



(11) **EP 1 747 901 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
31.01.2007 Patentblatt 2007/05

(51) Int Cl.:
B41M 5/50^(2006.01) B41M 5/52^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **06014834.3**

(22) Anmeldetag: **17.07.2006**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **26.07.2005 DE 102005034827**

(71) Anmelder: **Kanzan Spezialpapiere GmbH**
52349 Düren (DE)

(72) Erfinder:
• **Spangenberg, Manfred, Dr.**
52076 Aachen (DE)
• **Karras, Ina**
52499 Baesweiler (DE)

(74) Vertreter: **Pommerenke, Alexander**
Thomas-Mann-Strasse 10
50968 Köln (DE)

(54) **Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial enthaltend

a) ein Substrat,

b) eine auf mindestens einer Seite des Substrats aufgebrachte Beschichtung enthaltend ein präzipitiertes Kalziumcarbonat, wobei das präzipitierte Kalziumcarbonat eine BET-Oberfläche von mindestens 60 m²/g aufweist und in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz hergestellt wurde, und die oberflächenaktive Substanz ausgewählt ist aus Organophosphonat, Natriumpolyphosphat, Natriumsilikat, Karbonsäure, Salz einer Kar-

bonsäure, Polysacharid, Carboxylgruppen enthaltendes Polymer oder Mischungen derselben, und

c) eine auf der mindestens einen Beschichtung b) aufgebrachte Oberflächenschicht, wobei die Oberflächenschicht Siliziumdioxid-Mischoxid enthält und bei einem Winkel von 60° gemäß DIN ISO 2813 einen Glanz von 10 bis 35 % aufweist,

sowie ein Verfahren seiner Herstellung.

EP 1 747 901 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

[0002] Tintenstrahlaufzeichnungsmedien als Ersatz für die Silbersalz fotografie haben in den letzten Jahren mehr und mehr an Bedeutung gewonnen. Bei dem Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren werden mikroskopisch kleine Tintentröpfchen mit unterschiedlichen Techniken auf ein Aufzeichnungsmaterial appliziert.

[0003] Die für den Ausdruck von Fotos hauptsächlich verwendete "Drop on Demand" Technik unterscheidet zwei Technologien: das "Bubble Jet" und das Piezoverfahren.

[0004] Beim Bubble Jet Verfahren lässt ein elektrisch angesteuertes Heizelement in der Tinte Dampfblasen entstehen. Der resultierende Dampfdruck setzt dann winzige Tröpfchen frei, die mit hoher Geschwindigkeit auf das Aufzeichnungsmaterial geschleudert werden.

[0005] Die Piezotechnologie nutzt den piezoelektrischen Effekt um Tintentröpfchen zu erzeugen und diese mit hohem Druck aus den Düsen des Druckkopfes auszustoßen. Diese unterschiedlichen Verfahren verlangen deshalb auch unterschiedliche Tintenzusammensetzungen.

[0006] Neben den Varianten in den Tintenrezepturen gibt es aber auch noch grundsätzlich unterschiedliche Tintensysteme: Man unterscheidet zwischen herkömmlichen Tinten, die lösliche organische Farbstoffe enthalten und pigmentierten Tintensystemen, die aufgrund ihrer besseren Lichtbeständigkeit heute immer häufiger eingesetzt werden.

[0007] Die potentielle Nutzbarkeit von Aufzeichnungsmedien für alle diese Systeme verdeutlicht, dass an die Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien hohe Anforderungen gestellt werden.

[0008] Um ein fotogetreues Farbbild zu erzeugen, sind aber neben der beschriebenen Anforderung noch weitere wesentliche Grundanforderungen zu erfüllen: So sind eine hohe Auflösung, eine hohe Farbdichte des erzeugten Bildes, kurze Trocknungszeiten der Tinte, hohe Konturenschärfe, Oberflächenfestigkeit und Lichtstabilität heute unabdinglich.

[0009] Darüber hinaus sollte das Aufzeichnungsmaterial über einen den Silbersalzfotografien entsprechenden Glanz verfügen.

[0010] Da Silbersalz fotografien heute mit unterschiedlichen Glanzwerten angeboten werden ("Hochglanz", "Mattglanz", etc.), hat man diese Einstufung inzwischen auch bei Tintenstrahlaufzeichnungsmedien übernommen. So sind Tintenstrahlaufzeichnungsmedien mit unterschiedlichen Glanzwerten Stand der Technik. Zur Erzeugung des Glanzes gibt es verschiedene Methoden:

[0011] Ein Verfahren verwendet polyolefinbeschichtete Basispapiere, auf die ein oder mehrere Empfangsschichten aufgebracht sind. Aus EP 0 650 850 ist ein Aufzeichnungsmaterial bekannt, das aus polyolefinbeschichtetem Basispapier mit einer Empfangsschicht besteht. Die Verwendung nur einer Empfangsschicht auf dem kunststoffbeschichteten Basispapier führt zu einem schlechten Trocknungsverhalten, Tintenverlaufen und liefert damit ein insgesamt schlechtes Gesamtbild.

[0012] EP 0 450 540 B1 offenbart ein Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial mit einer unteren Pigmentschicht und einer darauf angeordneten oberen Pigmentschicht, wobei in beiden Schichten Aluminiumoxid als Hauptpigment enthalten ist.

[0013] EP 0 806 299 B1 offenbart ein Aufzeichnungsmaterial mit einer Gelatine enthaltenen Unterschicht und einer Böhmit als Pigment enthaltenen Oberschicht.

