

(19)



(11)

EP 2 861 429 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
08.06.2016 Patentblatt 2016/23

(51) Int Cl.:
B41M 5/52 ^(2006.01) **D21H 19/34** ^(2006.01)
D21H 19/52 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13730200.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2013/062392

(22) Anmeldetag: **14.06.2013**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/186367 (19.12.2013 Gazette 2013/51)

(54) **EMPFANGSSCHICHT FÜR DIGITALE DRUCKVERFAHREN MIT NANOFIBRILLIERTER CELLULOSE**

RECEIVING LAYER FOR DIGITAL PRINTING METHODS HAVING NANOFIBRILLATED CELLULOSE

COUCHE DE RÉCEPTION POUR PROCÉDÉS D'IMPRESSION NUMÉRIQUES COMPRENANT DE LA CELLULOSE NANOFIBRILLÉE

(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

- **GERICKE, Ralf**
83607 Holzkirchen (DE)
- **FEHLKER, Andreas**
49082 Osnabrück (DE)

(30) Priorität: **15.06.2012 DE 102012011774**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patent- & Rechtsanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB
Bleichstraße 14
40211 Düsseldorf (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.04.2015 Patentblatt 2015/17

(73) Patentinhaber: **Schoeller Technocell GmbH & Co. KG**
49086 Osnabrück (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 806 299 WO-A1-2011/001706
WO-A1-2012/043103

(72) Erfinder:

- **SCHMIDT, Wolfgang**
49124 Georgsmarienhütte (DE)
- **PAPIER, Gerd**
51515 Kürten (DE)
- **SCHLENSTEDT, Michael**
01127 Dresden (DE)

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 2 861 429 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

TECHNISCHES FELD DER ERFINDUNG

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für digitale Druckverfahren mit einem Träger und einer auf dem Träger angeordneten Farbempfangsschicht. Die Arbeit, die zu der Erfindung geführt hat, wurde von dem Siebten Rahmenprogramm der Europäischen Union [FP7/2007-2013]) unter der Fördervereinbarung n° 22802 gefördert.

TECHNISCHER HINTERGRUND DER ERFINDUNG

10 **[0002]** Zu den digitalen Druckverfahren gehören unter anderen das Ink-Jet-Druckverfahren. Dieses Druckverfahren wird auch zum qualitativ hochwertigen Ausdruck von Fotos eingesetzt. Damit eine Bildqualität wie bei der Silbersalz fotografie erreicht wird, werden an die Aufzeichnungsmaterialien für das Ink-Jet-Druckverfahren hohe Anforderungen gestellt. Die aufgetragenen Tinten müssen schnell trocknen, wozu ein hohes Absorptionsvermögen für die Tintenflüs-
 15 sigkeit benötigt wird. Die Tintenfarbstoffe sollen von der Farbempfangsschicht fixiert werden, dass heißt, sie sollen so festgehalten werden, dass sie auch unter Feuchtigkeitseinfluss nicht mehr wandern oder sich aus der Farbempfangs- schicht lösen können. Eine hohe Farbdichte ist erwünscht. Das Papier muss eine hohe Lichtresistenz aufweisen, d.h. eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Verfärbung unter Lichteinwirkung. Ferner soll die Dimensionsstabilität des Bildträgers hoch sein und das Material gute Durchlaufeigenschaften im Drucker aufweisen. Schließlich ist eine glatte
 20 und gegebenenfalls glänzende Oberfläche erwünscht.

[0003] Ein weiteres Qualitätsmerkmal ist, dass eine Rissbildung in der Bildschicht möglichst vermieden wird. Die Rissbildung hängt stark vom Trocknungsverlauf nach dem Auftragen der Empfangsschicht, nach dem Druck mit Tin-
 25 tenflüssigkeit oder einem Wiederbefeuchten der Farbempfangsschicht auf den Träger ab. Ferner scheint eine Steigerung der Schichtdicke mit einer verstärkten Rissbildung zu korrelieren. Eine große Schichtdicke der Farbempfangsschicht, insbesondere über 20 µm, ist aber erwünscht zur vollständigen Absorption der Tintenflüssigkeit beim Ink-Jet-Druck.

[0004] Zur Verringerung der Rissbildung beschreibt die US 6 372 329 B1 ein Ink-Jet-Aufzeichnungsmaterial für die
 30 Bebilderung mit Farbstoffen und pigmentierten Tinten, bei dem auf ein Substrat eine erste und eine zweite Tintenemp- fangsschicht aufgebracht sind und in dem die zweite Tintenempfangsschicht ein Gemisch aus einem mit Maleinsäure oder Itaconsäure modifizierten Polyvinylalkohol und einem Weichmacher enthält. Die zweite Schicht ist auf der ersten Schicht aufgebracht. Als Weichmacher werden Phosphate, substituierte Phthalsäureanhydride, Glycerole und Glycole
 genannt. Der pH-Wert der zweiten Beschichtungszusammensetzung soll vorzugsweise nicht größer als 4,0 sein.

[0005] Die US 2002/0064633 A1 beschreibt ein Empfangsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren für wässrige, ölige
 35 und feste Tinten. Die Empfangsschicht enthält ein Polymer und ein Vernetzungsmittel. Das Polymer umfasst ein quartäres Ammonium im Molekül. Darüber hinaus ist ein bestimmtes Verhältnis organischer Anteil zu anorganischer Anteil in diesem Polymer erforderlich.

