



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
26.12.2012 Patentblatt 2012/52

(51) Int Cl.:
D21H 19/38 (2006.01) B41M 5/52 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **12004649.5**

(22) Anmeldetag: **21.06.2012**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **22.06.2011 AT 9142011**

(71) Anmelder: **Mondi AG**
1032 Wien (AT)

(72) Erfinder:
• **Achatz, Paul**
1100 Wien (AT)
• **Reiter, Heidemarie**
3361 Aschbach (AT)
• **Dietl-Schuller, Wolfgang**
3364 Neuhofen an der Ybbs (AT)

(74) Vertreter: **Cunow, Gerda**
Cunow Patentanwalts KG
Teschnergasse 33/1/3
1180 Wien (AT)

(54) **Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Papier sowie Papier**

(57) Bei einem Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Papier, insbesondere von mit Tintenstrahldruck bedruckbarem Papier, bei welchem auf ein Basispapier, enthaltend Cellulosefasern sowie gegebenenfalls Füllstoffe, einen optischen Aufheller, Retentionshilfsmittel oder Färbemittel bzw. Pigmente, eine wässrige Lösung, enthaltend wenigstens ein wasserlösliches Salz eines zweiwertigen Metalls sowie gegebenenfalls eine oder mehrere Substanzen gewählt aus einem Bindemittel, einem Pigment, einem Oberflächenleimungsmittel und/

oder kationischen Polymer aufgebracht wird, wird aus einer Pulpe enthaltend als Hauptbestandteil Cellulose, zwischen 0 und 50 Gew.-%, insbesondere 10 und 30 Gew.-% CaCO_3 als Füllstoff sowie gegebenenfalls einen optischen Aufheller oder ein Retentionshilfsmittel, ein nicht geleimtes Basispapier gebildet und das Basispapier wird mit einem flüssigen Oberflächenbehandlungsmedium enthaltend zwischen 1 und 20 kg/t Papier MgSO_4 beschichtet und das Papier gegebenenfalls einem Nachbehandlungsschritt unterworfen.

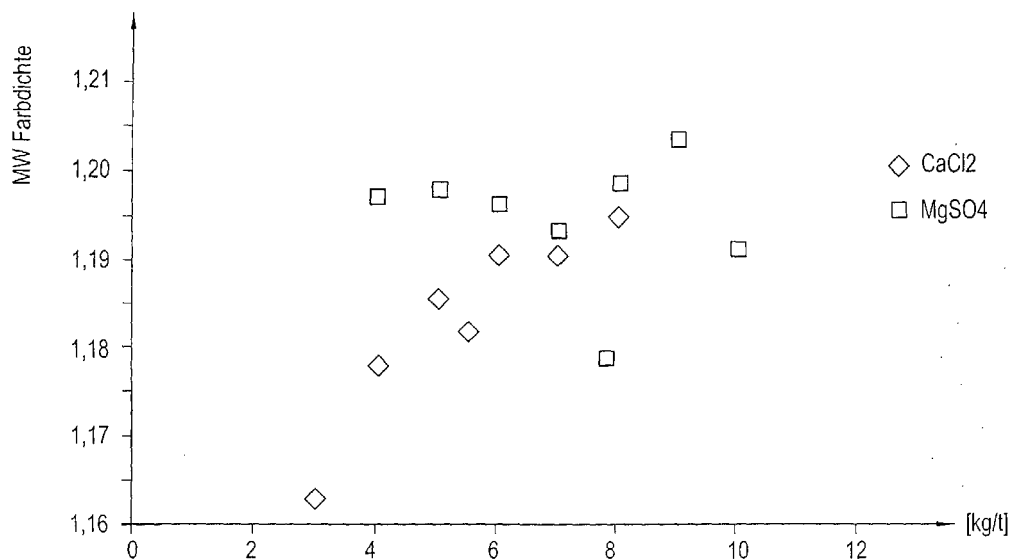


Fig. 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Papier, insbesondere von mit Tintenstrahldruck bedruckbarem Papier, bei welchem auf ein Basispapier, enthaltend Cellulosefasern sowie gegebenenfalls Füllstoffe, einen optischen Aufheller, Retentionshilfsmittel oder Färbemittel bzw. Pigmente, eine wässrige Lösung, enthaltend wenigstens ein wasserlösliches Salz eines zweiwertigen Metalls sowie gegebenenfalls eine oder mehrere Substanzen gewählt aus einem Bindemittel, einem Pigment, einem Oberflächenleimungsmittel und/oder kationischen Polymer aufgebracht wird, sowie auf ein derart hergestelltes Papier.

[0002] Papier, welches ein komplexes, aus verschiedenen natürlichen Zellulosefasern mit Pigmenten, Füllstoffen und dgl. zusammengesetztes Produkt ist, weist je nach Zusammensetzung bzw. verwendeten Ausgangsmaterialien stark unterschiedliche Eigenschaften auf. Um die Eigenschaften des Papiers an die spezifischen Erfordernisse anzupassen, kann einerseits dieser komplexen Zusammensetzung, welche den Grundstoff von Papier ausbildet, eine Mehrzahl unterschiedlicher Substanzen zugesetzt werden oder aber das Papier kann nach Ausbildung eines Basispapiers aus einer Pulpe sowie gegebenenfalls einem Pressen und Trocknen einer Oberflächenbehandlung unterzogen werden, um dem Papier die gewünschten spezifischen Eigenschaften zu verleihen. Hierbei spielt beispielsweise die Wahl der Zusatzstoffe zu dem Papier in dem Entwässerungsverfahren, während des Trocknens und bei der Verbesserung der Retention eine große Rolle. Zur Verbesserung der Retention werden hierzu beispielsweise kationische Polymere, Nanopartikel oder mehrere Polymere gleichzeitig zugesetzt. Die Wirkung dieser Polymeren ist es, kolloidale Teilchen an den Faseroberflächen zurückzuhalten, ohne eine Ansammlung derselben zwischen den Fasern zu bewirken. Andere wichtige Zusatzstoffe für die Modifikation des Basispapiers sind hydrophobe Leimungsmittel, welche häufig in Form von Emulsionen und/oder Dispersionen zugesetzt werden und dafür dienen, sich an den Faser- bzw. Füllstoffoberflächen anzulagern und diese somit hydrophob zu machen.