[0014] EP 1 048 480 B1 offenbart ein glänzendes Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial, das ebenfalls zwei Schichten aufweist. In der Unterschicht ist neben Bariumsulfat als Hauptpigment noch ein weiteres Pigment wie Aluminiumoxid, Kieselsäure oder Bariumoxyd enthalten. Die Oberschicht enthält ein Gemisch aus Aluminiumoxid und Kieselsäure.

[0015] Der grundsätzliche Nachteil der Systeme, die ein polyolefinbeschichtetes Basispapier verwenden, sind die hohen Auftragsgewichte der einzelnen Schichten. Durch die auf das Papier aufgebrachte wasserundurchlässige Polyolefinschicht ist eine Tintenpenetration in das Papier nicht mehr möglich und muss durch hohe Auftragsgewichte der nachfolgenden Beschichtung ausgeglichen werden. Diese Maßnahme verursacht entsprechend hohe Herstellungskosten.

[0016] Ein anderes Verfahren zur Herstellung von Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien beschreibt die Applikation von Empfangsschichten im Gussstrichverfahren (Castcoating). In diesem Verfahren erhält die noch feuchte oder wieder angefeuchtete Aufzeichnungsschicht durch Kontakt mit einer beheizten Zylinderoberfläche einen hohen Glanz (EP 1 038 691 B1). Diese Verfahren sind aufgrund der niedrigen Geschwindigkeiten im Herstellungsprozess sowie der zu applizierenden hohen Auftragsgewichte (20 - 50 g/m², EP 0 992 359 B1) sehr kostenintensiv.

[0017] Ein weiterer wesentlicher kostenbestimmender Faktor bei der Herstellung von glänzenden Aufzeichnungsmaterialien ist die Verwendung von Aluminiumoxid, Kieselsäure oder Bariumsulfat in den Beschichtungen. Die Verwendung von kostengünstigeren Pigmenten wie Kalziumcarbonat ist dagegen hauptsächlich auf die Herstellung von matt gestrichenen Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien beschränkt. Natürliche oder gefällte Kalziumcarbonate haben relativ niedrige spezifische Oberflächen und sind im Vergleich zu Kieselsäuren, Aluminiumoxiden, Aluminiumhydroxiden oder Aluminiumoxyhydraten für die Herstellung von Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien weniger gut geeignet. Aufgrund der geringeren Tendenz von CaCO₃ zur Tintenabsorption und ein dadurch bewirktes stärkeres Tintenverlaufen (Bleeding)

erhält man insgesamt unscharfe Druckbilder. Deshalb findet CaCO_3 im wesentlichen bei Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien Verwendung, die ein niedrigeres Qualitätsniveau repräsentieren. So wird in den Druckschriften EP 0 411 638 B1 und EP 1 081 197 A1 die Verwendung von Kalziumcarbonaten in einem Einschichtsystem beschrieben, das zu einem matten Tintenstrahlaufzeichnungspapier führt.

[0018] EP 0 582 466 B1 offenbart die Verwendung eines Kalziumcarbonat - SiO_2 Komplexes zur Herstellung eines Tintenstrahlaufzeichnungsmaterials mit einer Aufzeichnungsschicht. GB 2316890 A beschreibt eine Kombination von Kieselsäure und Kalziumcarbonat. Der Einsatz von Kalziumcarbonat in einem matt gestrichenen Zweistrichmaterial wird durch EP 0 938 980 A2 beschrieben. Die Druckschrift DE 10 196 769 T1 (WO 02/32686) beschreibt ein glänzendes Tintenstrahlaufzeichnungspapier bestehend aus zwei Schichten, wobei die Unterschicht eine Mischung von präzipitiertem Kalziumcarbonat und einem synthetischen Hohlkugelpigment enthält. Das wesentliche Kriterium ist hier der Einsatz des Hohlkugelpigmentes, welches nach einer Kalandrierung zu einer glatten Oberfläche führt und somit die Herstellung eines glänzenden Inkjetpapieres zulässt.

[0019] EP 1 333 990 B1 offenbart den gemeinsamen Einsatz eines kalzinierten Clays mit einem gefällten Kalziumcarbonat im Unterstrich eines glänzenden Tintenstrahlaufzeichnungspapieres.

[0020] Es wurde vorgeschlagen organophosphat-modifiziertes Kalziumcarbonat in Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien zu verwenden. Die Herstellung und die Verwendung in Tintenstrahlaufzeichnungspapieren wird in der Druckschrift WO 96/29369 offenbart. Durch die Modifizierung des Pigments erreicht man eine qualitative Verbesserung hinsichtlich der Tintenabsorption im Vergleich zu unbehandelten Kalziumcarbonaten. WO 96/29369 offenbart nur Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien mit einer Beschichtung. In der Druckschrift EP 1 246 729 B1 wird die gemeinsame Verwendung von modifiziertem Kalziumcarbonat mit Kieselsäure in einer Beschichtung offenbart.

[0021] Wie bereits erwähnt, ist es eine weitere Anforderung an Tintenaufzeichnungsmaterialien, die Bedruckbarkeit mit pigmentierten Tintensystemen zu gewährleisten. Diese Systeme haben gegenüber den herkömmlichen, auf löslichen organischen Farbstoffen basierenden Tinten den Vorteil, dass sie erheblich lichtstabiler und damit für die Erzeugung von fotografischen Druckbildern wesentlich besser geeignet sind.

[0022] Bei Verwendung dieser Tinten besteht jedoch in hohem Maße das Problem des Tintenverlaufens ("Bleeding"), das durch ein Ineinanderlaufen der Tinten in angrenzenden, farblich unterschiedlichen Druckbereichen gekennzeichnet ist.

