

(19)



(11)

EP 3 028 866 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
08.06.2016 Patentblatt 2016/23

(51) Int Cl.:
B41M 5/42 (2006.01) **B41M 5/44** (2006.01)
B41M 5/52 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **14196562.4**

(22) Anmeldetag: **05.12.2014**

(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

(71) Anmelder: **Schoeller Technocell GmbH & Co. KG
49086 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder: **Kozlowski, Dr. Christoph
49076 Osnabrück (DE)**

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

(54) **Aufzeichnungsmaterial für thermische Druckverfahren**

(57) Ein Aufzeichnungsmaterial für thermische Druckverfahren mit einem Träger und einer für den thermischen Farbstofftransfer ausgerüsteten farbstoffaufnehmenden Schicht, wobei zwischen dem Träger und der farbstoffaufnehmenden Schicht eine Barrierschicht angeordnet ist und die Barrierschicht Gelatine und ein

in Wasser dispergierbares polymeres Bindemittel enthält, worin Gelatine und das in Wasser dispergierbare polymere Bindemittel miteinander vernetzt sind, eignet sich zur Herstellung von fotoähnlichen Bildern mit sehr gutem Farbstoffmigrationsverhalten und ohne Mottle-Effekt.

EP 3 028 866 A1

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET DER ERFINDUNG

- 5 **[0001]** Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial zur Herstellung von Bildern in Fotoqualität mit thermischen Druckverfahren, insbesondere mit einem Farbstoffübertragungsverfahren.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

- 10 **[0002]** Das Verfahren der thermischen Farbstoffübertragung (TT) dient der Wiedergabe eines digital erzeugten Bilds in Form eines Druckbilds, dessen Bildqualität dem Niveau der Silbersalz fotografie angepasst ist. Das digitale Bild wird hinsichtlich der Grundfarben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz punktuell aufbereitet und in entsprechende elektrische Signale umgewandelt, die dann in Wärme mittels des Thermokopfs eines Druckers umgesetzt werden. Durch die Wärmeeinwirkung sublimiert der Farbstoff aus der Donorschicht eines im Kontakt mit dem zu bedruckenden Aufzeichnungsmaterial stehenden Farbbands (Farbblatts) und diffundiert in die Empfangsschicht des Aufzeichnungsmaterials.

- 15 **[0003]** Um Bilder von Fotoqualität zu erreichen, benötigt ein Aufzeichnungsmaterial gute Oberflächeneigenschaften, geringe Wärmeleitfähigkeit, gute Hitzebeständigkeit, eine sogenannte Kompressibilität (Weichheit), die wichtig zur Gewährleistung eines guten Kontakts zwischen dem Thermokopf des Druckers und dem Aufzeichnungsmaterial ist, und eine gute Dimensionsstabilität. Darüber hinaus muss das Aufzeichnungsmaterial nach dem Bedrucken eine gute Lagerbeständigkeit aufweisen, um die Migration der Farbstoffe über die Zeit in und durch den Träger und damit die Verschlechterung der Bildqualität zu verhindern.

- 20 **[0004]** Aufzeichnungsmaterialien für den Thermotransferdruck sind vielfach beschrieben worden. Sie umfassen im Wesentlichen einen Träger, eine Farbstoffempfangsschicht und gegebenenfalls weitere Funktionsschichten. Durch entsprechende Auswahl der Komponenten des Aufzeichnungsmaterials können die an das Material gestellten Anforderungen optimiert werden.

- 25 **[0005]** Als Träger können unbeschichtete oder beschichtete Papiere eingesetzt werden, wobei kunstharzbeschichtete, insbesondere mit Polyolefin beschichtete Papiere oder mit einer mehrschichtigen Kunststoffolie versehene Papiere als besonders geeignet gelten. Diese Träger sind beispielsweise beschrieben in EP 0 671 281 A1, EP 0 681 922 A1 oder EP 0 812 699 A1.

- 30 **[0006]** Die Farbstoffempfangsschicht enthält ein Harz, das eine Affinität zum Farbstoff aus dem Donormaterial aufweist. Hierfür können beispielsweise Kunststoffe mit Esterverbindungen (wie Polyesterharze, Polyacrylsäureesterharze, Polycarbonatharze, Polyvinylacetatharze, Styrolacrylatharze), Kunststoffe mit Amidverbindungen (wie Polyamidharze), Polyvinylchlorid sowie Mischungen der erwähnten Harze verwendet werden. Es können aber auch Copolymere eingesetzt werden, die als Hauptbestandteil mindestens einen Vertreter der oben genannten Polymere enthalten, z.B. Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer.

- 35 **[0007]** Als weitere Funktionsschichten können beispielsweise sogenannte Anticurl-Schichten eingesetzt werden, um der Wölbung des Aufzeichnungsmaterials nach einem Durchgang durch den Thermodrucker entgegenzuwirken. Dafür gut geeignet sind beispielsweise Kunststofffolien, die auf der Rückseite des Aufzeichnungsmaterials aufkaschiert werden.