[0003] Im Falle von bedruckbaren Papieren ist es seit einer Vielzahl von Jahren bekannt, spezielle Oberflächenbehandlungen vorzunehmen, wie beispielsweise Salze zweiwertiger Metalle als Fällungsmittel, Farbstofffixiermittel bzw. Koagulationshilfsmittel für Farbstoffe (Tinte) dem Oberflächenbehandlungsmittel zuzusetzen, um die Eigenschaften des Papiers für eine Bedruckbarkeit zu verbessern.

[0004] So beschreibt beispielsweise die EP 0 999 937 B1 eine Zusammensetzung, die für die Oberflächenbehandlung eines Substrats für Tintenstrahldruck und insbesondere die Erhöhung der Farbdichte einer Druckertinte auf Papier geeignet ist, welche Zusammensetzung ein in einem wässrigen Leimungsmedium lösbares Salz eines zweiwertigen Metallions enthält und als Leimungsmedium zusätzlich Stärke und ein Leimungsagens enthält. Mit dieser Zusammensetzung soll die Tintenstrahlbedruckbarkeit von bzw. die Farbdichte der Tinte auf Papier verbessert werden.

[0005] Aus der US 2009/0297738 A1 ist eine Beschichtungszusammensetzung für ein mit Tintenstrahldruck bedruckbares Papier bekannt geworden, umfassend ein Calciumcarbonatpigment, ein Metallsalztrocknungsagens, ein kationisches Farbstofffixierungsagens, ein Pigmentbindemittel und gegebenenfalls ein Kunststoffpigment sowie fakultativ einen optischen Aufheller, wobei die Menge des Calciumcarbonatpigmentes in der Größenordnung 70-95 Gew.-% der Beschichtungszusammensetzung vorliegt.

[0006] Aus der WO 96/39304 ist ein Tintenstrahlaufzeichnungsblatt bekannt geworden, zur Verwendung mit auf Pigment basierenden Tinten, wobei wenigstens eine der benutzbaren Oberflächen des Aufzeichnungsblattes eine Kombination aus einer wasserlöslichen kationischen Substanz und einer wasserlöslichen Bindesubstanz wie Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamiden, Stärken und Gelatine bekannt geworden.

[0007] Aus US 6,350,507 B1 ist ein Aufzeichnungsblatt für Tintenstrahldruck bekannt geworden, bei welchem auf einem Basispapier eine Aufzeichnungsschicht aufgebracht ist, welche aus wenigstens einem Pigment und wenigstens einem Bindemittelharz, welches auf einem Basismaterial abgeschieden ist, besteht, wobei zusätzlich ein wasserlösliches, wenigstens bivalentes Metallsalz und ein Glanzeinstellungsagens enthalten sind.

[0008] Aus der US 2005/0107255 A1 ist ein Aufzeichnungsblatt zur Verwendung für Digitaldruck bekannt geworden, umfassend eine Oberflächenbehandlungsschicht, welche eine wasserlösliche kationische Substanz wie ein lösliches mehrwertiges Metallsalz und eine wasserlösliche Bindersubstanz enthält, welches derartig beschichtete Papier einer Hhandhabungsvorrichtung in einem digitalen Druckverfahren unterworfen wird.

[0009] Der EP 1 775 141 B1 ist ein Aufzeichnungsblatt aus Papier entnehmbar, dessen Oberfläche mit wasserlöslichem Calciumchlorid zur Verbesserung der Bedruckbarkeit behandelt wurde.

[0010] Die vorliegende Erfindung zielt nun darauf ab, ein Verfahren zur Herstellung von Papier bzw. ein Papier zur Verfügung zu stellen, welches einfach ausführbar ist und in welchem durch Einsatz weniger Bestandteile ein Papier hergestellt werden kann, auf welchem eine wenigstens gleichwertige Farbdichte wie mit Produkten gemäß dem Stand der Technik beim Bedrucken erreicht werden kann und gleichzeitig ein geringeres Ausbluten, Verwerfen des Papiers, Ausfransen sowie ein verbesserter Farb-in-Farb-Verlauf des Papiers nach dem Bedrucken sowie eine schnellere Trocknungszeit der Drucktinte auf dem Papier ermöglicht wird.

[0011] Zur Lösung dieser Aufgabe ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass aus einer Pulpe enthaltend als Hauptbestandteil Cellulose, zwischen 0 und 50 Gew.-%, insbesondere 10 und 30 Gew.-% CaCO₃

als Füllstoff sowie gegebenenfalls einen optischen Aufheller oder ein Retentionshilfsmittel, ein nicht geleimtes Basispapier gebildet wird und dass das Basispapier mit einem flüssigen Oberflächenbehandlungsmedium enthaltend zwischen 1 und 20 kg/t Papier $MgSO_4$ beschichtet wird und dass das Papier gegebenenfalls einem Nachbehandlungsschritt sowie einem Trocknen unterworfen wird. Indem zuerst ein nicht geleimtes Basispapier hergestellt wird, und dieses nicht geleimte Basispapier mit einem flüssigen Oberflächenbehandlungsmedium enthaltend zwischen 1 und 20 kg/t Magnesiumsulfat sowie gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen beschichtet wird und das Papier gegebenenfalls einem Nachbehandlungsschritt unterworfen wird, gelingt es mit extrem wenigen Arbeitsschritten, ein Papier herzustellen, auf welches neben den das Basispapier ausbildenden Hauptbestandteilen Cellulose und Calciumcarbonat als Füllstoff zusätzlich lediglich Magnesiumsulfat als Oberflächenbehandlungsmedium aufgebracht werden muss. Magnesiumsulfat bildet hierbei während der Papierherstellung auf der Oberfläche des Papiers ein Monohydrat, da während der Trocknung an der Oberfläche höhere Temperaturen als 68 °C vorherrschen. Bei Raumtemperatur ist die stabile Form das Magnesiumsulfat-Heptahydrat, weshalb bei einem nachfolgenden Bedrucken des Papiers mit Tinten auf Wasserbasis pro Masseinheit eingesetzten trockenen Magnesiumsulfates 0,90 Masseinheiten Wasser aufgenommen werden können. Während eines nachfolgenden Bedruckens, insbesondere im Inkjetverfahren ist ein so hergestelltes Papier herkömmlichen Papieren deutlich in Bezug auf die Trocknungsgeschwindigkeit überlegen. Zusätzlich wird die Formstabilität des Papiers verbessert, da das vom Magnesiumsulfat absorbierte Wasser nicht zur Quellung der Fasern beitragen kann und somit das Aufwölben des Papiers an den bedruckten Stellen unterbunden wird. Zum Vergleich bildet beispielsweise das häufig in Oberflächenbehandlungsmitteln eingesetzte Calciumchlorid bei den Temperaturen der Papierherstellung ein Dihydrat, bei Raumtemperatur aber ein Hexahydrat. Somit kann eine Masseinheit eingesetzten trockenen Calciumchlorides lediglich etwa 0,65 Masseinheiten Wasser absorbieren, so dass das im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eingesetzte Magnesiumsulfat um 38 % effektiver beim Absorbieren von Wasser als das üblicherweise eingesetzte Calciumchlorid ist. Wenn in diesem Zusammenhang von einem bereits getrockneten Basispapier ausgegangen wird, gelingt es durch Aufbringen einer Magnesiumsulfatlösung auf der Papieroberfläche somit, während eines Bedruckens des gemäß der Erfindung hergestellten Papiers, die in der Tinte enthaltene Flüssigkeit durch das Oberflächenbehandlungsmedium Magnesiumsulfat rasch und zuverlässig aufzusaugen, so dass insbesondere die Punktgröße eines mit Magnesiumsulfat behandelten Papiers deutlich geringer als jene eines mit Calciumchlorid behandelten Papiers ist, wodurch es bei einer derartigen Verfahrensführung in überraschender Weise gelingt, durch Einsatz von extrem wenigen und gezielt ausgewählten Inhaltsstoffen ein Papier herzustellen, welches in der Qualität wenigstens einem herkömmlichen Papier, welches neben der Oberflächenbehandlung üblicherweise auch Leimungsmittel, Pigmente sowie weitere Zusatzstoffe enthält, entspricht.