Um also eine Bedruckbarkeit mit pigmentierten Tintensystemen zu erreichen sind besondere Maßnahmen erforderlich: So schlagen DE 100 54 219 C2 und EP 1 333 990 B1 den Einsatz von Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukten zur Herstellung eines einschichtigen mattgestrichenen Tintenstrahlaufzeichnungsmaterials vor.

[0023] EP 0 864 438 A1 und EP 1 410 920 A1 offenbaren eine spezielle Bindemittelkombination. EP 0 891 873 B1 offenbart die Applikation einer zweiten separaten Pigmentfixierungsschicht auf einer ersten Tintenaufnahmeschicht, um die Fixierung der pigmentierten Tinte zu erreichen.

[0024] EP 1 016 542 B 1 beschreibt den Einsatz eines hydratisierten Aluminiumoxids in der Unterschicht eines Zweischichtenaufzeichnungsmaterials.

[0025] Die technische Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt ist die Zurverfügungstellung eines Tintenstrahlaufzeichnungsmaterials, das eine verbesserte Bedruckbarkeit insbesondere bei der Verwendung von pigmentierten Tinten aufweist und beim Betrachter eines Ausdrucks auf dem Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial eine angenehme und brillante Wahrnehmung des Ausdrucks ermöglicht. Außerdem soll das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial, verglichen mit den Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien des Standes der Technik, effizienter herstellbar sein. Eine weitere technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung eines solchen Tintenstrahlaufzeichnungsmaterials.

[0026] Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird gelöst durch ein Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial enthaltend

a) ein Substrat,

b) eine auf mindestens einer Seite des Substrats aufgebrachte Beschichtung enthaltend ein präzipitiertes Kalziumcarbonat, wobei das präzipitierte Kalziumcarbonat eine BET-Oberfläche von mindestens $60 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz hergestellt wurde, und die oberflächenaktive Substanz ausgewählt ist aus Organophosphonat, Natriumpolyphosphat, Natriumsilikat, Karbonsäure, Salz einer Karbonsäure, Polysaccharid, Carboxylgruppen enthaltendes Polymer oder Mischungen derselben, und

c) eine auf der mindestens einen Beschichtung b) aufgebrachte Oberflächenschicht, wobei die Oberflächenschicht Siliziumdioxid-Mischoxid enthält und bei einem Winkel von 60° gemäß DIN ISO 2813 einen Glanz von 10 bis 35 % aufweist.

[0027] Vorzugsweise ist das Substrat ein Papier oder Papierkarton, welches vorzugsweise ein sauer, neutral oder

pseudoneutral hergestelltes Papier oder hergestellter Papierkarton ist. In einer bevorzugten Ausführungsform hat das Substrat ein Flächengewicht von 50 bis 250 g/m² (ofentrocken).

[0028] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die oberflächenaktive Substanz der Beschichtung b) gegenüber Kalziumcarbonat oberflächenaktiv. Bevorzugte Organophosphonate als oberflächenaktive Substanz sind ausgewählt aus Nitrilotris(methylenphosphonsäure), Ethylendiaminotetra(methylenphosphonsäure), Diethylentriaminopenta(methylenphosphonsäure), Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Ethanolamin-bis-(methylenphosphonsäure), N,N-Dimethylenphosphonsäure, Hexamethyldiaminotetra(methylenphosphonsäure) oder Mischungen derselben.

[0029] In einer weiter bevorzugten Ausführungsform trägt das präzipitierte Kalziumcarbonat auf der Oberfläche eine kationische Ladung und ist vorzugsweise kationisch.

[0030] Das präzipitierte Kalziumcarbonat enthaltend in der Beschichtung kann wie folgt hergestellt werden: In eine Aufschlammung von Kalziumhydroxid wird CO₂ geleitet. Die Aufschlammung enthält vorzugsweise Aluminiumsulfatoc-tadecahydrat (Al₂SO₄ x 16 H₂O). Der Anteil an Aluminiumsulfatoc-tadecahydrat in der Aufschlammung ist vorzugsweise kleiner als 10 Gew.-%. Es wird vorzugsweise solange CO₂ in die Aufschlammung geleitet, bis die Bildung von präzipitiertem Kalziumcarbonat im wesentlichen abgeschlossen ist. Die Aufschlammung enthält die oberflächenaktive Substanz, wobei die oberflächenaktive Substanz vorzugsweise nach der initialen Präzipitierung des Kalziumcarbonats zugegeben wird. Dies bedeutet, dass die oberflächenaktive Substanz vorzugsweise dann zugegeben wird, wenn sich durch die Einleitung von CO₂ die ersten Kalziumcarbonat-Kristalle bzw. Keime gebildet haben.

[0031] Nachfolgend kann das präzipitierte Kalziumcarbonat gereinigt werden.

[0032] Vorzugsweise wird das präzipitierte Kalziumcarbonat nachfolgend thermisch gealtert.

[0033] Bei der thermischen Alterung wird das präzipitierte Kalziumcarbonat vorzugsweise auf eine Temperatur von wenigstens 70°C, weiter bevorzugt auf wenigstens 80 °C erhitzt. Die thermische Alterung wird für bis zu 10 Stunden, weiter bevorzugt für 2 bis 5 Stunden durchgeführt. Hierbei kann der pH-Wert der Aufschlammung auf bis zu 10,5 steigen. Der Endpunkt der thermischen Alterung kann durch die Bestimmung der BET-Oberfläche des entstandenen präzipitierten Kalziumcarbonats bestimmt werden. Vorzugsweise hat das präzipitierte Kalziumcarbonat nach thermischer Alterung eine BET-Oberfläche von mehr als 60 m²/g, weiter bevorzugt von 60 bis 100 m²/g, vorzugsweise von 65 bis 95 m²/g und am meisten bevorzugt von 80 bis 90 m²/g.

