

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-512983

(P2004-512983A)

(43) 公表日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 2/01

F I

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

B

1 O 1 Y

テーマコード (参考)

2 C O 5 6

2 H O 8 6

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2002-539142 (P2002-539142)  
 (86) (22) 出願日 平成13年10月19日 (2001.10.19)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年5月1日 (2003.5.1)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/012116  
 (87) 国際公開番号 W02002/036354  
 (87) 国際公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)  
 (31) 優先権主張番号 100 54 219.0  
 (32) 優先日 平成12年11月1日 (2000.11.1)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, KR, US

(特許庁注：以下のものは登録商標)  
 バブルジェット

(71) 出願人 399030657  
 ミツビシ ハイテック ペイパー フレン  
 スブルク ゲゼルシャフト ミット ベシ  
 ュレンクテル ハフツング  
 Stora Spezialpapier  
 e GmbH  
 ドイツ連邦共和国 フレンスブルク フズ  
 マー シュトラッセ 12  
 Husumer Strasse 12、  
 D-24941 Flensburg、B  
 . R. Deutschland  
 (74) 代理人 100061815  
 弁理士 矢野 敏雄  
 (74) 代理人 100094798  
 弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット印刷方式のための記録材料

## (57) 【要約】

- インク受容層が、中程度の分子の分枝鎖アミン-エピクロロヒドリン縮合物からなるインク定着剤を少なくとも1種含有し、-無機顔料が、少なくとも80質量%までが6~12 μmの範囲内の粒径で存在し、-インク定着剤-顔料比が1:2~1:6の範囲内であることを特徴とする、支持体と、支持体の少なくとも1面に塗工されているインク受容層とを有し、その際、インク受容層がアミン-エピクロロヒドリン縮合物および無機顔料を含有する、インクジェット印刷方式のための記録材料が提案される。さらに本発明は、新規の記録材料を利用した、非連続的なインクジェット印刷方式による記録方式に関する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

支持体と、支持体の少なくとも 1 面に塗工されているインク受容層とを有し、その際、インク受容層がアミン - エピクロロヒドリン縮合物および無機顔料を含有する、インクジェット印刷方式のための記録材料において、 - インク受容層が、中程度の分子の分枝鎖アミン - エピクロロヒドリン縮合物からなるインク定着剤を少なくとも 1 種含有し、  
- 無機顔料は、少なくとも 80 質量 % までが  $6 \sim 12 \mu\text{m}$  の範囲内の粒径で存在し、かつ  
- インク定着剤 - 顔料比が  $1 : 2 \sim 1 : 6$  の範囲内である  
ことを特徴とする記録材料。

## 【請求項 2】

インク定着剤 - 顔料比が  $1 : 3$  以上  $1 : 5.5$  以下の範囲内である、請求項 1 記載の記録材料。

## 【請求項 3】

インク受容層の単位面積当たりの質量が  $4 \sim 15 \text{ g} / \text{m}^2$  である、請求項 1 または 2 記載の記録材料。

## 【請求項 4】

インク受容層の単位面積当たりの質量が  $7 \sim 9 \text{ g} / \text{m}^2$  である、請求項 1 または 2 記載の記録材料。

## 【請求項 5】

支持体とインク受容層との間に少なくとも 1 種の間相が配置されている、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の記録材料。

## 【請求項 6】

顔料をベースとする記録インク、および、支持体と、支持体の少なくとも 1 面に塗工されているインク受容層とを含む記録材料を用い、その際、インク受容層がアミン - エピクロロヒドリン縮合物および無機顔料を含有する、非連続的なインクジェット印刷方式による記録方式において、  
- インク受容層が、中程度の分子の分枝鎖アミン - エピクロロヒドリン縮合物からなるインク定着剤を少なくとも 1 種含有し、  
- 無機顔料は、少なくとも 80 質量 % までが  $6 \sim 12 \mu\text{m}$  の範囲内の粒径で存在し、かつ  
- インク定着剤 - 顔料比が  $1 : 2 \sim 1 : 6$  の範囲内である  
ことを特徴とする記録方式。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、支持体と、支持体の少なくとも 1 面に塗工されているインク受容層とを有し、その際、インク受容層がアミン - エピクロロヒドリン縮合物および無機顔料を含有する、インクジェット印刷方式のための記録材料に関する。さらに本発明は、新規の記録材料を利用した、非連続的なインクジェット印刷方式による記録方式に関する。