[0006] Die WO 2011/001706 A1 beschreibt eine Empfangsschicht für das Ink-Jet-Druckverfahren. Die Empfangs-
 40 schicht soll direkt auf dem Papier als Träger der Empfangsschicht angeordnet sein und Cellulose-Nanofasern enthalten. Die Carboxylgruppen der Cellulose-Nanofasern sollen eine Bindung zur Cellulose des Papiers ausbilden und so die Haftung der Empfangsschicht auf der Papieroberfläche verbessern. Die WO 2012/043103 A1 beschreibt eine Beschich- tungszusammensetzung für Papier, die nanofibrillierte Cellulose enthält und die Sauerstoffbarriere-Eigenschaften des Papiers und dessen Glanz erhöhen soll. Auch diese Beschichtungslösung soll direkt auf dem Papier aufgebracht werden. Die EP 0 806 299 A2 beschreibt ein Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren, das zwischen Papier als
 45 Träger und der Empfangsschicht noch eine Polyolefinschicht enthalten kann, um eine Haptik wie bei einer Silbersalz- Fotopapier bereitzustellen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Aufzeichnungsmaterial für digitale Bebilderungsver-
 50 fahren, insbesondere für das Ink-Jet-Druckverfahren, bereitzustellen, das neben den üblichen Anforderungen wie hohe Farbdichte, Dimensionsstabilität und fotoähnliche Haptik eine besondere Festigkeit gegenüber Rissbildung in der Emp- fangsschicht aufweist.

[0008] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Aufzeichnungsmaterial für digitale Druckverfahren mit einem Träger und
 mindestens einer Farbempfangsschicht mit einem Bindemittel, wobei die Farbempfangsschicht eine nanofibrillierte Cel-
 55 lulose (NFC) enthält und mindestens eine Seite des Trägers mit einer Polyolefinschicht versehen ist und die Polyole- finschicht auf der Bildseite zwischen Träger und Farbempfangsschicht angeordnet ist.

[0009] Nanofibrillierte Cellulosen im Sinne der Erfindung umfassen Cellulosen mit den Bezeichnungen mikrofibrillierte
 Cellulose (MFC), nanokristalline Cellulose und bakterielle Nanocellulose (BNC). Die Fasern solcher nanofibrillierter
 Cellulosen weisen einen Durchmesser im Nanometerbereich (nm) auf. Die Länge der Fasern kann bis zu einige Mikro-

meter (μm) betragen.

[0010] Insbesondere ermöglicht der erfindungsgemäße Einsatz nanofibrillierter Cellulosen in der Farbbempfangsschicht die Erhöhung der Beschichtungsgeschwindigkeit bei gleicher Schichtdicke der Druckempfangsschicht im Vergleich zu herkömmlichen Zusammensetzungen von Empfangsschichten für digitale Druckverfahren.

[0011] Überraschend wurde ferner festgestellt, dass die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien noch weiter verbesserte Eigenschaften bei der sogenannten Schneidstaubuntersuchung und eine verbesserte Wasserfestigkeit des Drucks zeigen.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0012] Die erfindungsgemäß eingesetzten nanofibrillierten Cellulosen können erhalten werden durch bekannte Holzaufschlußverfahren, beispielsweise mit einer Mischung aus Natriumhydroxid und Natriumsulfid (Kraftzellstoff) oder mit Salzen der schwefeligen Säure (Sulfitzellstoff), anschließende Delaminierung des Zellstoffs durch chemische Behandlung wie das Einführen geladener Gruppen in die Zellstofffasern und eine darauf folgende homogenisierende Behandlung des Zellstoffs.

[0013] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der nach Holzaufschluss erhaltene Zellstoff oxidativ durch Behandlung mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) zersetzt und anschließend mechanisch homogenisiert werden. Diese oxidative Behandlung erleichtert die Defibrillierung des Cellulose enthalten Materials bei der anschließenden mechanischen Homogenisierung. Durch die mechanische Homogenisierung wird letztendlich die nanofibrillierte Cellulose erhalten.

[0014] Die Defibrillierung (Delaminierung, Homogenisierung) kann durch unterschiedliche Verfahren erfolgen. Beschrieben wurden für diesen Zweck sogenannte Mikrofluidizer, Hochleistungsmahlwerke, Kombinationen von Schlagen, Reiben und Homogenisieren, Hochscher-Refiner und Kryozerkleinerer. Auch durch Delaminierung mit Kugelmøhlen und Ultraschallbehandlung können Nanocellulosen erzeugt werden.

[0015] Diese Verfahren sind beispielsweise in Angew. Chem. 2011, 123, 5550-5580, in Biomacromolecules, Vol. 7, No. 6, 2006 1687-1691, in Adv. Eng. Mater. 2005, 7, 1156-1160 und in BioResources 2006, 1, 176-188 mit weiteren Literaturverweisen beschrieben. Nanofibrillierte Cellulosen sind im Handel erhältlich.

[0016] Der Faserdurchmesser der erfindungsgemäß eingesetzten Fasern kann 3 bis 100 nm, insbesondere 5 bis 60 nm oder 10 bis 30 nm betragen. Die Faserlänge der erfindungsgemäß eingesetzten Fasern kann 100 nm oder 200 nm bis 800 nm, 1 μm oder einige μm betragen. Die Faserlänge kann in Abhängigkeit vom eingesetzten Zellstoff und dem eingesetzten Herstellungsverfahren variieren.