[0034] Vorzugsweise weist das präzipitierte Kalziumcarbonat nach thermischer Alterung eine rhomboedrische oder prismatische Morphologie auf.

[0035] Beispiel für ein präzipitiertes Kalziumcarbonat ist Jetcoat 30® der Speciality Minerals Inc., U.S.A.. Die Herstellung eines entsprechenden präzipitierten Kalziumcarbonats wird in der WO 96/29369 offenbart.

[0036] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Beschichtung b) mindestens ein Bindemittel, welches vorzugsweise ein hydrophiles kolloidales Bindemittel und/oder hydrophiles wasserlösliches Bindemittel ist. Bevorzugt sind Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylalkohol, silanolgruppenmodifizierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Gelatine, Stärke, Stärkederivate, Kasein, Celluloseester, Carboxymethylcellulose oder Mischungen derselben. Besonders bevorzugt ist ein Silanolgruppen enthaltender Polyvinylalkohol. Falls ein Polyvinylalkohol als Bindemittel in der Beschichtung enthalten ist, kann der Polyvinylalkohol einen Verseifungsgrad von 70 bis 99 % aufweisen.

[0037] Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von gesamtem Pigment in der getrockneten Beschichtung b) zu Bindemittel in der getrockneten Beschichtung b) 10:4 bis 10:6.

[0038] Die Beschichtung b) kann auch noch weitere Bestandteile, die dem Fachmann geläufig sind, wie z.B. Additive, Farbstoffe, Verdicker, Rheologiehilfsmittel, Tenside, farbstofffixierende Mittel, Entschäumer, UV-Absorber, usw. enthalten. Bevorzugte farbstofffixierende Mittel sind z.B. quarternäre Ammoniumsalze, Polyammoniumverbindungen, wie beispielsweise Polydiallylammoniumchlorid.

[0039] Das Strichgewicht der Beschichtung b) ist vorzugsweise 2 bis 5 g/m² (ofentrocken), weiter bevorzugt 2 bis 3 g/m². Die Beschichtung wird vorzugsweise als wässrige Beschichtung auf das Substrat aufgebracht und nachfolgend getrocknet. Die Aufbringung auf das Substrat kann mit jedem Auftragsaggregat erfolgen, das dem Fachmann geläufig ist, insbesondere mit einer Leimpresse, einer Filmpresse, einem Vorhangstreichaggregat (curtain coater), einer Luftbürste, einem Rakelauftragsaggregat, einem Klingenstreichaggregat oder ähnlichem.

[0040] Das Siliziumdioxid-Mischoxid enthalten in der Oberflächenschicht c) enthält vorzugsweise Aluminiumoxid und/oder Titandioxid als Mischoxidkomponente, wobei die Teilchengröße des Siliziumdioxid-Mischoxids vorzugsweise kleiner 300 nm ist. Das Siliziumdioxid-Mischoxid wird vorzugsweise flammhydrolytisch hergestellt. Unter Mischoxid wird die innige Verbindung von Siliziumdioxid mit der Mischoxid-Komponente auf atomarer Ebene verstanden. Dabei weisen die Primärpartikel vorzugsweise Si-O-Ti und/oder Si-O-Al Bindungen auf. Daneben können vorzugsweise auch Bereiche von Siliziumdioxid, Titandioxid und/oder Aluminiumoxid vorliegen.

[0041] Das Pigment enthalten in der Oberflächenschicht c) hat vorzugsweise eine BET-Oberfläche von 5 bis 600 m²/g. Vorzugsweise hat das Pigment enthalten in der Oberflächenschicht c) ein negatives Zeta-Potential, wobei vorzugsweise in der Oberflächenschicht ein kationisches Polymer enthalten ist, so dass die Dispersion, aus der die Oberflächenschicht aufgebracht wird, ein positives Zeta-Potential aufweist. Das kationische Polymer hat vorzugsweise eine massengemittelte Molmasse von weniger als 100.000 g/mol. Das Pigment kann entsprechend der Lehre der DE 102

03 047 A1 hergestellt werden. Beispielsweise kann AERODISP® WK 341 der Firma Degussa verwendet werden.

[0042] Das Pigment enthalten in der Oberflächenschicht c) hat vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße von 10 nm bis 500 nm, weiter bevorzugt von 30 nm bis 400 nm und am meisten bevorzugt von 50 nm bis 300 nm.

[0043] Das Strichgewicht der Oberflächenschicht c) beträgt vorzugsweise 2 bis 20 g/m² (ofentrocken) und weiter bevorzugt 8 bis 15 g/m².

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Oberflächenschicht c) ein Bindemittel, welches vorzugsweise ein hydrophiles kolloidales Bindemittel und/oder hydrophiles wasserlösliches Bindemittel ist. Bevorzugt sind Bindemittel ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylalkohol, silanolgruppenmodifizierter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Gelatine, Stärke, Stärkederivate, Kasein, Celluloseester, Carboxymethylcellulose oder Mischungen derselben. Falls ein Polyvinylalkohol als Bindemittel in der Oberflächenschicht enthalten ist, kann der Polyvinylalkohol einen Verseifungsgrad von 70 bis 99 % aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Gemisch von mindestens zwei Polyvinylalkoholen in der Oberflächenschicht enthalten, wobei in der Mischung ein Polyvinylalkohol vorzugsweise einen Verseifungsgrad von 88 % aufweist und ein weiterer Polyvinylalkohol vorzugsweise einen Verseifungsgrad von 98 % aufweist.