- 40 **[0008]** Das Problem der Kompressibilität kann durch das Aufbringen einer die Funktion einer Polsterschicht erfüllenden Zwischenschicht, wie in JP 02-274592 oder JP 03-268998 beschrieben, gelöst werden. Alternativ dazu kann die in JP 04-21488 beschriebene, hohle Mikrokugeln enthaltende Zwischenschicht ein Lösungsweg sein. Diese Zwischenschicht hat zusätzlich eine isolierende Wirkung und trägt zur Verringerung der Wärmeleitfähigkeit bei.

- 45 **[0009]** In der WO 98/10939 A1 ist ein Aufzeichnungsmaterial für thermische Bildaufzeichnung beschrieben, welches eine gute Temperaturbeständigkeit und geringe Wärmeleitfähigkeit sowie eine gute Kompressibilität aufweist. Diese Aufgabe ist mit Hilfe einer Schicht gelöst, die aus einer mit ethylenisch ungesättigten Monomeren derivatisierten Gelatine, insbesondere einer (meth)acrylierten Gelatine, besteht. Nachteilig an diesem Aufzeichnungsmaterial ist das hohe Auftragsgewicht dieser Schicht. Denn um die erforderliche geringe Wärmeleitfähigkeit zu erreichen, sind Schichtdicken von 20 bis 100 μm notwendig. Das Problem der Farbstoffmigration in die Tiefe des Aufzeichnungsmaterials ist aber damit noch nicht gelöst. Eine Verringerung der Farbstoffmigration kann daher durch das Aushärten der Schicht in einem
- 50 zusätzlichen Arbeitsgang mit Hilfe eines Glättzylinders erzielt werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

- 55 **[0010]** Es ist daher Aufgabe der Erfindung, ein Aufzeichnungsmaterial bereitzustellen, das ein hinsichtlich der Farbstoffmigration verbessertes Verhalten unter Beibehaltung der übrigen, an ein Aufzeichnungsmaterial im thermischen Druckverfahren gestellten Erfordernisse aufweist.

- [0011]** Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Aufzeichnungsmaterial für thermische Druckverfahren mit einem Träger und einer für den thermischen Farbstofftransfer ausgerüsteten farbstoffaufnehmenden Schicht, wobei zwischen dem

Träger und der farbstoffaufnehmenden Schicht eine Barrierschicht angeordnet ist und die Barrierschicht Gelatine und ein in Wasser dispergierbares polymeres Bindemittel enthält, worin Gelatine und das in Wasser dispergierbare polymere Bindemittel miteinander vernetzt sind.

5 BEVORZUGTE AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

[0012] Die Gelatine in der Barrierschicht ist vorzugsweise eine nicht chemisch modifizierte oder nicht derivatisierte Gelatine. Vorzugsweise kann eine Gelatine mit einem isoelektrischen Punkt von 8 bis 9, besonders bevorzugt 8 bis 8,5 in der Barrierschicht eingesetzt werden.

10 **[0013]** Das in Wasser dispergierbare polymere Bindemittel in der Barrierschicht ist vorzugsweise ein wasserdispergierbares Polyester/Polyurethan-Copolymer.

[0014] Zur Verringerung der Migration von hydrophoben Farbstoffen aus der farbstoffaufnehmenden Schicht ist eine hydrophile Barriere erforderlich. Eine solche Barriere kann ein hydrophiler Binderstrich sein kann. Nachteilig an solchen hydrophilen Binderstrichen ist jedoch, dass beim Thermodruck in Klimata mit hoher Luftfeuchtigkeit ein sogenannter Mottle-Effekt, d.h. eine Wolkigkeit im Druckbild, auftritt. Überraschend hat sich herausgestellt, dass eine gute Barriere-
15 wirkung erzielt wird, wenn die Barrierschicht ein Bindemittelgemisch aus Gelatine und Polyester/PolyurethanCopolymer enthält. Überraschend ist ferner, dass durch dieses Bindemittelgemisch nach Vernetzung der zuvor erwähnte Mottle-Effekt vermieden wird. Eine Barrierschicht, enthaltend Gelatine und Polyester/Polyurethan-Copolymer, erlaubt folglich nicht nur das Drucken von Bildern mit geringem bzw. von Mottle freien Strukturen, sondern auch ein gutes bis sehr
20 gutes Migrationsverhalten des Aufzeichnungsmaterials.

[0015] Vorzugsweise kann das Massenverhältnis von Gelatine zu dem wasserdispergierbaren polymeren Bindemittel in der Barrierschicht 80:20 bis 40:60, besonders bevorzugt 60:40 bis 50:50, betragen.