[0017] Vorzugsweise wird die nanofibrillierte Cellulose in der Beschichtungsmasse für die Empfangsschicht in einer Konzentration von 0,01 bis 1 %, besonders bevorzugt von 0,02 bis 0,5 % und in am meisten bevorzugter Weise von 0,04 bis 0,08 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Beschichtungsmasse eingesetzt.

[0018] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die nanofibrillierte Cellulose frisch eingesetzt. Frisch bedeutet innerhalb eines Zeitraums von zwei Wochen nach der Herstellung der nanofibrillierten Cellulose.

[0019] Die Empfangsschicht enthält Vorzugsweise ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares Bindemittel. Geeignete Bindemittel sind beispielsweise Polyvinylalkohol, vollständig oder teilweise verseift, kationisch modifizierter Polyvinylalkohol, Silyl-Gruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Acetalgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Carboxymethylcellulose, Polyethylenglykol, Styrol/Butadien-Latex, Acrylatcopolymere wie Styrol/Acrylat-Latex, Vinylacetathomo- und copolymere und Ethylvinylacetat-Copolymere. Besonders bevorzugt sind volloder teilweise verseifte Polyvinylalkohole. Die Menge des Bindemittels kann 60 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 10 Gew.-%, insbesondere jedoch 35 bis 8 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht, betragen.

[0020] Die erfindungsgemäße Empfangsschicht (Bildaufzeichnungsschicht) kann ferner eines oder mehrere Pigmente und mindestens ein Bindemittel enthalten. Da bei der Anwendung von Trägermaterialien mit einer Kunstharzschicht die Kunstharzschicht eine Barrierewirkung für die Tinte hat und das Rohpapier die Tintenflüssigkeit nicht aufnehmen kann, muss die darauf angebrachte Aufzeichnungsschicht/en eine hohe Aufnahmekapazität aufweisen, die beispielsweise durch den Einsatz hochabsorbierender anorganischer Teilchen erreicht werden kann. Solche mikroporösen Schichten liefern eine hohe Tintenaufnahmekapazität.

[0021] Geeignete Pigmente sind beispielsweise Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxidhydroxid, Aluminiumoxid-Hydrat, Siliciumdioxide, Magnesiumhydroxid, Kaolin, Titandioxid, Zinkoxid, Zinkhydroxid, Calciumsilikat, Magnesiumsilikat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat und Bariumsulfat. Die Menge des Pigments in der Empfangsschicht kann 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht, betragen.

[0022] Die Teilchengrößenverteilung des Pigments der Empfangsschicht kann vorzugsweise weniger als 1000 nm, insbesondere jedoch 50 bis 150 nm betragen. Die mittlere Teilchengröße der primären Teilchen beträgt vorzugsweise weniger als 100 nm, insbesondere weniger als 50 nm. Solche Teilchengrößen des Pigments eignen sich für glänzende Oberflächen. Soll das Bild matt sein, können Pigmente mit einer Teilchengröße von 1 μm bis 10 μm in der Empfangs-

schicht eingesetzt werden

Die Empfangsschicht kann übliche Additive und Hilfsmittel enthalten wie Vernetzungsmittel, ionische und/oder nichtionische oberflächenaktive Substanzen, farbstofffixierende Mittel wie Polyammoniumverbindungen, UV-Absorber, Antioxidationsmittel und andere Lichtstabilität- und Gasresistenz verbessernde Mittel sowie andere Hilfsmittel.

[0023] Das Auftragsgewicht der Tintenaufnahmeschicht kann 5 bis 60 g/m², vorzugsweise 10 bis 50 g/m², besonders bevorzugt 20 bis 40 g/m², betragen.

[0024] Die Empfangsschicht kann einschichtig oder mehrschichtig sein. In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung kann die Empfangsschicht aus einer tintenabsorbierenden unteren Schicht und einer farbstofffixierenden oberen Schicht aufgebaut sein.

[0025] Erfindungsgemäß geeignete Pigmente der tintenabsorbierenden unteren Schicht sind dann beispielsweise Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxidhydroxid, Aluminiumoxidhydrat, Siliciumdioxid, Kieselsäure, Bariumsulfat und Titandioxid. In der unteren Schicht ist ein Pigment auf der Basis von Aluminiumoxid und/oder Aluminiumoxidhydroxid besonders bevorzugt. Ein solches Pigment kann kationisch modifiziert sein. Die Konzentration des Pigments in der tintenabsorbierenden Schicht beträgt 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise etwa 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht.

[0026] Die Korngrößenverteilung des Pigments der tintenabsorbierenden Schicht kann vorzugsweise im Bereich von 70 bis 1000 nm vorzugsweise 80 bis 200 nm, besonders bevorzugt von 90 bis 150 nm liegen. Die mittlere Teilchengröße des Pigments der tintenabsorbierenden Schicht kann 50 bis 350 nm, vorzugsweise 80 bis 120 nm, betragen.

[0027] Erfindungsgemäß geeignete Pigmente der farbstofffixierenden Schicht sind beispielsweise Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid-Hydrat, Siliciumdioxid, Bariumsulfat und Titandioxid. Die Konzentration des Pigments in der farbstofffixierenden Schicht kann 70 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 80 bis 90 Gew.-%, betragen.

[0028] Die Korngrößenverteilung des Pigments der farbstofffixierenden Schicht kann vorzugsweise im Bereich von 50 bis 200 nm, vorzugsweise 70 bis 120 nm, liegen. Die mittlere Teilchengröße des Pigments der farbstofffixierenden Schicht kann vorzugsweise 70 bis 120 nm, insbesondere um 100 nm betragen. Für matte Oberflächen können die Pigmente eine Teilchengröße von 1 µm bis 10 µm aufweisen.