[0045] Die Oberflächenschicht c) kann auch noch weitere Bestandteile, die dem Fachmann geläufig sind, wie z.B. Additive, Farbstoffe, Verdicker, Rheologiehilfsmittel, Tenside, farbstofffixierende Mittel, Entschäumer, UV-Absorber usw. enthalten. Bevorzugte farbstofffixierende Mittel sind z.B. quarternäre Ammoniumsalze, Polyammoniumverbindungen, wie beispielsweise Polydiallylammoniumchlorid.

[0046] Die Oberflächenschicht wird vorzugsweise als wässrige Beschichtung auf das Substrat aufgebracht und nachfolgend getrocknet. Die Aufbringung der Oberflächenschicht auf das Substrat kann mit jedem Auftragsaggregat erfolgen, das dem Fachmann geläufig ist, insbesondere mit einer Leimpresse, einer Filmpresse, einem Vorhangstreichaggregat (curtain coater), einer Luftbürste, einem Rakelauftragsaggregat, einem Klingenstreichaggregat oder ähnlichem.

[0047] Die Beschichtung und/oder Oberflächenschicht kann auf einer oder beiden Seiten des Substrates aufgebracht werden.

[0048] In einer bevorzugten Ausführungsform hat das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial bei einem Winkel von 60° gemäß DIN ISO 2813 einen Glanz von 10 bis 28 %. Vorzugsweise ist der Glanz 10 bis 25 %, weiter bevorzugt 10 bis 20 % und am meisten bevorzugt 12 bis 18 %.

[0049] Vorzugsweise hat das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial eine Glätte gemessen nach DIN 53107 von 50 bis 500 Bs. Vorzugsweise ist die Glätte 75 bis 450 Bs, weiter bevorzugt 100 bis 400 Bs und am meisten bevorzugt 150 bis 350 Bs.

[0050] Überraschenderweise weist das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung verglichen mit den Papieren des Standes der Technik eine verbesserte Bedruckbarkeit auf. Insbesondere ist die Farbdichte nach Bedruckung mit pigmentierten Tinten höher. Dies ist umso überraschender, da das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung verglichen mit Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien des Standes der Technik ein relativ niedriges Glanzniveau aufweist. Beim erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial wird aber trotzdem ein brillanter Druck erzeugt, der eine sehr hohe Konturschärfe aufweist. Das Verlaufen der Tinten (Bleeding) ist sehr gering. Die Beschichtung und die Oberflächenschicht sind fest mit dem Substrat verbunden, so dass kein signifikantes Rupfen auftritt. Zusätzlich ist ein Ausdruck auf dem erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial überraschenderweise für den Betrachter angenehm und brillant wahrnehmbar. Der Ausdruck auf dem erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial führt zu keinen störenden Reflexionen, obwohl der Ausdruck einen hohen Druckglanz aufweist. Hierbei übertrifft das erfindungsgemäße Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial entsprechende Bedruckstoffe des Standes der Technik.

[0051] Die Vorteile, die überraschenderweise gefunden wurden, werden auf das Zusammenwirken des speziellen präzipitierten Kalziumcarbonates der Beschichtung mit der Oberflächenschicht zurückgeführt. Hierbei tritt eine Synergie zwischen der Beschichtung und der Oberflächenschicht auf, die auf die Kombination von speziellem präzipitierten Kalziumcarbonates der vorliegenden Erfindung mit der Oberflächenschicht zurückgeführt wird.

[0052] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Tintenstrahlaufzeichnungsmaterials umfassend die Schritte:

a) Bereitstellung eines Substrates

b) Aufbringung einer Beschichtung enthaltend ein präzipitiertes Kalziumcarbonat, wobei das präzipitierte Kalziumcarbonat eine BET-Oberfläche von mindestens 60 m²/g aufweist und in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz hergestellt wurde, wobei die oberflächenaktive Substanz ausgewählt ist aus Organophosphonat, Natriumpolyphosphat, Natriumsilikat, Karbonsäure, Salz einer Karbonsäure, Polysaccharid, Carboxylgruppen enthaltendes Polymer oder Mischungen derselben,

c) Aufbringung einer Oberflächenschicht auf der Beschichtung b), wobei die Oberflächenschicht ein Siliziumdioxid-

Mischoxid enthält und bei einem Winkel von 60° gemäß DIN ISO 2813 einen Glanz von 10 bis 35 % aufweist.

[0053] Vorzugsweise wird die Herstellung des Substrates, die Aufbringung der Beschichtung und, optional, die Aufbringung der Oberflächenschicht in einem Arbeitsgang in demselben Aggregat durchgeführt (online Auftrag). Als Auftragsaggregat zur Aufbringung der Beschichtung und/oder der Oberflächenschicht kann jedes Auftragsaggregat verwendet werden, das dem Fachmann geläufig ist, insbesondere eine Leimpresse, eine Filmpresse, ein Vorhangstreichaggregat, eine Luftbürste, ein Rakelauftragsaggregat, ein Klingenstreichaggregat oder ähnliches.

[0054] In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Substrat ein Papier oder Papierkarton und das Aggregat eine Papiermaschine.

[0055] Nach Aufbringung der Oberflächenschicht kann die Oberfläche des Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial vorzugsweise geglättet werden. Hierzu kann ein Glättwerk, ein Mattkalandar, ein Kalandar oder ähnliche Glättaggregate verwendet werden. Vorzugsweise wird die Glättung mit demselben Aggregat durchgeführt, mit dem auch die Beschichtung und/oder Oberflächenschicht aufgebracht wird.