[0012] Beim Bedrucken mit wasserbasierten Pigmenttinten bzw. Pigmenttinte auf Wasserbasis kann sich das wasserlösliche Magnesiumsulfat teilweise in der Tinte lösen, wodurch die Pigmentdispersion destabilisiert wird und es zur Koagulation der Farbpigmente kommt. Das koagulierte Farbpigment bleibt an der Oberfläche des Papiers und dringt nicht mit der Flüssigkeit in das Innere desselben ein, weshalb das mit Magnesiumsulfat gemäß der Erfindung behandelte Papier beim Bedrucken mit wasserbasierenden Pigmenttinten eine höhere Farbdichte aufweist, als ein unbehandeltes Papier.

[0013] Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Ersatz des üblicherweise enthaltenen, hochkorrosivem Chlorids durch weniger korrosiv wirkendes Sulfat, so dass die Lebensdauer des Auftragsaggregates für die Oberflächenbehandlung verlängert wird sowie die Standzeiten der Verschleißteile im Auftragsaggregat, wie beispielsweise der Raketstäbe, erhöht werden. Ebenso wird bei der Wiederverwertung von Ausschussware der Eintrag korrosiven Chlorids in den Wasserkreislauf der Papiermaschine reduziert. Indem, wie dies einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht, das Papier als Nachbehandlungsschritt einem Kalandern oder Glätten unterworfen wird, gelingt es trotz des Fehlens von inneren Leimungsmitteln oder weiteren Zusatzstoffen, ein glattes Papier, welches keinerlei Verwerfungen aufweist, und welches in jedem modernen Drucker eingesetzt werden kann, zur Verfügung zu stellen. Es ist hierbei auch unerheblich, ob es sich um einen Tintenstrahldruck oder auch Laserdruck handelt.

[0014] Indem gemäß einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens das Papier bis zu einer Glätte zwischen 60 und 150 Bekk s. geglättet bzw. kalandert wird, wird das Ausfransen der Tinte entlang der Fasern vermindert und ist vergleichbar einem Papier, das mit einer Hydrophobierung durch ein inneres und/oder ein Oberflächenleimungsmittel behandelt wurde. Somit ist das erfindungsgemäße Papier für den Einsatz im Tintenstrahldruck bzw. auch im Laserdruck ohne Ausbildung von Verwerfungen gut und vorteilhaft geeignet.

[0015] Für eine besonders einfache Verfahrensführung wird das erfindungsgemäße Verfahren so geführt, dass die $MgSO_4$ Lösung als 0,5 bis 20 gew.-%ige, insbesondere 1 bis 5 gew.-%ige wässrige Lösung eingesetzt wird. Durch Zusatz von Magnesiumsulfat als 0,5 bis 20 gew.-%ige Lösung gelingt eine besonders homogene Verteilung des Fixiermittels in dem Oberflächenbehandlungsmedium und somit nachfolgend auf der Oberfläche des damit behandelten Papiers, so dass gleichbleibende Eigenschaften über die gesamte Oberfläche des mit dem Verfahren gemäß der Erfindung hergestellten Papiers sichergestellt werden können.

[0016] Indem das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt so geführt wird, dass das Basispapier mit $MgSO_4$ sowie einem Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Polymer beschichtet wird, gelingt es insbesondere, eine verbesserte Fixie-

rung von Farbstofftinten an der Oberfläche des Papiers zu erzielen, bei gleichzeitig schnellem Trocknen der auf der Oberfläche eines so hergestellten Papiers aufgetragenen, flüssigen Farbstoffzusammensetzung, so dass ein Verlaufen der Farben mit Sicherheit ausgeschlossen wird und gleichzeitig eine gute Anhaftung derselben an der Oberfläche erzielt wird.

5 **[0017]** Eine besonders gute Fixierung der Papieroberfläche wird dadurch erzielt, dass das Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Polymer in einer Menge von 1 bis 12 kg/t Papier in dem Oberflächenbehandlungsmedium eingesetzt wird. Bei einer derartigen Verfahrensführung gelingt es, gleichzeitig eine schnelle Trocknung der auf das so hergestellte Papier aufgetragene Tinte zu erzielen und ein Verlaufen derselben bei geringen eingesetzten Mengen des Oberflächenbehandlungsmediums während des Herstellungsverfahrens zu vermeiden.

10 **[0018]** Insbesondere günstige Eigenschaften eines gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Papiers können dadurch erzielt werden, dass als flüssiges Oberflächenbehandlungsmedium 1 bis 20 kg/t Papier, insbesondere 6 bis 10 kg/t Papier $MgSO_4$ und 1 bis 12 kg/t Papier, insbesondere 4 kg/t Papier Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Polymer eingesetzt wird.