[0029] Die tintenabsorbierende und die farbstofffixierende Schicht enthalten ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares polymeres Bindemittel. Geeignete Bindemittel sind beispielsweise Polyvinylalkohol, vollständig oder teilweise verseift, kationisch modifizierter Polyvinylalkohol, Silylgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Acetalgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Acetatgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Carboxymethylcellulose, Polyethylenglykol, Styrol/Butadien-Latex und Styrol/Acrylat-Latex. Die Menge des Bindemittels in der farbstofffixierenden und der tintenabsorbierenden Schicht beträgt jeweils 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht.

[0030] Beide Schichten können übliche Additive und Hilfsmittel enthalten wie Tenside, Vernetzungsmittel und farbstofffixierende Mittel.

[0031] Die Auftragsgewichte der tintenabsorbierenden und der farbstofffixierenden Schicht können jeweils 10 bis 60 g/m², vorzugsweise 15 bis 30 g/m² betragen.

[0032] Die Empfangsschicht kann auf den Träger aufgebracht werden beispielsweise durch ein Rakelverfahren, Blade-Verfahren, Filmpresse, Luftbürste, das sogenannte Slot die-Verfahren oder ein Curtain-Coatingverfahren.

[0033] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung können auf Empfangsschicht weitere Schichten wie Schutzschichten oder den Glanz verbessernde Schichten aufgetragen werden. Das Auftragsgewicht ist vorzugsweise kleiner als 1 g/m².

[0034] Als Träger des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials kann ein Rohpapier, ein kunstharzbeschichtetes Papier oder ein Kunststofffilm verwendet werden, wobei erfindungsgemäß mindestens eine Seite des Trägers mit einer Polyolefinschicht versehen ist wie in Anspruch 1 definiert. Für die Zwecke der Erfindung versteht man unter dem Begriff Rohpapier ein unbeschichtetes oder oberflächengeleimtes Papier. Ein Rohpapier kann neben Zellstofffasern, Leimungsmittel wie Alkylkettendimere, Fettsäuren und/oder Fettsäuresalze, epoxydierte Fettsäureamide, Alkenyl- oder Alkylbernsteinsäureanhydrid, Stärke, Baumharze, Nassfestmittel wie Polyamin-Polyamid-Epichlorhydrin, Trockenfestmittel wie anionische, kationische oder amphotere Polyamide, optische Aufheller, Pigmente, Farbstoffe, Entschäumer und weitere in der Papierindustrie bekannte Hilfsmittel enthalten kann. Das Rohpapier kann oberflächengeleimt sein. Hierzu geeignete Leimmittel sind beispielsweise Polyvinylalkohol oder oxydierte Stärke. Das Rohpapier kann auf einer Fourdrinier- oder einer Yankee-Papiermaschine (Zylinder-Papiermaschine) hergestellt werden. Das Flächengewicht des Rohpapiers kann 50 bis 250 g/m², insbesondere 80 bis 180 g/m², betragen. Das Rohpapier kann in unverdichteter oder verdichteter Form (geglättet) eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind Rohpapiere mit einer Dichte von 0,8 bis 1,05 g/cm³, insbesondere 0,95 bis 1,02 g/cm³.

[0035] Für die Papierherstellung können alle für diesen Zweck üblichen Zellstoffe verwendet werden. Der Zellstoff für die Papierherstellung ist vorzugsweise ein Eukalyptus-Zellstoff mit einem Faserstoffanteil kleiner 200 µm nach Mahlung von 10 bis 35 Gew.-% und einer mittleren Faserlänge von 0,5 bis 0,75 mm. Es hat sich gezeigt, dass die Verwendung eines Zellstoffs mit einem limitierten Anteil von Fasern kleiner 200 µm den beim Einsatz von Füllstoff auftretenden

Steifigkeitsverlust verringert. Es können auch Laubholz Zellstoffe (NBHK - Northern Bleached Hardwood Kraft Pulp) und Nadelholz Zellstoffe verwendet werden.

[0036] Als Füllstoffe für die Blattherstellung können beispielsweise Kaoline, Calciumcarbonat in seiner natürlichen Form wie Kalkstein, Marmor oder Dolomitstein, gefälltes Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Titandioxid, Talkum, Silica, Aluminiumoxid und deren Gemische im Rohpapier eingesetzt werden. Besonders geeignet ist Calciumcarbonat mit einer Korngrößenverteilung, bei der mindestens 60 % der Teilchen kleiner sind als 2 μm und höchstens 40 % kleiner sind als 1 μm . In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung wird Calcit mit einer Korngrößenverteilung eingesetzt, bei der etwa 25 % der Teilchen eine Teilchengrößen von weniger als 1 μm und etwa 85 % der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als 2 μm aufweisen. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann ein Calciumcarbonat mit einer Korngrößenverteilung eingesetzt werden, bei der mindestens 70 %, vorzugsweise mindestens 80 %, der Teilchen kleiner sind als 2 μm und höchstens 70 % der Teilchen kleiner sind als 1 μm .