[0016] Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterpolyurethane sind aliphatische Polyesterpolyurethane. Sie können auf einen aliphatischen Isocyanat mit einem E-Modul 100% gemäß DIN 53504 von 10 bis 14 MPa, vorzugsweise 12
25 bis 13 MPa basieren. Sie können beispielsweise einen Schmelzbereich von 190 bis 230 °C, vorzugsweise 200 bis 220 °C, auf der Koflerbank aufweisen. Geeignete Polyesterpolyurethane können in anionischer Form als Dispersion eingesetzt werden. Der Feststoffanteil der Dispersion kann 20 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 28 bis 40 Gew.-%, betragen. Filme aus dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyesterpolyurethan können eine Microhärte gemäß DIN 53504 von etwa 95° Shore A aufweisen. Die Zugfestigkeit Original solcher Filme nach DIN 53504 kann etwa 40 MPa und die
30 Bruchdehnung Original nach DIN 53504 kann etwa 400% betragen. Solche Polyesterpolyurethane sind im Handel unter der Bezeichnung NeoRez® in verschiedenen Typen erhältlich.

[0017] Die erfindungsgemäß erzielte vorteilhafte Wirkung hinsichtlich des Migrationsverhaltens des Farbstoffs wird durch eine Vernetzung beider Bindertypen mit Hilfe eines Vernetzungsmittels erzielt. Grundsätzlich können hierzu Vernetzungsmittel verwendet werden, die eine Vernetzung eines Proteins mit einem Polyesterpolyurethan-Copolymer ermöglichen.
35

[0018] Geeignete Vernetzungsmittel sind beispielsweise Imin-Gruppen oder Isocyanat-Gruppen enthaltende Verbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Vernetzung beider Bindemittel mit einer Kombination von mindestens zwei Vernetzungsmitteln erzielt werden. Das erste Vernetzungsmittel kann eine Imin-Gruppen enthaltende Verbindung sein und das zweite Vernetzungsmittel vorzugsweise eine Verbindung mit Isocyanat-Gruppen.
40 In diesem Fall kann das Massenverhältnis des Imin-Gruppen enthaltenden Vernetzungsmittels zu dem Isocyanat-Gruppen enthaltenden Vernetzungsmittel beispielsweise 6:1 bis 1:1 betragen.

[0019] Die Menge des Imin-Gruppen enthaltenden Vernetzungsmittels 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der Bindemittel, betragen.

[0020] Die Menge des Isocyanat-Gruppen enthaltenden Vernetzungsmittels in der Barrierschicht kann 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Bindemittel, betragen. Die Gesamtmenge des erfindungsgemäß eingesetzten Vernetzungsmittels kann bis zu 40 Gew.-% betragen, bezogen auf die Gesamtmasse der Bindemittel.
45

[0021] Das Imin-Gruppen enthaltendes Vernetzungsmittel ist vorzugsweise ein Polyaziridin. Bei dem Isocyanat-Gruppen enthaltenden Vernetzungsmittel handelt es sich insbesondere um ein blockiertes Isocyanat. Die Blockierung des Isocyanats kann durch ein Oxim erfolgen, das unter Temperatureinwirkung abgespalten wird. Durch die Vernetzung
50 wird die Gelatine wasserunlöslich, und es erfolgt auch eine Vernetzung von Gelatine mit dem in Wasser dispergierbaren Bindemittel.

[0022] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann die erfindungsgemäße Barrierschicht ein Pigment enthalten. Besonders bevorzugt sind feinteilige Pigmente, die die Opazität der Schicht erhöhen. Hierzu besonders gut geeignet ist Titandioxid. Die Pigmentmenge kann vorzugsweise bis 30 Gew.-% betragen, insbesondere jedoch 5 bis 25
55 Gew.-%, bezogen auf die Masse der getrockneten Schicht.

[0023] Die erfindungsgemäße Barrierschicht kann gegebenenfalls auch weitere Hilfsmittel enthalten, beispielsweise anionische oder nichtionische oberflächenaktive Mittel, Farbstoffe, Aufheller, Gleitmittel, Antiblocking-Mittel und andere übliche Additive. Die Menge der Hilfsmittel kann 0,01 bis 5,0 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 3,5 Gew.-%, bezogen auf

die Masse der getrockneten Schicht, betragen.

[0024] Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsmasse zur Bildung der Barrierschicht werden im ersten Schritt die in Wasser gelösten oder dispergierten Bindemittel miteinander vermischt. Der pH-Wert kann auf 7 bis 7,5 eingestellt werden. Die Pigmentdispersion wird zugegeben und vermischt. Im zweiten Schritt erfolgt die Zugabe des Vernetzungsmittels. Nach einem darauffolgenden Mischvorgang wird die auf diese Weise erzeugte Beschichtungsmasse auf das Trägermaterial aufgetragen.