[0056] Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial online in einer Papiermaschine hergestellt.

[0057] Durch die Möglichkeit effiziente Auftragsaggregate zu verwenden, kann das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial der vorliegenden Erfindung verglichen mit den Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien des Standes der Technik kostengünstiger hergestellt werden. Außerdem werden die Herstellungskosten durch das im Vergleich zu z.B. Kieselsäuren preisgünstige spezielle präzipitierte Kalziumcarbonat der Beschichtung weiter gesenkt. Ohne merkliche Qualitätseinbuße des Tintenstrahlaufzeichnungsmaterials, sowohl im unbedruckten, als auch im bedruckten Zustand, können preiswertere Pigmente eingesetzt werden. Außerdem sind die notwendigen Auftragsgewichte vorzugsweise relativ niedrig, so dass hierdurch eine weitere Reduzierung der Herstellungskosten erzielt wird.

[0058] Insgesamt wird durch die vorliegende Erfindung ein Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial erhalten, welches verglichen mit den Papieren des Standes der Technik kostengünstiger hergestellt werden kann. Hierbei tritt aber überraschenderweise kein nennenswerter Qualitätsverlust der Bedruckung verglichen mit Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien des Standes der Technik auf. Außerdem ist der Druckglanz des bedruckten erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsmaterials verglichen mit den Papieren des Standes der Technik sehr hoch. Zusätzlich ist ein Ausdruck auf dem erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial überraschenderweise für den Betrachter angenehm und brillant wahrnehmbar. Hierbei übertrifft das erfindungsgemäße Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial entsprechende Bedruckstoffe des Standes der Technik.

Beispiele:

[0059] Die Streichmassen zur Aufbringung der Beschichtung und der Oberflächenschicht werden gemäß Tabelle 1 entsprechend den Methoden des Standes der Technik hergestellt und vor Aufbringung auf das Substrat 2 Stunden dispergiert. Die Mengenangaben der Inhaltsstoffe sind auf 100 Teile des jeweiligen Pigments enthalten in der Streichmasse normiert. Bei flüssigen Inhaltsstoffen bezieht sich die Mengenangabe auf die jeweilige zugrunde liegende Trokensubstanz.

[0060] Die Vorderseite eines säuregeleimten Rohpapiers wird mit einer Beschichtung und Oberflächenschicht gemäß Tabelle 1 beschichtet. Die Aufbringung auf das Substrat erfolgt mit einem Laborraket. Das Beschichtungsgewicht beträgt für die Beschichtung 2-3 g/m² (ofentrocken) und die nachfolgende Oberflächenschicht 10-12 g/m² (ofentrocken).

[0061] Prüfung der gemäß den Beispielen hergestellten Tintenstrahlaufzeichnungspapiere:

[0062] Die Aufzeichnungspapiere 1 bis 8 wurden mit Hilfe des Tintenstrahldruckers EPSON Stylus Photo 2100 mit einer Auflösung von 2880x1440 dpi bedruckt (Druckereinstellung: "Premium Semigloss Photo Paper", Modus: Photo Enhance). Die Testausdrucke werden hinsichtlich Glanz, Farbintensität, Trocknungszeit, Tintenverlaufen (Bleeding), Oberflächenfestigkeit, Lichtbeständigkeit und Wasserbeständigkeit (Wischfestigkeit) geprüft und bewertet.

[0063] Der Glanz wird sowohl an unbedrucktem, als auch bedrucktem Material (Druckglanz) mit einem Reflektometer der Firma ERICHSEN (Modell Picogloss) nach DIN ISO 2813 bei einem Messwinkel von 60° gemessen.

[0064] Die Farbdichte wird mit dem X-RITE-Spektraldensitometer Typ 530 an den Farben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz bestimmt.

[0065] Das Bleeding wird mit dem Messgerät Personal - IAS (Fa.QEA., Burlington, USA) gemessen. Dabei wird die durch Tintenverlaufen generierte Vergößerung der bedruckten Fläche gemessen und in Prozentwerten ausgedrückt. Die Prozentwerte werden anschließend mit einem Notenschlüssel von 1 bis 6 Punkten korreliert (1 = sehr gut; 6 = sehr schlecht).

[0066] Das Trocknungsverhalten wird mit einem frisch bedruckten Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial bestimmt. Sofort nach Beendigung des Druckvorgangs wird mit einem Tuch über die bedruckte Fläche gerieben und nach Wischspuren untersucht. Die Trocknungszeit wird für den Bereich unter 10 Sekunden als sehr gut, im Bereich über 25 Sekunden als schlecht beurteilt und mit einem Notensystem von 1 bis 6 korreliert (1 = sehr gut; 6 = sehr schlecht).

EP 1 747 901 A1

[0067] Die Oberflächenfestigkeit wird mit einem Prüfgerät AIC 2-5 der Firma IGT, Reptest (Amsterdam, NL) nach der Methode W 31 ermittelt. Dabei wird ein hochviskoses Drucköl (Type : IGT Pick test oil, high viscosity, Art. Nr. 404.004.030.041) auf ein unbedrucktes Papiermuster aufgebracht und das Rupfverhalten bei steigender Applikationsgeschwindigkeit (bis 0,2 m/s) bestimmt. Die Stelle, an der das Rupfen einsetzt wird ermittelt und in Zentimetern vom Druckstartpunkt aus gemessen. Je später der Rupfprozeß einsetzt, umso höher ist die Oberflächenfestigkeit und umso größer ist der Wert in Zentimetern. Die erhaltenen Werte werden mit einer Notenskala von 1 (sehr gut) bis 6 (sehr schlecht) korreliert.