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der Träger ein polyolefinbeschichtetes Papier sein. Ein polyolefinbeschichtetes Papier enthält eine mindestens auf einer Seite des Rohpapiers angeordnete Polyolefinschicht. Die Polyolefinschicht kann vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer enthalten. Insbesondere geeignet hierfür sind Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Ethylen/ α -Olefin-Copolymere (LLDPE), Polypropylen, Polyisobutylen, Polymethylpenten und deren Gemische.

[0038] Die Polyolefinschicht kann Weißpigmente wie Titandioxid und Calciumcarbonat sowie weitere Hilfsstoffe wie optische Aufheller, Farbstoffe und Dispergierhilfsmittel enthalten. Das Auftragsgewicht der Polyolefinschicht auf der Vorderseite kann 5 bis 50 g/m^2 betragen, insbesondere 10 bis 30 g/m^2 oder gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform 10 bis 20 g/m^2 . Die Polyolefinschicht kann einschichtig extrudiert oder mehrschichtig coextrudiert werden. Die Extrusionsbeschichtung kann mit Maschinengeschwindigkeiten bis 600 m/min erfolgen.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Rückseite des Rohpapiers mit einem klaren, d.h. pigmentfreien Kunstharz, insbesondere Polyethylen, beschichtet werden. Das Auftragsgewicht der Kunstharzschicht auf der Rückseite kann 5 bis 50 g/m^2 betragen, insbesondere 10 bis 40 g/m^2 oder gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform 10 bis 20 g/m^2 . Die Kunstharzschicht auf der Rückseite des Rohpapiers kann aber auch pigmentiert sein.

[0040] Die Rückseite des Schichtträgers kann auch weitere Funktionsschichten wie Antistatik- oder Anticurl-Schichten aufweisen.

[0041] Zwischen Rohpapier und Kunstharzschicht kann eine ein hydrophiles Bindemittel enthaltende Schicht angeordnet sein. Besonders geeignet sind hierzu filmbildende Stärken. Hydrophile Bindemittel sind beispielsweise hydroxypropylierte Stärke und/oder thermisch modifizierte Stärken. Diese Schicht kann vorzugsweise weitere Polymere enthalten wie Polyamidcopolymere und/oder Polyvinylamin-Copolymere.

[0042] Das Rohpapier kann aber auch einen Leimpressenauftrag mit einem Bindemittel aufweisen, wobei die Auftragsmenge 0,3 bis 5 g/m^2 beträgt. Geeignete Bindemittel sind übliche Oberflächenleimungsmittel und Polyacrylate. Dieser Auftrag kann Pigmente enthalten. Zusätzlich oder anstelle des Leimpressenauftrags kann eine Schicht mit Pigment aufgetragen sein.

[0043] Die das hydrophile Bindemittel enthaltende Schicht kann direkt auf der Vorderseite des Rohpapiers oder auf der Rückseite des Rohpapiers angeordnet sein. Sie kann als Einzelschicht oder mehrschichtig auf das Rohpapier aufgetragen werden. Die Beschichtungsmasse kann mit allen in der Papierherstellung üblichen Auftragsaggregaten inline oder offline aufgebracht werden, wobei die Menge so gewählt wird, dass nach dem Trocknen das Auftragsgewicht pro Schicht höchstens 20 g/m^2 , insbesondere 8 bis 17 g/m^2 , oder gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform 2 bis 6 g/m^2 beträgt.

[0044] Die Schicht kann vorzugsweise ein Pigment enthalten. Das Pigment kann aus einer Gruppe der Metalloxide, Silikate, Carbonate, Sulfide und Sulfate ausgewählt werden. Besonders gut geeignet sind Pigmente wie Kaoline, Talkum, Calciumcarbonat und/oder Bariumsulfat. Besonders bevorzugt ist ein Pigment mit einer engen Korngrößenverteilung, bei der mindestens 70 % der Pigmentpartikeln eine Größe von kleiner als 1 μm aufweisen. Um den erfindungsgemäßen Effekt zu erreichen, soll der Anteil des Pigments mit der engen Korngrößenverteilung an der gesamten Pigmentmenge mindestens 5 Gew.-% betragen, insbesondere 10 bis 90 Gew.-%. Besonders gute Ergebnisse sind mit einem Anteil von 30 bis 80 Gew.-% des Gesamtpigments zu erreichen.

[0045] Unter einem Pigment mit einer engen Korngrößenverteilung werden erfindungsgemäß auch Pigmente mit einer Korngrößenverteilung verstanden, bei der mindestens 70 Gew.-% der Pigmentpartikel eine Größe von kleiner als 1 μm aufweist und bei 40 bis 80 Gew.-% dieser Pigmentpartikeln die Differenz zwischen dem Pigment mit der größten Korngröße (Durchmesser) und dem Pigment der kleinsten Korngröße kleiner als etwa 0,4 μm ist. Als besonders vorteilhaft erwies sich ein Calciumcarbonat mit einem $d_{50\%}$ -Wert von etwa 0,7 μm .

[0046] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wurde eine Pigmentmischung eingesetzt, die aus dem oben genannten Calciumcarbonat und Kaolin besteht. Das Mengenverhältnis Calciumcarbonat/Kaolin beträgt vorzugsweise 30:70 bis 70:30. Es wurde überraschenderweise festgestellt, dass trotz hohen Anteils des zur Vergilbung neigenden Kaolins nur eine unwesentliche negative Auswirkung auf den Weißgrad des beschichteten Materials zu beobachten war.

[0047] Das Mengenverhältnis Bindemittel/Pigment in der Schicht kann 0,1 bis 2,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,5, insbesondere jedoch 0,9 bis 1,3 betragen.