[0025] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung werden der oben beschriebenen Dispersion zwei Vernetzungsmittel zugegeben, wobei die Zugabe des zweiten Vernetzungsmittels gleichzeitig mit der Zugabe des ersten Vernetzungsmittels oder in einem zeitlichen Abstand dazu erfolgen kann.

[0026] Die Beschichtungsmasse zur Bildung der erfindungsgemäßen Barrierschicht 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 höchstens 3 g/m², insbesondere 0,5 bis 2,5 g/m² oder gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform 1 bis 2 g/m² beträgt.

[0027] Der erfindungsgemäß eingesetzte Träger kann ein unbeschichtetes oder ein gestrichenes Rohpapier enthalten oder aus einem solchen bestehen.

[0028] Für die Zwecke der Erfindung versteht man unter dem Begriff Rohpapier ein in der Masse geleimtes unbeschichtetes Papier und/oder ein oberflächengeleimtes Papier. Ein Rohpapier kann neben Zellstofffasern, Leimungsmittel wie Alkylketendimeren, Fettsäuren und/oder Fettsäuresalze, epoxydierte Fettsäureamide, Alkenyl- oder Alkylbernsteinsäureanhydrid, Nassfestmittel wie Polyamin-Polyamid-Epichlorhydrin, Trockenfestmittel wie anionische, kationische oder amphotere Polyamide oder kationische Stärken, optische Aufheller, Füllstoffe, 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 1,2 g/cm³, insbesondere 0,90 bis 1,1 g/cm³. Als Zellstofffasern können beispielsweise gebleichter Hartholz-Kraftzellstoff (LBKP), gebleichter Nadelholz-Kraftzellstoff (NBKP), gebleichter Laubholzsulfitzellstoff (LBSP) oder gebleichter Nadelholzsulfitzellstoff (NBSP) eingesetzt werden. Es können auch aus Papierabfällen gewonnene Zellstofffasern verwendet werden. Die genannten Zellstofffasern können auch gemischt eingesetzt werden und Anteile anderer Fasern, zum Beispiel von Kunstharzfasern, zugemischt werden. Bevorzugt jedoch werden Zellstofffasern aus 100% Laubholzsulfitzellstoff eingesetzt. Die mittlere Faserlänge des ungemahlenen Zellstoffs beträgt vorzugsweise 0,5 bis 0,85 mm (Kajaani-Messung).

[0029] Als Füllstoff können beispielsweise Kaoline, Calciumcarbonat in seinen natürlichen Formen wie Kalkstein, Marmor oder Dolomitstein, gefälltes Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Titandioxid, Talkum, Silica, Aluminiumoxid und deren Gemische im Rohpapier eingesetzt werden.

[0030] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann auf dem Rohpapier eine pigmenthaltige Schicht angeordnet sein. Das Pigment kann ein Metalloxid, Silikat, Carbonat, Sulfid oder Sulfat sein. Besonders gut geeignet sind Pigmente wie Kaoline, Talkum, Calciumcarbonat und/oder Bariumsulfat. Als besonders vorteilhaft erwies sich ein Calciumcarbonat mit einem d50%-Wert in der Teilchengröße von etwa 0,7 µm.

[0031] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann das Rohpapier oder das gestrichene Rohpapier beidseitig mit Kunstharzschichten versehen sein. Die Kunstharzschichten (vorderseitige und/oder rückseitige Kunstharzschicht) können vorzugsweise ein thermoplastisches Polymer enthalten. Insbesondere geeignet hierfür sind Polyolefine, beispielsweise Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polypropylen, 4-Methylpenten-1 und deren Gemische sowie Polyester, beispielsweise Polycarbonate.

[0032] In einer weiteren besonders bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält die vorderseitige und/oder rückseitige Kunstharzschicht mindestens 40 Gew.-% HDPE mit einer Dichte von mehr als 0,95 g/cm³, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%. Besonders bevorzugt ist eine Zusammensetzung, die aus 65 Gew.-% HDPE mit einer Dichte von mehr als 0,95 g/cm³ und 35 Gew.-% LDPE mit einer Dichte von weniger als 0,935 g/cm³ besteht.

[0033] Die Kunstharzschichten können Weißpigmente wie Titandioxid sowie weitere Hilfsstoffe wie optische Aufheller, Farbstoffe und Dispergierhilfsmittel enthalten. In einer besonderen Ausgestaltungsform der Erfindung werden antistatisch wirkende Substanzen, insbesondere elektrisch leitfähige anorganische Pigmente, zu den Kunstharzschichten zugefügt.

[0034] Das Auftragsgewicht der Kunstharzschichten kann 5 bis 50 g/m², insbesondere 5 bis 30 g/m², bevorzugt jedoch 10 bis 20 g/m², betragen. Die Kunstharzschicht kann auf das Rohpapier oder das gestrichene Rohpapier einschichtig extrudiert oder mehrschichtig coextrudiert werden. Die Extrusionsbeschichtung kann mit Maschinengeschwindigkeiten bis 600 m/min erfolgen.

