb der Papiermaschine durch Auftragen von Farbstofflösung(en) auf das Papier mittels klassischer Papierstreichvorrichtungen und -verfahren, wie Leimpresse, Filmpresse, Rakel, Blade, Walzen oder Sprühen oder durch flächendeckenden Auftrag einer Farbstofflösung auf das Papier mit Hilfe geeigneter Druckmethoden wie Inkjet-Druck, Offset-Druck, Flexo-Druck, Tiefdruck, Bedrucken mit Filz- oder Gummiwalzen, durch Aufsprühen oder Tauchfärbung erfolgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Bild oder Muster um eine Darstellung, einen Schriftzug, ein regelmäßiges oder unregelmäßiges Muster, eine Netzstruktur oder eine beliebige ungleichmäßige Farbverteilung handelt.

10. Papier, erhältlich nach einem der Verfahren der Ansprüche 1 bis 9.

#### Claims

1. A process for the production of nonuniformly intensely colored paper, comprising

- a) application of at least one surfactant or a mixture of surfactants in the form of a latent image or pattern to paper, subsequently
- b) coloring of the total surface of the paper by means of a dye solution and
- c) drying of the colored paper.

2. The process as claimed in claim 1, wherein the latent image or pattern is produced by applying the surfactant (mixture) by means of inkjet printing, offset printing, flexographic printing, gravure printing, printing by means of felt or rubber rollers, by spraying on or manually.

3. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the applied surfactant facilitates the penetration of water-soluble dyes into the paper.

4. The process as claimed in claim 1 or 2, wherein the applied surfactant reduces the penetration of water-soluble dyes into the paper.

5. The process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein, in step a), both a surfactant which facilitates the penetration of water-soluble dyes into the paper and a surfactant which reduces the penetration of water-soluble dyes into the paper are applied.

6. The process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein, in step a), the application is effected on a continuous paper web.

7. The process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein, in step b), an aqueous dye solution is used.

8. The process as claimed in claim 7, wherein the coloring in step b) is carried out inside or outside the paper machine by applying dye solution(s) to the paper by means of classical paper coating apparatuses and methods, such as a size press, film press, knife coater, blade, rolls or spraying or by application of a dye solution to the total surface of the paper with the aid of suitable printing methods, such as inkjet printing, offset printing, flexographic printing, gravure printing, printing by means of felt or rubber rollers, by spraying on or by tub coloring.

9. The process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the image or pattern is a representation, a signet, a regular or irregular pattern, a net structure or any desired nonuniform color distribution.

10. A paper obtainable by one of the processes as claimed in any of claims 1 to 9.

#### Revendications

1. Procédé de fabrication de papier coloré de manière intense et non homogène, comprenant

- a) une application d'au moins un (mélange d') agent(s) tensioactif(s) sous la forme d'un motif ou image latent sur du papier, puis
- b) une coloration du papier sur toute la surface au moyen d'une solution de colorant, et
- c) un séchage du papier coloré.

2. Procédé suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** le motif ou image latent est produit par application de l'(du mélange d')agent(s) tensioactif(s) au moyen d'une impression à jet d'encre, d'une impression offset, d'une impression flexographique, d'une impression en creux, par des cylindres feutrés ou en caoutchouc, par pulvérisation ou aussi à la main.

3. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** l'agent tensioactif appliqué facilite la pénétration des colorants solubles dans l'eau dans le papier.

4. Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** l'agent tensioactif appliqué réduit la pénétration de colorants solubles dans l'eau dans le papier.

5. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que**, dans l'étape a), on applique non seulement un agent tensioactif, qui facilite la pénétration des colorants solubles dans l'eau dans le papier, mais aussi un agent tensioactif, qui réduit la pénétration de colorants solubles dans l'eau dans le papier.

6. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que**, dans l'étape a), l'application a lieu sur une bande de papier en défilement.

7. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que**, dans l'étape b), on utilise une solution aqueuse de colorant.

8. Procédé suivant la revendication 7, **caractérisé en ce que** la coloration de l'étape b) est effectuée à



l'intérieur ou à l'extérieur, de la machine à papier, par application de solution(s) de colorant sur le papier au moyen de procédés et dispositifs d'enduction de papier classiques, comme une presse encolleuse, une presse à film, une racle, une lame, des rouleaux ou par pulvérisation ou par application de manière à couvrir la surface d'une solution de colorant sur le papier à l'aide de méthodes d'impression appropriées comme une impression à jet d'encre, une impression offset, une impression flexographique, une impression en creux, une impression avec des rouleaux feutrés ou en caoutchouc, par aspersion ou par teinture par immersion.

9. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que**, en ce qui concerne l'image ou motif, il s'agit d'une représentation, d'un trait de plume, d'un motif régulier ou irrégulier, d'une structure réticulée ou d'une répartition de couleur non uniforme quelconque.
10. Papier que l'on peut obtenir suivant un des procédés selon l'une des revendications 1 à 9.

25

30

35

40

45

50

55