[0048] Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse kann 15 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Beschichtungsmasse, betragen.

[0049] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann als Träger ein Kunststofffilm verwendet werden. Als Träger geeignete Kunststofffilme sind beispielsweise solche aus Polyolefin/en, Polycarbonaten, Acrylharz/en, Polyvinylchlorid und Polyethylenterephthalat. Eine Seite des Trägers ist mit einer Polyolefinschicht versehen wie im Anspruch 1 definiert.

[0050] Die Farbempfangsschicht kann eine elektrisch leitfähige Komponente enthält. Geeignete elektrisch leitfähige Komponenten sind beispielsweise ein elektrisch leitfähige Polymere oder feinteilige elektrisch leitfähige Pigmente. Die Menge der elektrisch leitfähigen Komponente in der Farbempfangsschicht kann 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 4,0 Gew.-%, bezogen auf die Masse der getrockneten Schicht, betragen.

[0051] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

BEISPIELE

Beispiel 1

Herstellung der nanofibrillierten Cellulose

[0052] Ausgehend von einem Sulfitzellstoff der Firma Domsjö Fabriker AB, Schweden, erfolgte die Herstellung der nanofibrillierte Cellulose über die sogenannte TEMPO-Oxidation und anschließende mechanische Homogenisierung. Ein Tank mit einen Fassungsvermögen von 500 L wurde mit den folgenden Stoffen befüllt:

50	kg	Zellstoffsuspension (Feststoffgehalt 3,5 %)
10	g	TEMPO (2,2,6, 6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl)
1,65	kg	NaBr
21	L	NaOCl (150 g/l).

[0053] Der Zellstoff wurde zunächst in Wasser 15 Minuten lang desintegriert. Es wurden TEMPO und Natriumbromid aus einer vorgefertigten Mischung zugesetzt und anschließend das Natriumhypochlorid zugesetzt und das Gemisch zwei Stunden lang in dem Tank bei einem pH-Wert um 10 belassen. Der pH-Wert wurde mit 1 M NaOH eingestellt. Die Reaktion wurde durch Zusatz von Ethanol, das mit dem verbleibenden Natriumhypobromit reagiert, gestoppt. Nach der Reaktion wurde der funktionalisierte Zellstoff vier Mal gewaschen und zentrifugiert.

[0054] Unter diesen Bedingungen wurden drei Masterbatche hergestellt. Der Carboxylgruppengehalt im Masterbatch 1 betrug 1,19 mmol/g, im Masterbatch 2 0,92 mmol/g und im Masterbatch 3 1,12 mmol/g.

[0055] Nach der Herstellung der chemisch modifizierten Fasern wurden die TEMPO-Fasern zur Herstellung von nanofibrillierter Cellulose eingesetzt. Dabei wurde das zu homogenisierende Gut bei einer Konsistenz des Guts von 4% in einem GEA Ariete Homogenisierer in zwei Durchgängen bei 150 MPa (1500 bar) behandelt.

Beispiel 2

Herstellung eines Trägers

[0056] Zur Herstellung des Rohpapiers wurde ein Eukalyptus-Zellstoff eingesetzt. Zur Mahlung wurde der Zellstoff als etwa 5 %ige wässrige Suspension (Dickstoff) mit Hilfe eines Refiners auf einen Mahlgrad von 36 °SR gemahlen. Die mittlere Faserlänge betrug 0,64 mm. Die Konzentration der Zellstofffasern im Dünnstoff betrug 1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der Zellstoffsuspension. Dem Dünnstoff wurden Zusatzstoffe zugesetzt wie ein neutrales Leimungsmittel Alkylketendimer (AKD) in einer Menge von 0,48 Gew.-%, Nassfestmittel Polyamin-Polyamid-Epichlorhydrinharz (Kymene®) in einer Menge von 0,36 Gew.-% und ein natürliches CaCO₃ in einer Menge von 10 Gew.-%. Die Mengenangaben beziehen sich auf die Zellstoffmasse.

[0057] Der Dünnstoff, dessen pH-Wert auf etwa 7,5 eingestellt wurde, wurde vom Stoffauflauf auf das Sieb der Papiermaschine gebracht, worauf die Blattbildung unter Entwässerung der Bahn in der Siebpartie der Papiermaschine erfolgte. In der Pressenpartie erfolgte die weitere Entwässerung der Papierbahn auf einen Wassergehalt von 60 Gew.-%, bezogen auf das Bahngewicht. Die weitere Trocknung erfolgte in der Trockenpartie der Papiermaschine mit beheizten Trockenzylindern. Es entstand ein Rohpapier mit einem Flächengewicht von 160 g/m² und einer Feuchte von etwa 7%.

[0058] Das Rohpapier wird auf beiden Seiten mit einer Streichmasse aus einem Styrolacrylat-Binder, Stärke und einer

Pigmentmischung aus Calciumcarbonat und Kaolin mit einem Auftragsgewicht von je 15 g/m² auf beiden Seiten gestrichen, getrocknet und anschließend mit einem Kalanderglättet.

Beispiel 3

Beschichtung des Rohpapiers mit einem Polyolefin

[0059] Die Rückseite des Rohpapiers wurde mit einem pigmentfreien Polyolefingemisch aus 40 Gew.-% eines Polyethylens niedriger Dichte (LDPE, $d=0,923 \text{ g/cm}^3$) und 60 Gew.-% eines Polyethylens hoher Dichte (HDPE, $d=0,964 \text{ g/cm}^3$) in einem Laminator bei einer Extrusionsgeschwindigkeit von 250 m/min beschichtet. Die Dicke der Schicht betrug 17 μm .