[0068] Zur Überprüfung der Beständigkeit gegen Wasser wird der Testausdruck in Wasser getaucht und nach einer Verweilzeit von 2 h die resultierende Farbdichte mit dem Spektraldensitometer in Prozent bestimmt. Je niedriger der Prozentwert, umso stärker ist der Farbdichteverlust. Die erhaltenen Werte werden mit einer Notenskala von 1 (sehr gut) bis 6 (sehr schlecht) korreliert.

[0069] Die Lichtbeständigkeit wird mit einem "Sun Tester" der Fa. ATLAS MTT GmbH (D-63589 Linsengericht-Altenhaßlau) gemessen. Dazu wird der Testausdruck über 2 h bei 21 °C einer Bestrahlung mit Xenonlicht in einem Wellenlängenbereich von 300 - 800nm unterzogen. Die abgestrahlte Energie entspricht einem Wert von 550 W/m². Der Abfall der Farbdichte wird mit dem Spektraldensitometer bestimmt und die verbleibende Farbdichte in Prozent angegeben. Je geringer der Prozentwert, umso stärker ist der Farbdichteverlust.

Tabelle 1 1) 98% Verseifungsgrad; 2) 88% Verseifungsgrad

	1	2	3	Vergl. 4	Vergl. 5	Vergl. 6	Vergl. 7	Vergl. 8
Beschichtung b)								
Modifiziertes präzipitiertes Kalziumcarbonat	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile	100 Teile			
Präzipitiertes Kalziumcarbonat						100 Teile	100 Teile	100 Teile
PVA (silanisiert)	35 Teile			35 Teile	35 Teile	35 Teile	35 Teile	35 Teile
PVA		35 Teile ¹⁾	35 Teile ²⁾					
Kationisierungsmittel	7 Teile	7 Teile	7 Teile	7 Teile	7 Teile	7 Teile	7 Teile	7 Teile
Polyvinylacetat	20 Teile	20 Teile	20 Teile	20 Teile	20 Teile	20 Teile	20 Teile	20 Teile
Optischer Aufheller	1,5 Teile	1,5 Teile	1,5 Teile	1,5 Teile	1,5 Teile	1,5 Teile	1,5 Teile	1,5 Teile
Vernetzer	0,5 Teile	0,5 Teile	0,5 Teile	0,5 Teile	0,5 Teile	0,5 Teile	0,5 Teile	0,5 Teile
Feststoffgehalt	21 %	21 %	21 %	21 %	21 %	21 %	21 %	21 %
Oberflächenschicht c)								
Pyrogene dot. Kieselsäure	100 Teile	100 Teile	100 Teile					100 Teile
Aluminiumoxid				100 Teile		100 Teile		
Kolloidale Kieselsäure					100 Teile		100 Teile	
Polyvinylalkohol	5 Teile	5 Teile	5 Teile	5 Teile	5 Teile	5 Teile	5 Teile	5 Teile
Feststoffgehalt	34,5 %	34,5 %	34,5 %	34,5 %	34,5 %	34,5 %	34,5 %	34,5 %

55 50 45 40 35 30 25 20 15 10 5

Tabelle 2

Beispiel	Farbdichte ¹⁾ [%]	Bleeding	Glanz ²⁾ [%]	Druckglanz ³⁾ [%]	Trocknungszeit ⁴⁾	Wasserbeständigkeit ⁴⁾	Lichtbeständigkeit ⁴⁾	Oberflächenfestigkeit ⁴⁾
1	1,7	1	15	30	1	1	1	1
2	1,7	2	13	28	2	1	1	5
3	1,69	2	11	26	2	1	1	4
Vergleich 4	1,21	2	6	4	2	1	1	5
Vergleich 5	1,54	2	12	13	2	1	1	1
Vergleich 6	1,3	3	6	4	3	2	1	5
Vergleich 7	1,54	3	12	15	3	1	1	1
Vergleich 8	1,6	3	10	21	3	1	1	5
1) Mittelwert der Farbdichte von cyan, magenta, gelb und schwarz bei 100 % Farbabdeckung 2) Messwinkel 60° gem. DIN ISO 2813 3) Messwinkel 60° gem. DIN ISO 2813; gemessen an einer schwarzen Volltonfläche 4) Note 1 bedeutet sehr gut; Note 6 bedeutet sehr schlecht								

[0070] Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen sehr deutlich, dass es gelungen ist ein kostengünstiges, mattglänzendes Aufzeichnungsmaterial in sehr guter Qualität zur Verfügung zu stellen.

[0071] Insbesondere zeigen die erfindungsgemäßen Beispiele eine ausgezeichnete Bedruckbarkeit für pigmentierte Tintensysteme, die durch die hohen Farbdichtewerte und eine sehr geringe Tendenz zum Verlaufen der Tinte ("Bleeding") wiedergegeben wird. Außerdem ist bei den erfindungsgemäßen Beispielen der Druckglanz, verglichen mit Papieren des Standes der Technik, sehr hoch. Es ist somit durch die vorliegende Erfindung gelungen ein Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial bereitzustellen, welches einen brillanten Ausdruck liefert, wobei der Ausdruck von einem Betrachter angenehm wahrgenommen werden kann.