## 【0002】

アミン化合物とエピハロヒドリンとをベースとして製造された反応生成物は、インクジェット記録材料のインク受容層のための助剤として公知である。

## 【0003】

インクジェットプリンタを用いて製造された、卓越した印刷品質が顕著であるはずの印刷画像の耐水性を改善するために、例えば特開平 11 - 277888 号公報では直鎖カチオン性樹脂を含有する助剤が提案されており、この場合この助剤は、第 2 級アミン含有アミン成分と、少なくとも 2 種の別のアミノ基およびエピハロヒドリンを含有するアミン成分との反応生成物として形成されている。

## 【0004】

特開平 11 - 277887 号公報には同様に、インクジェットプリンタを用いて製造された印刷画像におけるいわゆる“インク - プリーディング”の低減に関して、上記で議論された刊行物に対して変更された直鎖カチオン性樹脂の構造形と比較可能ではあるが、しか

10

20

30

40

50

し刊行物の記載内容により拡張されている作用とを有する、耐水性が向上した助剤が記載されている。上記で議論された2つの刊行物には、提案された助剤を含有する20%水溶液の、50～500 mPa・sの粘性率(B型; 30)がそれぞれ記載されている。

【0005】

特開平10-152544号公報の課題は、水性インクを用いて製造された印刷画像の場合、単にわずかな“インク-ブリーディング”を許し、さらに、印刷画像の高い色濃度および卓越した耐水性を可能にするインクジェット記録用紙を提供することである。この課題は、分枝鎖カチオン性樹脂の形の被覆材料への添加により解決されるはずであり、この場合この樹脂はアンモニアと少なくとも1種の好ましくは第1級アミン、第2級アミンまたは第3級アミンとエピハロヒドリンとの反応生成物として存在する。さらに、アミンとしてポリアルキレンポリアミンおよびアルカノールアミンが好ましい。このカチオン性樹脂の10%水溶液の粘性率は1～30 mPa・sであり、この場合この粘性率はブルックフィールド(60 r.p.m./25)により測定された値である。

10

【0006】

水性インクのドットが単にわずかに滲むに過ぎず、高い色濃度および卓越した耐水性を有する印刷画像を可能にするインクジェット記録用紙のための製造法を開示するという目的に伴い、特開平9-240139号公報では分枝鎖カチオン性樹脂の塗工体が提案されており、この場合この塗工体はポリアルキレン-ポリアミンとエピハロヒドリンと、場合によりさらに脂肪族アミン成分との反応生成物として形成されている。提案されたカチオン性樹脂を含有する10%水溶液の粘性率は30 mPa・sであることが記載されており、この場合この粘性率はブルックフィールド(60 r.p.m./25)により測定された値である。

20

【0007】

上記で議論された刊行物からは、教示として、助剤として利用すべき、有利に中程度の分子の直鎖かまたは低分子の分枝鎖の形のカチオン性樹脂を選択することが見て取れる。それに対して、この上記刊行物からは、カチオン性樹脂とインク受容層中に存在する顔料との可能な量の比に関する指摘も、それぞれの顔料の殊に調節すべき性質に関する指摘も見て取ることができない。

【0008】

欧州特許出願公開第0914962号明細書に相応して、殊に良好に接着され、高い耐水性が顕著である表面を有する記録材料の卓越したインクジェット記録特性および優れたオフセット印刷適性が達成されるはずである。上記刊行物の実施態様によれば、課題はインク受容層中の直鎖カチオン性樹脂により解決され、その際、このカチオン性樹脂の例としてとりわけジメチルアミン-エピクロロヒドリン重縮合物が挙げられる。カチオン性樹脂に加え、インク受容層はさらに結合剤および場合により顔料を含有する。この場合、上記刊行物から、インク受容層中の顔料の有利な性質の指摘を見て取ることが不可能である。また、上記刊行物にはカチオン性樹脂とインク受容層の別の成分との有利な混合比が開示されていない。