15 **[0019]** Mit einer derartigen Abstimmung der Einsatzmengen von Magnesiumsulfat als Absorptionsmittel sowie als Fixiermittel bzw. Fällungsmittel für Pigmenttinten und dem speziellen Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Polymer als Fixiermittel für Farbstofftinten gelingt es in extrem wenigen Verfahrensschritten und gleichzeitig unter Einsatz weniger Zusatzstoffe, ein Papier herzustellen, welches vergleichbare Eigenschaften zu einem herkömmlichen Papier mit sowohl innerer als auch Oberflächenleimung besitzt, jedoch ökonomisch bedeutend günstiger hergestellt werden kann.

20 **[0020]** Indem, wie dies einer bevorzugten Weiterbildung des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung entspricht, das Verfahren so geführt wird, dass zusätzlich ein Bindemittel, wie eine native oder modifizierte Stärke, ein Polyvinylalkohol oder Mischungen davon eingesetzt wird, gelingt es, eine durchgehende Schicht auf der Oberfläche des Papiers auszubilden, welche sich durch eine extrem hohe Gleichmäßigkeit auszeichnet, so dass nicht nur die Farbstoffbindungseigenschaften sondern auch insbesondere die Gleichmäßigkeit der Bedruckbarkeit des Papiers durch eine derartige Verfahrensführung deutlich verbessert wird.

25 **[0021]** Um ein Papier mit besonders hoher Weiße zur Verfügung stellen zu können, wird das erfindungsgemäße Verfahren so geführt, dass ein disulphonierter, tetrasulphonierter, hexasulphonierter optischer Aufheller oder ein Distyrylbiphenyl Aufheller eingesetzt wird. Überraschenderweise wird die Effektivität eines di-, tetra- oder hexasulphonierten, optischen Aufhellers oder eines Distyrylbiphenyl-Aufhellers durch Verwendung von Magnesiumsulfat in bedeutend geringerem Maß herabgesetzt als durch beispielsweise Calciumchlorid, so dass mit einer derartigen Verfahrensführung eine bedeutend bessere Weiße des Papiers im Vergleich zu Papieren, welchen beispielsweise Salze anderer zweiwertiger Metallionen zugesetzt wurden, erzielt werden kann.

30 **[0022]** Dieser Effekt kann gemäß der vorliegenden Erfindung dadurch noch weiter verbessert werden, dass, wie dies einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht, der optische Aufheller sowohl in dem Basispapier als auch dem Oberflächenbehandlungsmedium eingesetzt wird.

35 **[0023]** Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung hat es sich überraschend gezeigt, dass bei einem nachfolgenden Bedrucken eines erfindungsgemäß hergestellten Papiers eine gleichmäßig hohe Farbdichte dadurch erzielt werden kann, dass im Oberflächenbehandlungsmedium zusätzlich ein Pigment gewählt aus der Gruppe gemahlenes, gefälltes oder modifiziertes $CaCO_3$ oder Mischungen davon eingesetzt wird. Die Oberflächenbehandlung mit einem Pigment alleine erhöht die Farbdichte im Inkjetdruck gegenüber einem unbehandelten Papier, die erfindungsgemäße
40 zusätzliche Verwendung von $MgSO_4$ führt zu einer darüber hinaus gehenden Verbesserung der Farbdichte, so dass der Einsatz dieser erfindungsgemäßen Kombination sowohl bei Papieren, welche ein Pigment enthalten, als auch Papieren, welche kein Pigment enthalten, zu überraschend vorteilhaften und unerwarteten Ergebnissen führt.

[0024] Das erfindungsgemäße Verfahren kann somit sowohl für die Herstellung von pigmentiertem als auch für die Herstellung von nicht pigmentiertem Papier mit gleichmäßigem Erfolg eingesetzt werden.

45 **[0025]** Für eine besonders gleichmäßige Verfahrensführung und insbesondere für gleichmäßige Ergebnisse des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Verfahren bevorzugt so geführt, dass dem Oberflächenbehandlungsmedium zusätzlich ein Viskositätsregler, wie ein Polyacrylat zugesetzt wird. Mit einer derartigen Verfahrensführung gelingt es, eine gleichmäßige, insbesondere gleichmäßig dicke Oberflächenbehandlungsschicht auf dem Papier zu erzielen.

50 **[0026]** Um beim Bedrucken mit wasserbasierenden Tinten unerwünschte Effekte, wie das Quellen des Bindemittels mit damit einhergehendem Festigkeitsverlust hintanzuhalten, wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt so geführt, dass dem Bindemittel, insbesondere der Stärke ein Quervernetzungsmittel, wie beispielsweise ein Zirkoniumsalz zugesetzt wird.

55 **[0027]** Zur Erhöhung der Glätte eines mit dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Papiers wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt so geführt, dass dem Oberflächenbehandlungsmedium ein Gleitmedium zugesetzt wird. Hierbei hat sich Calciumstearat als vorteilhaft erwiesen, welches sowohl eine erhöhte Glätte als auch eine gute Bedruckbarkeit des Papiers ergibt.

[0028] In einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung und um insbesondere eine gleichmäßig und gut bedruckbare Oberflächenschicht des insbesondere pigmentierten Papiers zu erzielen, wird das erfindungsgemäße Verfahren so

geführt, dass der Gesamtfeststoffgehalt des Oberflächenbehandlungsmediums zwischen 15 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-% gewählt wird. Indem der Gesamtfeststoffgehalt des Oberflächenbehandlungsmediums zwischen 15 bis 70 Gew.-%, insbesondere zwischen 30 und 50 Gew.-% gewählt wird, kann ein gleichmäßiger Strich des Basispapiers erzielt werden und zusätzlich die Dicke der Oberflächenschicht, welche durch Aufbringen des Oberflächenbehandlungsmediums auf das Basispapier erzielt werden kann, beliebig und insbesondere auf ein Minimalerfordernis eingestellt werden.

[0029] Mit einer derartigen Verfahrensführung gelingt es daher gemäß einer bevorzugten Weiterbildung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung, ein insbesondere pigmentiertes Papier zu erzielen, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Gewicht einer trockenen Oberflächenbeschichtung 1 bis 10 (g/m² Seite), insbesondere etwa 4 (g/m² Seite) aufweist, erzielt wird. Ein derartiges Gewicht einer trockenen Oberflächenbeschichtung entspricht dem Gewicht, welches herkömmlich auf Druckereipapieren aufgebracht wird und kann gemäß der vorliegenden Erfindung mit einer extrem einfachen Verfahrensführung, in welcher lediglich Magnesiumsulfat in dem Oberflächenbehandlungsmedium zwingend enthalten sein muss, erzielt werden.