[0035] In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung enthält der Träger ein mit einer Kunststoffolie versehenes unbeschichtetes oder gestrichenes Rohpapier, wobei die Kunststoffolie auf der der Barrierschicht zugewandten Seite (Vorderseite) aufkaschiert ist. Dabei wird eine polymere Schicht, vorzugsweise Polyethylen niedriger Dichte (LDPE),

zwischen das Rohpapier und die Kunststoffolie extrudiert. Die Dicke der Polyethylenschicht beträgt 6 bis 15 g/m², insbesondere 6 bis 10 g/m². Die Kunststoffolie weist vorzugsweise eine mehrschichtige Struktur mit einer porösen Kernschicht und mindestens einer porenfreien Oberflächenschicht auf. Hierfür besonders gut geeignet ist eine biaxial orientierte Polypropylenfolie mit einer Dicke von 30 bis 60 µm, insbesondere 35 bis 50 µm, und einer Opazität von 70 bis 90%, gemessen nach JIS-P-8148.

[0036] In einer weiteren Ausgestaltungsform der Erfindung kann auf der Rückseite ebenfalls eine einschichtige oder mehrschichtige Kunststoffolie, insbesondere eine biaxial orientierte Polypropylenfolie aufgetragen werden.

[0037] Als farbstoffaufnehmende Schicht eignet sich grundsätzlich jede aus dem Stand der Technik für thermische Übertragungsverfahren bekannte Farbempfangsschicht. Die erfindungsgemäß eingesetzte Schicht enthält vorzugsweise ein aus der Gruppe der Polyester, Polyacrylsäureester, Polycarbonate, Styrolacrylate, Vinyl-Homo- und/oder Vinyl-Copolymere ausgewähltes Polymer. Insbesondere gut geeignet sind Vinylpolymere wie Polyvinylchlorid, Vinylchlorid/Acrylat-Copolymer, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer und/oder Vinylchlorid/Vinylacetat/Vinylidenchlorid.

[0038] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann die farbstoffaufnehmende Schicht ein anorganisches und/oder organisches Pigment enthalten. Besonders gut geeignet ist ein feinteiliges anorganisches Pigment, beispielsweise Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Aluminiumsilicat, Calciumcarbonat, Zinkoxid, Zinnoxid, Antimonoxid, Titandioxid, Indiumoxid oder ein Mischoxid dieser Oxide. Die Pigmente können einzeln oder als Mischungen in der farbstoffaufnehmenden Schicht vorhanden sein. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung sind feinteilige Kieselsäuren, insbesondere eine mit Aluminium dotierte feindisperse Kieselsäure in der Schicht enthalten.

[0039] Die Menge des Pigments in der farbstoffaufnehmenden Schicht kann 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% betragen, bezogen auf die Masse der getrockneten Schicht.

[0040] Das feinteilige Pigment kann eine eine mittlere Teilchengröße von 10 nm bis 2 µm aufweisen.

[0041] Die farbstoffaufnehmende Schicht kann gegebenenfalls auch weitere Hilfsmittel enthalten, beispielsweise anionische oder nichtionische oberflächenaktive Mittel, Mattierungsmittel, Farbstoffe, Vernetzungsmittel, Gleitmittel, Anti-blocking-Mittel und andere übliche Additive. Die Menge der Hilfsmittel kann 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Masse der getrockneten Schicht, betragen.

[0042] Die Beschichtungsmasse zur Bildung der farbstoffaufnehmenden Schicht 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 höchstens 5 g/m², insbesondere 0,1 bis 3 g/m² oder gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform 0,3 bis 1,0 g/m² beträgt.

[0043] Die Beschichtungsmassen zur Bildung der Barrierschicht und der farbstoffaufnehmenden Schicht können getrennt aufgetragen werden, d.h. zunächst wird die zur Bildung der Barrierschicht erzeugte Beschichtungsmasse auf das Trägermaterial aufgetragen. Im nächsten Schritt wird auf die getrocknete Barrierschicht die Beschichtungsmasse zur Bildung der Tintenaufnahmeschicht aufgetragen und getrocknet.

[0044] Die oben beschriebenen Beschichtungsmassen können aber auch "nass-in-nass" zum Beispiel mit einem Mehrschichtvorhang-Beschichtungsaggregat aufgetragen werden.

[0045] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

BEISPIELE

Beispiel 1 - Herstellung eines Rohpapiers

[0046] Ein Rohpapier A wurde aus Eukalyptus-Zellstoff hergestellt. Zur Mahlung wurde der Zellstoff als etwa 5 %ige wässrige Suspension (Dickstoff) mit Hilfe eines Refiners auf einen Mahlgrad von 36 °SR gemahlen. Die Konzentration der Zellstofffasern im Dünnstoff betrug 1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der Zellstoffsuspension. Dem Dünnstoff wurden Zusatzstoffe zugesetzt wie kationische Stärke in einer Menge von 0,4 Gew.-%, als 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. 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 der Papiermaschine 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 132 g/m² und einer Feuchte von etwa 7%.