[0060] Die Vorderseite des Rohpapiers wurde mit einem Polyolefingemisch aus 71 Gew.-% eines Polyethylens niedriger Dichte (LDPE, $0,923 \text{ g/cm}^3$), 16 Gew.-% eines TiO_2 -Masterbatches (50 Gew.-% LDPE und 50 Gew.-% TiO_2) und 13 Gew.-% weiterer Zusatzstoffe wie optische Aufheller, Calciumstearat und Blaupigment mit einem Auftragsgewicht von etwa 17 g/m² im Laminator bei einer Geschwindigkeit von etwa 250 m/min beschichtet. Die Dicke der vorderseitigen Polyolefinschicht betrug 17 μm . Anschließend wurde auf die vorderseitige Polyolefinschicht eine Empfangsschicht für das Ink-Jet-Druckverfahren aufgetragen.

Beispiel 4

Herstellung einer Streichmasse für die Farbempfangsschicht

[0061] Zum Vergleich des Rissbildungsverhaltens (Cracking) der verschiedenen Streichmassen ist ein einheitlicher Feststoffgehalt der Streichmassen notwendig. Des Weiteren muss die Nanocellulose für eine gute Verarbeitbarkeit verdünnt werden. Daher wurden beide Cellulosen vor der Streichmassenherstellung auf einen einheitlichen Feststoffgehalt von 2% verdünnt.

[0062] Zur Vorprüfung der Streichmassen wurden die Verdünnungen von nanofibrillierter Cellulose in die für den Pilotcoaterversuch geplanten Rezepturen unter Standardbedingungen für auf Aluminiumoxid basierte Streichfarbenrezepturen eingesetzt.

[0063] Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht der verwendeten Rezepturen sowie der Prüfwerte nach Herstellung im Labor.

Rohstoff / Prüfung	Standard		NFC-TE
Pigment	100		100
Härter	0,35		0,35
PVA Mowiol® 4088	11		11
Nanocellulose	0		0,06
Netzmittel	0,03		0,03
Frisch:			
Feststoffgehalt (%)	27,69		27, 61
Viskosität (mPas)	164		164
pH-Wert	4,48		4,48
Oberflächenspannung	37		37
Nach 3 h:			
Viskosität (mPas)	202		165
pH-Wert	4,48		4,49
Oberflächenspannung	32		34,5
Nach 20 h:			
Viskosität (mPas)	238		190
pH-Wert	4,55		4,56

(fortgesetzt)

Nach 20 h:			
Oberflächenspannung	32		34
NFC steht für nanofibrillierte Cellulose. TE steht für die Behandlung nach dem TEMPO-Verfahren.			

Prüfung der Streichmasse

[0064] Bei der Prüfung der Beschichtung mit den erfindungsgemäßen Streichmassen in einem Pilotcoaterversuch sollte das Potential zur Geschwindigkeitssteigerung bei Verwendung von nanofibrillierter Cellulose ermittelt werden. Qualitätskriterium hierbei war das Crackingniveau. Die Prozesseinstellungen wurden daher so gewählt, dass auch bei der Standardrezeptur bereits ein gewisses Maß an Cracking auftritt, um im Anschluss die Rezepturen mit nanofibrillierter Cellulose besser gegen den Standard vergleichen zu können. Anschließend wurde das Strichgewicht der Rezepturen mit nanofibrillierter Cellulose bei konstantem Trocknungsprofil schrittweise erhöht und das Crackingniveau jeweils im Vergleich zum Standard geprüft. Über die mögliche Strichgewichtserhöhung kann das Potential zur Geschwindigkeitssteigerung bei konstantem Trocknungsprofil abgeschätzt werden.

[0065] Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht der Prüfwerte nach Herstellung im Pilotmaßstab.

Rohstoff / Prüfung	Standard		NFC-TE
Pigment	100		100
Härter	0,35		0,35
PVA	11		11
Nanocellulose	0		0,06
Netzmittel	0, 03		0,03
Frisch:			
Feststoffgehalt (%)	27,39		27,30
Viskosität (mPas)	174		164
pH-Wert	4,66		4,7
Oberflächenspannung	40		39

[0066] Die Rezepturen mit nanofibrillierter Cellulose zeigten beim Versuchslauf während des Auftrags auf die Träger mittels Curtain-Coating keine Auffälligkeiten. Es gab keine Unterschiede zwischen den einzelnen Rezepturen hinsichtlich Curtainstabilität oder Laufverhalten beim Gießprozess.

[0067] Zur Auswertung wurden die Muster mit der nanofibrillierten Cellulose als bestmögliche Variante herangezogen. Das Crackingniveau wurde auf zwei Arten bestimmt:

- Durch Auszählen der Cracks in insgesamt 3 Kreisen mit einer Fläche von 1 cm² bei zweifacher Vergrößerung,
- Visuell auf dem Leuchttisch (Schräglucht/Neonröhre) durch Notenvergabe nach dem Schulnotenprinzip.

[0068] Insbesondere bei steigendem Crackingniveau wird die Auszählmethode sehr unsicher, da teilweise nicht die Anzahl der Risse sondern die Größe massiv zunimmt und somit auch eine geringere Anzahl an Rissen ein vollständig mit Rissen durchzogenes Muster erzeugen können. Aus diesem Grund wurde die visuelle Beurteilung der Musterqualität mit in die Auswertung einbezogen.