[0030] Die vorliegende Erfindung bezieht sich insbesondere weiters auf ein gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestelltes Papier, welches vorzugsweise für den Tintenstrahldruck einsetzbar ist. Gemäß einer Weiterbildung ist ein derartiges Papier vorzugsweise im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass ein Kontaktwinkel von Wasser, insbesondere destilliertem Wasser mit dem Papier zwischen 15° und 70°, insbesondere zwischen 25° und 50° beträgt. Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass das mit dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte Papier über einen extrem weiten Bereich von Kontaktwinkeln von Wasser mit Papier einsetzbar ist und es trotz dieser großen Bandbreite von verwendbaren Kontaktwinkeln möglich ist, ein Auslaufen der Farbe bzw. ein Verbleichen der Farbe mit Sicherheit hintanzuhalten, was vor allem auf den überaus guten Trockeneffekt des eingesetzten MgSO₄ zurückzuführen ist.

[0031] Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, in welchen das mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellte Papier mit herkömmlichen Papieren verglichen wird.

Ausführungsbeispiel 1

[0032] Auf ein Testpapier sowie ein Vergleichspapier aus einem ungeleimten Rohpapier mit 100 g/m² Flächengewicht wurden mit einer Rakel wässrige Lösungen von poly-DADMAC (Polydiallyldimethylammoniumchlorid) sowie im Falle eines Testpapiers gemäß der Erfindung Magnesiumsulfat und im Falle eines Vergleichspapiers Calciumchlorid aufgetragen. Die Konzentrationen wurden dabei so gewählt, dass bei einem beidseitigen Nassauftrag von je 12 (g/m² Seite) der Gehalt an polyDADMAC 4,7 kg/t, an CaCl₂ bzw. MgSO₄ 3 bis 10 kg/t beschichtetem Papier betrüge. Tatsächlich wurde jedoch nur eine Seite mit 12 g/m² Nassauftrag der entsprechenden Lösung beschichtet und getrocknet. Anschließend wurde die beschichtete Seite mit einem HP Photosmart B9180 Drucker mit den Einstellungen "Standard / Normalpapier" unter Verwendung von Pigmenttinten bedruckt. Mit einem X-Rite DensiEye 700 Farbdensitometer wurden die Farbdichten von Volltonflächen von Cyan (C), Magenta (M), Gelb (Y) und Schwarz (K) sowie den binären Mischfarben Rot (100 M + 100 Y), Grün (100 C + 100 Y) und Blau (100 C + 100 M) gemessen. In Fig. 1 ist der Durchschnitt der 7 gemessenen Farbdichten gegen den Salzgehalt (berechnet auf beidseitigen Auftrag) aufgetragen.

[0033] Bei der in Fig. 1 dargestellten Auswertung dieses Druckversuchs ist eindeutig ersichtlich, dass die Farbdichte, welche mit dem ungeleimten Papier gemäß der Erfindung erzielt werden kann, überlegen oder zumindest gleich jener des herkömmlichen, ungeleimten Vergleichspapiers ist.

Ausführungsbeispiel 2

[0034] Auf einer Papiermaschine wurde ein ungeleimtes Papier mit 90 g/m² Flächengewicht aus einer Zellstoffsuspension, enthaltend als Füllstoff 15 Gew.-% präzipitiertes Calciumcarbonat (PCC) bezogen auf den Trockengehalt der Suspension, gebildet und in einer Filmpresse ein Oberflächenbehandlungsmedium, bestehend aus einer wässrigen Lösung von 2,0 Gew.-% Magnesiumsulfat und 1,0 Gew.-% poly-DADMAC, beidseitig so aufgebracht, dass der Gehalt an Magnesiumsulfat im fertigen Papier 7 kg/t betrug. Das Papier wurde auf eine Glätte von 105 Bekk s geglättet.

Referenzbeispiel 1

[0035] Auf einer Papiermaschine wurde ein geleimtes Papier mit 90 g/m² Flächengewicht aus einer Zellstoffsuspension enthaltend als Füllstoff 18 Gew.-% präzipitiertes Calciumcarbonat (PCC) bezogen auf den Trockengehalt der Suspension, gebildet. Als Leimungsmittel wurde Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) verwendet, und die Leimungsmenge wurde so eingestellt, dass der 60 s Cobb Wert des fertigen Papiers 30 g/m² betrug. In einer Filmpresse wurde ein Oberflächenflächenbehandlungsmedium, bestehend aus einer wässrigen Lösung von 10 Gew.-% enzymatisch abgebauter Maisstärke und 1,8 Gew.-% CaCl₂ so aufgebracht, dass der Gehalt an CaCl₂ in dem fertigen Papier 6 kg/t betrug.

EP 2 537 981 A1

Die Rauigkeit wurde auf einen für Naturpapiere üblichen Wert von 200 ml/min nach Bendtsen eingestellt.

[0036] Die Papiere aus Ausführungsbeispiel 2 und Referenzbeispiel 1 wurden mit verschiedenen Druckern bedruckt und die Farbdichten, wie oben angegeben gemessen. Zusätzlich wurde die Farbdichte des schwarzen Feldes auf der Rückseite des Papiers als Maß für das Durchschlagen der Tinte gemessen. Als Drucker wurden ein HP Photosmart B9180 mit den Standard Pigmenttinten und den Druckereinstellungen "Standard / Normalpapier", ein Canon MP610 mit Standard Farbstofftinten und den Druckereinstellungen "Hoch / Foto Glanzpapier", ein Epson Stylus S21 gefüllt mit Kodak Versamark Farbstofftinten der FV2000 Serie und den Druckereinstellungen "Entwurf / Epson glossy" und ein Epson Stylus SX218 gefüllt mit Océ Jetstream 1000 Farbstofftinten und den Druckereinstellungen "Foto, Epson Photo" verwendet. Die letzten beiden Drucker wurden mit Tinten von Hochgeschwindigkeitsproduktionsinkjetdruckmaschinen befüllt, um die Leistung des Papiers auf diesen Druckmaschinen zu simulieren.

[0037] Die Ergebnisse der Farbdichtemessungen sind in Tabelle 1 angeführt. Aus den Ergebnissen ist klar ersichtlich, dass die Farbdichte, welche mit dem ungeleimten Papier gemäß der Erfindung erzielt werden kann, überlegen oder zumindest gleich jener eines herkömmlichen, geleimten und mit CaCl₂ behandelten Papiers gemäß Referenzbeispiel 1 ist. Überraschenderweise wurde bei einem Drucker festgestellt, dass die Tinte punktuell vollständig durch das Papier des Referenzbeispiels 1 durchschlug, beim ungeleimten Papier gemäß Ausführungsbeispiel 2 auf Grund der guten Absorptionseigenschaften jedoch kein punktuell Durchschlagen festzustellen war.