[0047] Das Rohpapier wurde auf der Vorderseite mit einer Streichmasse aus einem Styrolacrylat-Binder, Stärke und einer Pigmentmischung aus Calciumcarbonat und Kaolin mit einem Auftragsgewicht von 15 g/m² gestrichen, getrocknet und anschließend mit einem Kalander geglättet. Das auf diese Weise erzeugte Papier weist auf der Vorderseite eine Bekk-Glätte von 800 Sekunden, gemessen nach DIN 53107, auf.

[0048] Die zur Bedruckung vorgesehene Oberfläche (Vorderseite) des Papiers wurde nach Bestrahlung mit einer

EP 3 028 866 A1

Corona-Entladung mit einer dreischichtigen biaxial orientierten Polypropylen-Folie (HIPHANE BOPP, Hwaseung Industries Co. Ltd) im Extruder laminiert, wobei ein Film aus Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) zwischen das Papierträgermaterial und die Kunststoffolie extrudiert wurde. Die Dicke des haftvermittelnden Polyethylenfilms betrug 8 g/m². Die der zu bedruckenden Seite gegenüberliegende Seite (Rückseite) des Papiers wurde mit einem Polyethylengemisch aus 30 Gew.-% eines Polyethylens niedriger Dichte (LDPE, d=0,923 g/cm³) und 70 Gew.-% eines Polyethylens hoher Dichte (HDPE, d=0,964 g/cm³) mit einem Auftragsgewicht von 40 g/m² im Extruder beschichtet. Der Kühlzylinder wurde so gewählt, dass die resultierende Oberfläche der Rückseite eine Rauigkeit von 0,9 µm aufweist, gemessen als Rz-Wert nach DIN 4768.

[0049] Das erhaltene Trägermaterial wurde anschließend auf der mit der Kunststoffolie beschichteten Seite mit den erfindungsgemäßen Streichmassen A1 bis A6 beschichtet (25iger Drahttraktel) und drei Minuten lang bei 78°C getrocknet. Die Auftragsmengen der Streichmassen wurden dabei so gewählt, dass sich ein Trockenauftrag (Barriereschicht) jeweils von 1,6 g/m² ergab.

[0050] Im nächsten Schritt wurde auf die Barriereschichten die farbstoffaufnehmende Streichmasse B aufgetragen (15er Drahttraktel) und getrocknet (2 Minuten, 78°C). Die Auftragsmenge der Streichmasse wurde dabei so gewählt, dass sich ein Trockenauftrag von 0,5 g/m² ergab. Die Zusammensetzung der Streichmassen ist nachfolgend in Tabelle 1 angegeben.

Streichmassen A1 bis A6

[0051]

Zusammensetzung	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Entsalztes Wasser	82,70	82,37	81,45	80,63	79,81	78,34
Gelatine Image [®] AP 71979, 290 Bloom, Isoel. Pkt.=8 Gelita AG	5,80	5,80	3,63	3,63	0,73	0,73
NH ₃ -Lösung, 5%ig	1,20	1,20	0,75	0,75	0,15	0,15
TiO ₂ Ti-Pure RPS Vantage 71%ig in Wasser, DuPont	2,91	2,91	2,91	2,91	2,91	2,91
Optischer Aufheller Leucophor [®] U0, 25%ig Archroma International	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
Polyesterpolyurethan PU-Coat DMP 105, 40%ig in Wasser, Baumeister Chemicals & Consulting GmbH & Co. KG	3,26	3,26	8,16	8,16	14,68	14,68
Netzmittel Capstone [®] FS 30, 25%ig in Wasser, DuPont	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Polyaziridin PZ-33, 50%ig in IPA Flevo Chemie B.V.	2,76	2,76	1,73	1,73	0,35	0,35
Blockiertes Polyisocyanat, TexiCross [®] AI45, 40%ig in Wasser, Baumeister Chemicals & Consulting GmbH & Co. KG	-	0,33	-	0,82	-	1,47

Streichmasse B (Farbstoffaufnehmende Schicht)

[0052] 31,70 g einer Vinylchlorid/Acrylat-Compolymerdispersion mit einem Feststoffgehalt von 56 Gew. % (PrintRite[®] DP 281.E, Hersteller Lubrizol) und 13,58 g einer Vinylchlorid/Vinylacetat/Vinylidenchlorid-Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 56 Gew.-% (Vycar[®] 577 E, Hersteller Lubrizol) wurden mit 3,15 g einer 30%igen wässrigen Suspension von kolloidaler Kieselsäure (Ludox[®] AM X4931, Hersteller Grace), 0,95 g Polydimethylsiloxan (TegoGlide[®] 482, Hersteller Evonik Industries), 0,25 g eines Entschäumungsmittels (Tego Foamex[®] 825, Hersteller Evonik Industries), 0,08 g einer oberflächenaktiven Substanz (Capstone[®] FS 30, 25%ig, Hersteller DuPont) und 50,29 g Wasser gemischt.