[0069] Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt. Es ist ein deutlicher Unterschied zwischen dem Standard und den Mustern mit nanofibrillierter Cellulose zu erkennen. Die Rezeptur mit Nanocellulose zeigt ein deutlich verbessertes Crackingniveau gegenüber der Rezeptur ohne nanofibrillierte Cellulose (vergleiche VT1.1 und 2.1). Mit zunehmendem Auftragsgewicht erhöht sich wie erwartet das Crackingniveau. Das Niveau des Vergleichs wird zwischen +2 und +4 g/m² erreicht.

[0070] Das entspricht einem Potential zur Geschwindigkeitssteigerung von 5 bis 10%. Die folgende Tabelle zeigt die Ergebnisse.

Versuch	Mix	cwt [g/m ²]	Geschw. Potential	Microcracking					Bemerkung
				Kreis 1	2	3	Summe	Note	
VT1.1	Standard	40	+0%	56	49	40	145	4	Vergleich; Standard
VT2.1	Mit NFC- TE/	40	+0%	27	21	26	74	2	
VT2.2		42	+5%	31	42	42	115	3-	
VT2.3		44	+10%	31	37	42	110	5	Große Risse, Zählmethode
VT2.4		46	+15%	33	41	48	122	6	Große Risse, Zählmethode
VT2.5		48	+20%	vollflächig gecrackt				6	
VT2.6		50	+25%					6	
VT2.7		52	+30%					6	

[0071] Anschließend wurde die Papiereigenschaft Schneidstaub bestimmt.

[0072] Schneidstaub - Die Muster mit Nanocellulose zeigen hinsichtlich der Bildung von Schneidstaub eine Verbesserung gegenüber dem Standard. Insgesamt befinden sich aber alle Muster auf einem sehr geringen und guten Niveau, wie die folgende Tabelle zeigt.

	Glasleer [g]	Glas + Schneid-staub-	Ergebnis [g]	Schneidstaub [mg]
PiCo VT 0.5	5,859	5,864	0,005	5
PiCo VT	5,581	5,583	0,002	2
PiCo VT	5,638	5,639	0,001	1

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren mit einem Träger und mindestens einer auf dem Träger angeordneten Farbempfangsschicht mit einem Bindemittel, wobei die Farbempfangsschicht eine nanofibrillierte Cellulose enthält, mindestens eine Seite des Trägers mit einer Polyolefinschicht versehen ist und die Polyolefinschicht auf der Bildseite zwischen Träger und Farbempfangsschicht angeordnet ist.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der nanofibrillierten Cellulose in der Farbempfangsschicht 0,02 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Schicht, beträgt.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Farbempfangsschicht einen wasserlöslichen und/oder wasserdispergierbaren Binder enthält.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Farbempfangsschicht einen Polyvinylalkohol, enthält.
5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Farbempfangsschicht ein feinteiliges anorganisches Pigment enthält.

Claims

1. Recording material for the ink-jet printing process with a carrier and at least one colour-receiving layer with a binder arranged on the carrier, wherein the colour-receiving layer contains a nanofibrillated cellulose, at least one side of the carrier is provided with a polyolefin layer and the polyolefin layer is arranged on the front side between the carrier and the colour-receiving layer.
2. Recording material according to claim 1, **characterized in that** the proportion of the nanofibrillated cellulose in the colour-receiving layer is 0.02 to 0.1 wt.%, related to the dry weight of the layer.
3. Recording material according to claim 1 or 2, **characterized in that** the colour-receiving layer contains a water-soluble and/or water-dispersible binder.
4. Recording material according to claim 1 or 2, **characterized in that** the colour-receiving layer contains a polyvinyl alcohol.
5. Recording material according to one of claims 1 to 3, **characterized in that** the colour-receiving layer contains a fine inorganic pigment.

Revendications

1. Matériau de réception d'impression pour procédé d'impression au jet d'encre, qui comprend un support et au moins une couche réceptrice de couleurs avec un liant, ladite couche réceptrice de couleurs contenant de la cellulose nanofibrillée, sachant qu'au moins une face du support est pourvue d'une couche de polyoléfine et que ladite couche de polyoléfine est disposée sur le côté image, entre le support et la couche réceptrice de couleurs.
2. Matériau de réception d'impression selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la part de cellulose nanofibrillée contenue dans la couche réceptrice de couleurs est de 0,02 à 0,1 % en poids par rapport au poids à l'état sec de ladite couche.
3. Matériau de réception d'impression selon revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la couche réceptrice de couleurs contient un liant soluble à l'eau et / ou se dispersant dans l'eau.
4. Matériau de réception d'impression selon revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la couche réceptrice de couleurs contient un alcool polyvinylique.
5. Matériau de réception d'impression selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** la couche réceptrice de couleurs contient un pigment anorganique, à particules fines.

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

- US 6372329 B1 [0004]
- US 20020064633 A1 [0005]
- WO 2011001706 A1 [0006]
- WO 2012043103 A1 [0006]
- EP 0806299 A2 [0006]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *Angew. Chem.*, 2011, vol. 123, 5550-5580 [0015]
- *Biomacromolecules*, 2006, vol. 7 (6), 1687-1691 [0015]
- *Adv. Eng. Mater.*, 2005, vol. 7, 1156-1160 [0015]
- *BioResources*, 2006, vol. 1, 176-188 [0015]