Tabelle 1

Auswertung MgSO ₄ & Referenz									
HP Photosmart Pro B9180 mit Standard Pigmenttinten									
Einstellungen: standard, Normalpapier									
Muster	Dichte Cyan	Dichte Magenta	Dichte Gelb	Dichte Rot	Dichte Grün	Dichte Blau	Dichte Schwarz	Dichte Ø	Dichte Durchschlag Schwarz 100 %
Ausführungsbsp. 2	0,81	1,15	1,33	1,14	0,98	1,02	1,66	1,15	0,13
Referenzbeispiel 1	0,76	1,12	1,36	1,12	0,93	0,99	1,77	1,15	0,13
Canon Pixma MP 610 mit Standard Farbstofftinten Einstellungen: hoch, Foto Glanzpapier									
Muster	Dichte Cyan	Dichte Magenta	Dichte Gelb	Dichte Rot	Dichte Grün	Dichte Blau	Dichte Schwarz	Dichte Ø	Dichte Durchschlag Schwarz 100 %
Ausführungsbsp. 2	0,87	1,17	1,25	1,32	1,17	1,16	1,54	1,21	0,16
Referenzbeispiel 1	0,79	1,13	1,03	1,24	1,05	1,10	1,51	1,12	0,15
Epson Stylus S21 adaptiert mit Kodak Versamark Farbstofftinten (FV2000 Serien) Einstellungen: Entwurf, Epson glossy									
Muster	Dichte Cyan	Dichte Magenta	Dichte Gelb	Dichte Rot	Dichte Grün	Dichte Blau	Dichte Schwarz	Dichte Ø	Dichte Durchschlag Schwarz 100 %
Ausführungsbsp. 2	0,69	0,98	0,88	1,32	0,78	1,20	1,09	0,99	0,22

EP 2 537 981 A1

(fortgesetzt)

Muster	Dichte Cyan	Dichte Magenta	Dichte Gelb	Dichte Rot	Dichte Grün	Dichte Blau	Dichte Schwarz	Dichte Ø	Dichte Durchschlag Schwarz 100 %
Referenzbeispiel 1	0,46	0,52	0,70	0,76	0,64	1,03	0,90	0,71	0,21*
Epson SX218 adaptiert mit Océ Jetstream 1000 Farbstofftinten Einstellungen: Foto, Epson Photo									
Muster	Dichte Cyan	Dichte Magenta	Dichte Gelb	Dichte Rot	Dichte Grün	Dichte Blau	Dichte Schwarz	Dichte Ø	Dichte Durchschlag Schwarz 100 %
Ausführungsbsp. 2	1,13	0,98	1,22	1,19	1,20	1,39	1,11	1,17	0,19
Referenzbeispiel 1	0,89	0,87	1,11	1,16	0,98	1,12	1,04	1,02	0,18
* schlägt punktuell durch									

[0038] Mit einem PocketGoniometer PGX von Fibro System wurde der Kontaktwinkel auf den Papieren des Ausführungsbeispiels 2 sowie des Referenzbeispiels 1 gemessen. Das Gerät erlaubt auch die Berechnung des Tropfenvolumens, wodurch eine gute Indikation der Absorptionsgeschwindigkeit zu erhalten ist. Fig. 2 und 3 zeigen den zeitlichen Verlauf von Kontaktwinkel und Tropfenvolumen, nachdem ein 4 µl Tropfen destillierten Wassers auf das Papier aufgebracht wurde. Im Kontaktwinkel ist deutlich der Unterschied in der Hydrophobierung zwischen dem geleimten Referenzbeispiel und dem ungeleimten Ausführungsbeispiel zu sehen. Die Abnahme des Tropfenvolumens zeigt den deutlichen Vorteil in der Absorptionsgeschwindigkeit des Tropfens bei dem Papier gemäß Ausführungsbeispiel 2.

Patentansprüche

- Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Papier, insbesondere von mit Tintenstrahldruck bedruckbarem Papier, bei welchem auf ein Basispapier, enthaltend Cellulosefasern sowie gegebenenfalls Füllstoffe, einen optischen Aufheller, Retentionshilfsmittel oder Färbemittel bzw. Pigmente, eine wässrige Lösung enthaltend; wenigstens ein wasserlösliches Salz eines zweiwertigen Metalls sowie gegebenenfalls eine oder mehrere Substanzen gewählt aus einem Bindemittel, einem Pigment, einem Oberflächenleimungsmittel und/oder kationischen Polymer aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** aus einer Pulpe enthaltend als Hauptbestandteil Cellulose, zwischen 0 und 50 Gew.-%, insbesondere 10 und 30 Gew.-% CaCO_3 als Füllstoff sowie gegebenenfalls einen optischen Aufheller oder ein Retentionshilfsmittel, ein nicht geleimtes Basispapier gebildet wird und dass das Basispapier mit einem flüssigen Oberflächenbehandlungsmedium enthaltend zwischen 1 und 20 kg/t Papier MgSO_4 beschichtet wird und dass das Papier gegebenenfalls einem Nachbehandlungsschritt unterworfen wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Nachbehandlungsschritt das Papier einem Kalandern oder Glätten unterworfen wird.
- Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Papier bis zu einer Glätte zwischen 60 und 150 Bekk s. geglättet bzw. kalandert wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die MgSO_4 Lösung als 0,5 bis 20 gew.-%ige, insbesondere 1 bis 5 gew.-%ige wässrige Lösung eingesetzt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Basispapier mit MgSO_4 sowie einem Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Polymer beschichtet wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polydiallyldimethylammonium-

chlorid-Polymer in einer Menge von 1 bis 12 kg/t Papier in dem Oberflächenbehandlungsmedium eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** als flüssiges Oberflächenbehandlungsmedium 1 bis 20 kg/t Papier, insbesondere 6 bis 10 kg/t Papier MgSO_4 und 1 bis 12 kg/t Papier, insbesondere 4 kg/t Papier Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Polymer eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich ein Bindemittel, wie eine native oder modifizierte Stärke, ein Polyvinylalkohol oder Mischungen davon eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Bindemittel, insbesondere der Stärke ein Quervernetzungsmittel, wie ein Zirkoniumsalz zugesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein disulphonierter, tetrasulphonierter, hexasulphonierter optischer Aufheller oder ein Distyrylbiphenyl Aufheller eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der optische Aufheller sowohl in dem Basispapier als auch dem Oberflächenbehandlungsmedium eingesetzt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** zusätzlich ein Pigment gewählt aus der Gruppe gemahlenes, gefälltes oder modifiziertes CaCO_3 oder Mischungen davon eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gesamtfeststoffgehalt des Oberflächenbehandlungsmediums zwischen 15 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-% gewählt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gewicht einer trockenen Oberflächenbeschichtung 1 bis 10 (g/m^2 Seite), insbesondere etwa 4 (g/m^2 Seite) gewählt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** dem Oberflächenbehandlungsmedium zusätzlich ein Viskositätsregler, wie ein Polyacrylat zugesetzt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Gleitmittel, insbesondere Calciumstearat dem Oberflächenbehandlungsmedium zugesetzt wird.