Patentansprüche

1. Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial enthaltend

- a) ein Substrat,
- b) eine auf mindestens einer Seite des Substrats aufgebrachte Beschichtung enthaltend ein präzipitiertes Kalziumcarbonat, wobei das präzipitierte Kalziumcarbonat eine BET-Oberfläche von mindestens 60 m²/g aufweist und in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz hergestellt wurde, und die oberflächenaktive Substanz ausgewählt ist aus Organophosphonat, Natriumpolyphosphat, Natriumsilikat, Karbonsäure, Salz einer Karbonsäure, Polysaccharid, Carboxylgruppen enthaltendes Polymer oder Mischungen derselben, und
- c) eine auf der mindestens einen Beschichtung b) aufgebrachte Oberflächenschicht, wobei die Oberflächenschicht Siliziumdioxid-Mischoxid enthält und bei einem Winkel von 60° gemäß DIN ISO 2813 einen Glanz von 10 bis 35 % aufweist.

2. Das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat ein Papier oder Papierkarton ist, welches vorzugsweise ein sauer, neutral oder pseudoneutral hergestelltes Papier oder hergestellter Papierkarton ist

3. Das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die oberflächenaktive Substanz der Beschichtung b) gegenüber Kalziumcarbonat oberflächenaktiv ist.

4. Das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die oberflächenaktive Substanz nach der initialen Präzipitierung des Kalziumcarbonats zugegeben wurde.

5. Das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das präzipitierte Kalziumcarbonat thermisch gealtert wurde.

6. Das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung b) ein Bindemittel enthält, welches vorzugsweise ein silanolgruppenhaltiger Polyvinylalkohol ist.

7. Das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis von gesamtem Pigment in der getrockneten Beschichtung b) zu Bindemittel in der getrockneten Beschichtung b) 10:4 bis 10:6 beträgt.

8. Das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Strichgewicht der Beschichtung b) 2 bis 5 g/m² (ofentrocken), weiter bevorzugt 2 bis 3 g/m² ist.

9. Das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Siliziumdioxid-Mischoxid enthalten in der Oberflächenschicht c) Aluminiumoxid und/oder Titandioxid als Mischoxidkomponente enthält, wobei die Teilchengröße des Siliziumdioxid-Mischoxids vorzugsweise kleiner 300 nm ist.

10. Das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Strichgewicht der Oberflächenschicht c) 2 bis 20 g/m² (ofentrocken), weiter bevorzugt 8 bis 15 g/m² ist.

11. Das Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Oberflächenschicht c) ein Bindemittel enthält.

12. Verfahren zur Herstellung eines Tintenstrahlaufzeichnungsmaterials umfassend die Schritte:

a) Bereitstellung eines Substrates

b) Aufbringung einer Beschichtung enthaltend ein präzipitiertes Kalziumcarbonat, wobei das präzipitierte Kalziumcarbonat eine BET-Oberfläche von mindestens $60 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und in Gegenwart einer oberflächenaktiven Substanz hergestellt wurde, wobei die oberflächenaktive Substanz ausgewählt ist aus Organophosphonat, Natriumpolyphosphat, Natriumsilikat, Karbonsäure, Salz einer Karbonsäure, Polysacharid, Carboxylgruppen enthaltendes Polymer oder Mischungen derselben,

c) Aufbringung einer Oberflächenschicht auf der Beschichtung b), wobei die Oberflächenschicht ein Siliziumdioxid-Mischoxid enthält und bei einem Winkel von 60° gemäß DIN ISO 2813 einen Glanz von 10 bis 35 % aufweist.

13. Das Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Herstellung des Substrates, die Aufbringung der Beschichtung und der Oberflächenschicht in einem Arbeitsgang in demselben Aggregat durchgeführt wird.

14. Das Verfahren gemäß Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Substrat ein Papier oder Papierkarton ist und das Aggregat eine Papiermaschine ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 06 01 4834

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 5 576 088 A (S. OGAWA ET AL.) 19. November 1996 (1996-11-19) * Spalte 3, Zeile 36 - Zeile 62 * * Spalte 4, Zeile 16 - Zeile 19 * * Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 54 * * Spalte 8, Zeile 39 - Zeile 52 * * Ansprüche 1,5,17-20 * -----	1-14	INV. B41M5/50 B41M5/52
A,D	EP 1 410 920 A (MITSUI CHEMICALS INC. AND SEIKO EPSON CORPORATION) 21. April 2004 (2004-04-21) * Absätze [0001], [0014], [0016], [0071], [0085], [0092]; Ansprüche 1-4; Abbildung 1 * -----	1-14	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B41M C01F C09C D21H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 16. Oktober 2006	Prüfer Bacon, Alan
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 06 01 4834

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

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

16-10-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5576088 A	19-11-1996	DE 69510502 D1	05-08-1999
		DE 69510502 T2	27-01-2000
		EP 0685344 A2	06-12-1995

EP 1410920 A	21-04-2004	CN 1555316 A	15-12-2004
		WO 03008199 A1	30-01-2003
		US 2004234709 A1	25-11-2004

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0650850 A [0011]
- EP 0450540 B1 [0012]
- EP 0806299 B1 [0013]
- EP 1048480 B1 [0014]
- EP 1038691 B1 [0016]
- EP 0992359 B1 [0016]
- EP 0411638 B1 [0017]
- EP 1081197 A1 [0017]
- EP 0582466 B1 [0018]
- GB 2316890 A [0018]
- EP 0938980 A2 [0018]
- DE 10196769 T1 [0018]
- WO 0232686 A [0018]
- EP 1333990 B1 [0019] [0022]
- WO 9629369 A [0020] [0020] [0035]
- EP 1246729 B1 [0020]
- DE 10054219 C2 [0022]
- EP 0864438 A1 [0023]
- EP 1410920 A1 [0023]
- EP 0891873 B1 [0023]
- EP 1016542 A [0024]
- DE 10203047 A1 [0041]