Vergleichsbeispiel 1

[0053] Auf die Vorderseite des in den Beispielen 1 bis 6 verwendeten Trägermaterials wurde zunächst die zur Bildung der Barrierschicht vorgesehene Beschichtungsmasse C (25iger Drahttrinkel) aufgetragen, die nach Trocknung (3 Minuten, 78°C) mit der farbstoffaufnehmenden Beschichtungsmasse B (15er Drahttrinkel beschichtet wurde. Der Auftrag der Barrierschicht betrug nach Trocknung 1,6 g/m². Die Auftragsmenge der Streichmasse B wurde dabei so gewählt, dass sich ein Trockenauftrag von 0,5 g/m² ergab.

Vergleichsbeispiele 2 bis 5

[0054] Zur Bildung der Barrierschicht wurden die Beschichtungsmassen D (Vergleichsbeispiel 2), E (Vergleichsbeispiel 3), F (Vergleichsbeispiel 4) und G (Vergleichsbeispiel G) eingesetzt. Das Trägermaterial und die farbstoffaufnehmende Beschichtungsmasse waren wie in den Beispielen 1 bis 6. Die Zusammensetzungen der Streichmassen C bis G sind nachfolgend in Tabelle 2 angegeben.

Zusammensetzung	C	D	E	F	G
Entsalztes Wasser	83,52	82,85	83,40	82,85	83,40
Gelatine Imigel® AP 71979, 290 Bloom, Isoelektr. Punkt =8, Gelita AG	7,25	5,80	2,94	5,80	2,94
NH ₃ -Lösung, 5%ig	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
TiO ₂ Ti-Pure RPS Vantage 71%ig in Wasser, DuPont	2,91	2,91	2,91	2,91	2,91
Optischer Aufheller Leucophor® UO, 25%ig Archroma International	1,30	1,30	1,30	1,30	1,30
Acryl/Methacrylsäureester-Copolymer Thyon® SF 10, 46,5%ig in Wasser, Ecronova Polym. GmbH	-	2,81	7,02	-	-
Polyesterpolyurethan NeoRez® R 600, 33%ig in Wasser, DSM Neoresins	-	-	-	2,81	7,02
Netzmittel Capstone® FS 30, 25%ig in Wasser, DuPont	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
Polyaziridin PZ-33, 50%ig in IPA Flevo Chemie B.V.	3,45	2,76	0,86	2,76	0,86

[0055] Die gemäß den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden den nachstehend beschriebenen Prüfungen unterzogen.

Farbstoffmigrationsprüfung

[0056] Die Muster werden mit den maximalen Farbdensitäten von Gelb, Cyan, Magenta und Schwarz auf dem Drucker CP-D70DW von Mitsubishi mit Standard-Donorband gedruckt. Das Druckformat ist 10 x 15 cm und die Farbflächen sind 1 x 1 cm groß. Diese Muster werden für 5 Tage bei 80°C Ofentemperatur eingehängt. Nach 5 Tagen wird eine Beurteilung des Farbstoffdurchschlags auf der Rückseite des bedruckten Musters vorgenommen, diese erfolgt mittels Schulnoten.

[0057] Die Bewertung wird wie folgt vorgenommen: Kein Farbdurchschlag auf der Rückseite wird als Note 1, starker und großflächiger Farbdurchschlag wird als Note 5 bewertet. Dazu erfolgt die relative Abstufung von Note 1 bis Note 5.

Mottle-Bewertung (Wolkigkeit)

[0058] Muster und Drucker CP-D70DW von Mitsubishi werden 12h lang bei 40°C und 80% relativer Luftfeuchtigkeit vorkonditioniert. Anschließend wird beim bestehenden Klima ein 10x15 cm vollflächiger Schwarzdruck durchgeführt. Die Mottle-Bewertung der Muster erfolgt in Schulnoten von 1-5. Die Schulnote 1 bedeutet kein Mottle und Schulnote 5 bedeutet starkes Mottle. Die Notenabstufung zwischen 1-5 erfolgt relativ zu den Noten 1 und Noten 5.