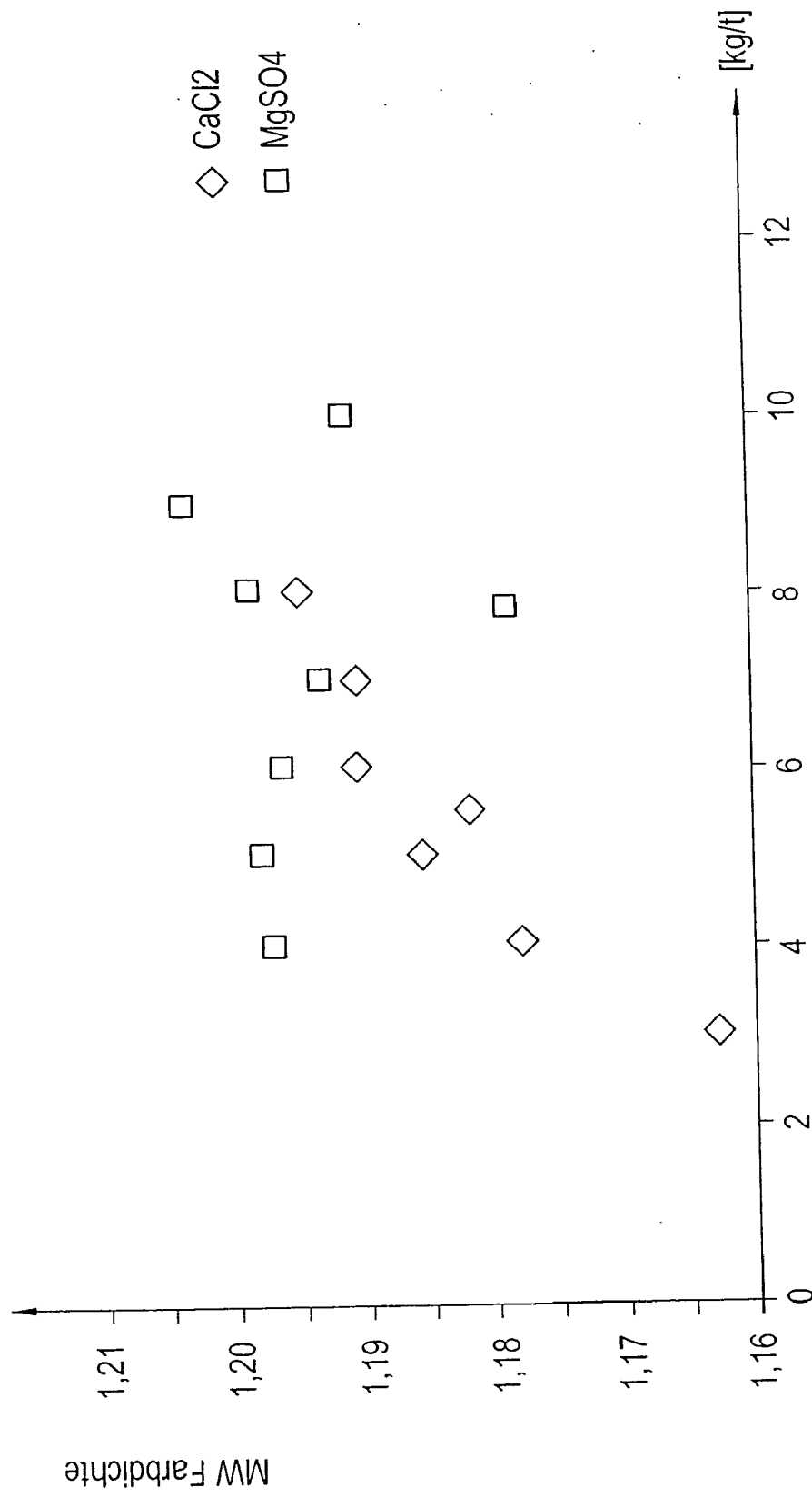


Fig. 1

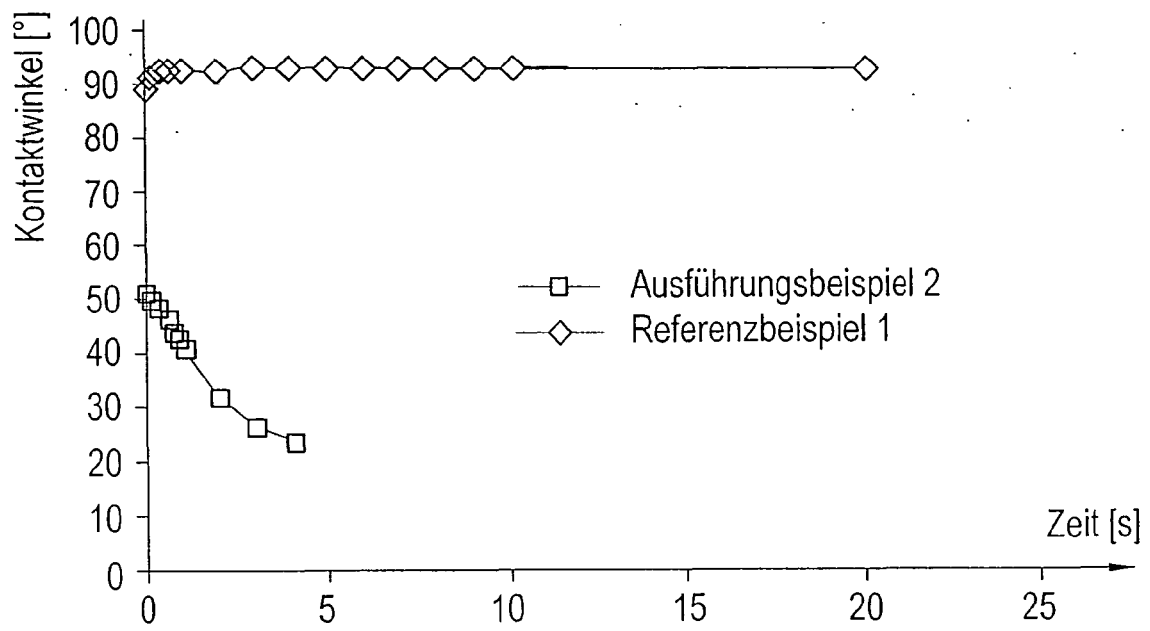


Fig. 2

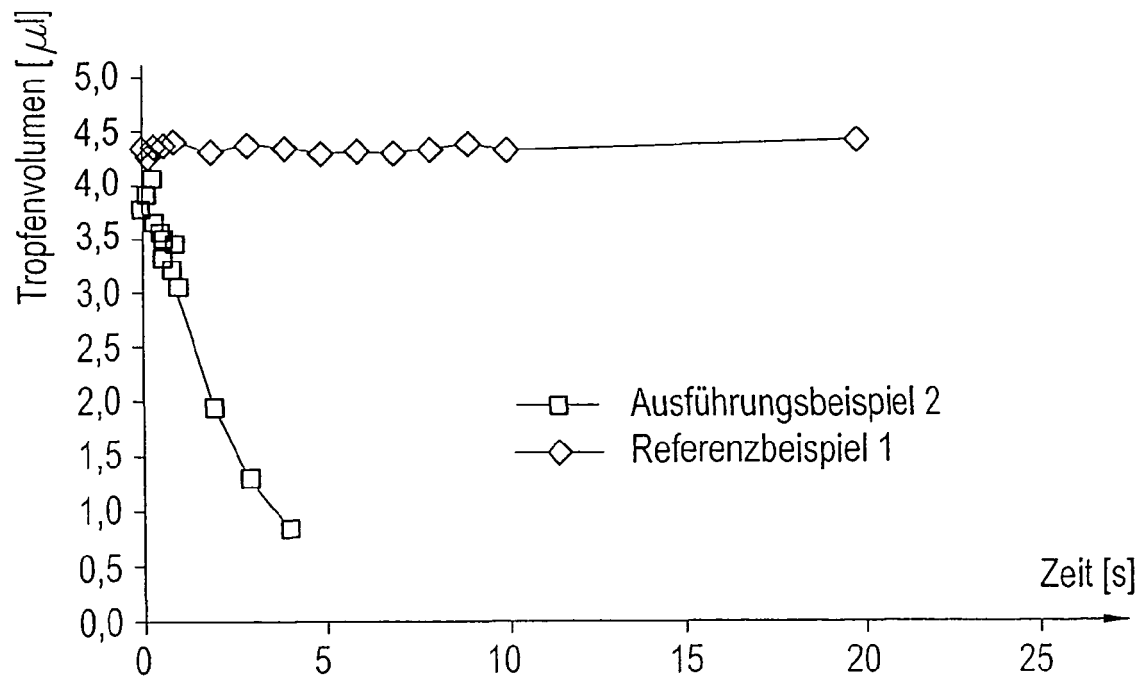


Fig. 3



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 12 00 4649

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2004/067287 A1 (CANON FINETECH INC [JP]; KAWANO KENICHI [JP]) 12. August 2004 (2004-08-12) * Seite 1, Zeile 5 - Zeile 16 * * Seite 19, Zeile 27 - Zeile 31 * * Seite 30, Zeile 223; Ansprüche 1-15; Beispiel 7 *	1-16	INV. D21H19/38 B41M5/52
X	WO 2011/019866 A1 (NEWPAGE CORP [US]; ROMANO CHARLES E JR [US]; SCHLIESMAN LEONARD J JR [US]) 17. Februar 2011 (2011-02-17) * Absätze [0001], [0006] - [0010], [0024] - [0027]; Ansprüche 1-32 *	1-16	
X	GB 2 147 003 A (RICOH KK) 1. Mai 1985 (1985-05-01) * das ganze Dokument *	1-16	
A	US 2010/129553 A1 (JACKSON ANDREW CLIVE [CH] ET AL) 27. Mai 2010 (2010-05-27) * das ganze Dokument *	1-16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
A	EP 1 566 281 A2 (OJI PAPER CO [JP]) 24. August 2005 (2005-08-24) * Absätze [0002], [0010], [0011]; Ansprüche 1-12 *	1-16	D21H B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 28. August 2012	Prüfer Chindia, Evangelia
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 : nichtschriftliche 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 12 00 4649

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

28-08-2012

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004067287 A1	12-08-2004	US 2005212885 A1	29-09-2005
		WO 2004067287 A1	12-08-2004
WO 2011019866 A1	17-02-2011	AU 2010282530 A1	29-03-2012
		CA 2769669 A1	17-02-2011
		CN 102497993 A	13-06-2012
		EP 2464524 A1	20-06-2012
		KR 20120062756 A	14-06-2012
		US 2011037818 A1	17-02-2011
		WO 2011019866 A1	17-02-2011
GB 2147003 A	01-05-1985	DE 3433528 A1	11-04-1985
		GB 2147003 A	01-05-1985
		JP 1925012 C	25-04-1995
		JP 4075140 B	30-11-1992
		JP 60067190 A	17-04-1985
		US 4740420 A	26-04-1988
US 2010129553 A1	27-05-2010	AR 073426 A1	03-11-2010
		AU 2009319368 A1	03-06-2010
		CA 2744839 A1	03-06-2010
		CN 102224294 A	19-10-2011
		EP 2370633 A1	05-10-2011
		JP 2012509796 A	26-04-2012
		KR 20110087340 A	02-08-2011
		TW 201035261 A	01-10-2010
		US 2010129553 A1	27-05-2010
		WO 2010060570 A1	03-06-2010
EP 1566281 A2	24-08-2005	CN 1660599 A	31-08-2005
		EP 1566281 A2	24-08-2005
		KR 20060042134 A	12-05-2006
		US 2005221024 A1	06-10-2005

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 0999937 B1 [0004]
- US 20090297738 A1 [0005]
- WO 9639304 A [0006]
- US 6350507 B1 [0007]
- US 20050107255 A1 [0008]
- EP 1775141 B1 [0009]