[0059] Die Prüfergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Aufzeichnungsmaterial		Migration Note	Mottle Note
A1	Erfindung Beispiel 1	1	2

(fortgesetzt)

Aufzeichnungsmaterial		Migration Note	Mottle Note
A2	Erfindung Beispiel 2	1	1
A3	Erfindung Beispiel 3	2	2
A4	Erfindung Beispiel 4	2	1,5
A5	Erfindung Beispiel 5	5	1
A6	Erfindung Beispiel 6	5	1
C	Vergl.Bspl.1	1	4
D	Vergl.Bspl.2	2	4
E	Vergl.Bspl.3	3	3
F	Vergl.Bspl.4	2,5	4
G	Vergl.Bspl.5	4	3

[0060] Es zeigt sich, dass die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien nach dem Bedrucken ein gutes bis sehr gutes Migrationsverhalten für die Farbstoffe und keinen Mottle-Effekt aufweisen. Alle geprüften erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien zeigen darüber hinaus eine hervorragende Farbdichte des übertragenen Bilds.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für thermische Druckverfahren mit einem Träger und einer für den thermischen Farbstofftransfer ausgerüsteten farbstoffaufnehmenden Schicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen dem Träger und der farbstoffaufnehmenden Schicht eine Barrierschicht angeordnet ist und die Barrierschicht Gelatine und ein in Wasser dispergierbares polymeres Bindemittel enthält, worin Gelatine und das in Wasser dispergierbare polymere Bindemittel miteinander vernetzt sind.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vernetzung der miteinander vernetzten Bindemittel durch mindestens zwei verschiedene Vernetzungsmittel erfolgt ist.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gelatine eine nicht derivatisierte Gelatine ist.
4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das wasserdispergierbare polymere Bindemittel ein Polyesterpolyurethan-Copolymer ist.
5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Massenverhältnis Gelatine zu dem in Wasser dispergierbaren Bindemittel 80:20 bis 40:60 beträgt.
6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vernetzungsmittel eine Imin-Gruppen enthaltende Verbindung und eine Isocyanat-Gruppen enthaltende Verbindung sind, wobei das Massenverhältnis beider Verbindungen 1:1 bis 6:1 beträgt.
7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Imin-Gruppen enthaltende Vernetzungsmittel ein Polyaziridin ist.
8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Isocyanat-Gruppen enthaltende Vernetzungsmittel ein blockiertes Isocyanat ist.
9. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Trägermaterial ein unbeschichtetes Rohpapier oder ein gestrichenes Rohpapier enthält und auf der der Barrierschicht zugewandten Seite eine Kunstharzschicht aufweist.

10. Aufzeichnungsschicht nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kunstharzschicht eine extrudierte Polyolefinschicht oder eine aufkaschierte Polymerfolie ist.
- 5 11. Aufzeichnungsschicht nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymerfolie eine biaxial orientierte Polypropylenfolie mit einer porösen Kernschicht und mindestens einer porenfreien Oberflächenschicht ist.
- 10 12. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen der Kunstharzschicht und der Barrierschicht eine Polyethylenschicht angeordnet ist.
- 15 13. Aufzeichnungsmaterial nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 **dadurch gekennzeichnet, dass** die farbstoffaufnehmende Schicht Polymer mit Affinität zu den Farbstoffen des Donormaterials, ein feinteiliges anorganisches Pigment und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel enthält.

20

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 14 19 6562

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.92 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	WO 98/10939 A1 (STOESS & CO GELATINE [DE]; BABEL WILFRIED [DE]; BRAEUMER KLAUS [DE]; P) 19. März 1998 (1998-03-19)	1,5,9-13	INV. B41M5/42 B41M5/44
A	* Seite 1 - Seite 17 *	2-4,6-8	ADD. B41M5/52
X	WO 2011/078406 A1 (KAO CORP [JP]; MATSUMOTO YUUTA [JP]; KAMIYOSHI NOBUMICHI [JP]; BAN YOS) 30. Juni 2011 (2011-06-30)	1-3,5,9-12	
A	* Absatz [0008] - Absatz [0071] *	4,6-8,13	
A	US 2007/148378 A1 (KOIDE TOMOYUKI [JP] ET AL) 28. Juni 2007 (2007-06-28)	1-13	
	* Absätze [0009], [0034] - [0213] *		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B41M
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 21. Mai 2015	Prüfer Patosuo, Susanna
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	

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

EP 14 19 6562

5 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.

21-05-2015

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	WO 9810939	A1	19-03-1998	AU	4383497 A	02-04-1998
				DE	19637499 A1	26-03-1998
				EP	0925193 A1	30-06-1999
15				WO	9810939 A1	19-03-1998

	WO 2011078406	A1	30-06-2011	EP	2516173 A1	31-10-2012
				US	2012264862 A1	18-10-2012
				WO	2011078406 A1	30-06-2011
20	-----					
	US 2007148378	A1	28-06-2007	KEINE		

25						
30						
35						
40						
45						
50						
55						

EPO FORM P0461

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 0671281 A1 [0005]
- EP 0681922 A1 [0005]
- EP 0812699 A1 [0005]
- JP 2274592 A [0008]
- JP 3268998 A [0008]
- JP 4021488 A [0008]
- WO 9810939 A1 [0009]