30

【0009】

最後に、欧州特許出願公開第0602326号明細書には、2～2000の重合度を有する直鎖ジメチルアミン-エピクロロヒドリンアダクトの第4級塩が、インクジェット記録用紙の記録層中の低分子のインク定着剤として開示されている。(メタ)アクリルアミド-ジアリルアミンコポリマーとの組み合わせで、インク定着適性の上昇に加え、塗工された印刷画像の色差は回避されるはずである。

40

【0010】

特に、上記刊行物に開示された記録層中で使用される限りにおいては、適当な無機顔料および適当な有機顔料には、粒径が4 μm未満の範囲内である顔料が該当する。

【0011】

久しく、顔料をベースとする記録インクが有機着色剤をベースとするインク、殊に酸性アゾ着色剤に代わって使用されることはほとんどなかった。この種の記録インクの場合、退

50

色および変色する印刷画像の問題と関連する有機着色剤のわずかな光安定性は問題が多く、この問題は、従来、記録インク中のUV吸収剤、およびインクジェット記録材料中の色安定化剤を用いて、単に不十分に解決され得るに過ぎなかった。

【0012】

この間により頻繁に使用された、顔料をベースとする記録インクは、有機着色剤をベースとする上記で議論されたインクよりも本質的に高い光安定性を有しているが、しかしながら顔料をベースとする記録インクの場合、“インク・ブリーディング”の問題が存在し、この場合この問題は、互いに接して直接境界を成し、種々の色を有する印刷パターンが、印刷工程後に互いの中へと直接滲むことであると解釈できる。本発明による記録材料は、顔料をベースとする記録インクとの使用のために開発され、“インク・ブリーディング”の問題を著しく低減させる。

10

【0013】

インクジェット印刷の場合、原則的に、液滴を製造する2つの異なる方式は区別される。

【0014】

連続的な方式では圧力下でノズルから噴射されたインクジェットが設けられ、このインクジェットは、表面張力に基づき所定の距離でノズルから極めて小さな液滴に分かれる。小液滴は帯電され、引き続き、製造すべき印刷画像に応じて、電子的に制御された偏向板の電場により、受容器中に向けられるかまたは記録材料上に吐出される。

【0015】

非連続的な、いわゆる“ドロップ・オン・デマンド”方式の場合、記録材料上で画素が製造されるべき時にのみ、インク小液滴は製造すべき印刷画像に応じて製造され、ノズルから噴射される。この場合、“ドロップ・オン・デマンド”プリンタの一種はピエゾ効果を利用し、その際、電氣的に制御されたピエゾ素子は記録インクをタンクから分離し、この小液滴はノズルから外側へ噴射される。これに対して、“バブルジェット”プリンタは電氣的に制御された加熱要素を利用し、この加熱要素は最少量の水性インクを気泡中に生じさせる。結果として生じる蒸気圧は液滴を噴射する。

20

【0016】

本発明は、双方の非連続的な方式で使用され得る記録材料に関する。

【0017】

本発明の課題は、インクジェット印刷方式のための、経済的な視点から廉価な記録材料を提供することであり、この記録材料は、殊に、顔料をベースとする記録インクを用いて非連続的な方式で印刷されるのに適当である。殊に、新規の記録材料は、塗工されたインクの卓越した定着性を保証し、従っていわゆる“インク・ブリーディング”を低減させるはずである。新規の記録材料を着色されたインクに適合させることにより、塗工された印刷画像の高い光安定性が可能となるはずである。

30

【0018】

着色されたインクは有利にポスター印刷に使用され、このように製造されたポスターは例えば広告板として直射日光にさらされているため、各々の黄変傾向に対する高い安定性が顕著である新規の記録材料を提供することが好ましい。最後に、記録材料は塗工された印刷画像の、受容可能な湿潤時の耐擦性(Nasswischfestigkeit)を保証するべきである。

40

【0019】

徹底的な実験室での実験および製品の実験により、本願発明者らは、

- インク受容層が、中程度の分子の分枝鎖アミン-エピクロロヒドリン縮合物からなるインク定着剤を少なくとも1種含有し、
- 無機顔料は、少なくとも80質量%までが6~12 $\mu$ mの範囲内の粒径で存在し、かつ
- インク定着剤-顔料比が1:2~1:6の範囲内である

ことにより特徴付けられる、支持体と、支持体の少なくとも1面に塗工されているインク受容層とを有し、その際、インク受容層がアミン-エピクロロヒドリン縮合物および無機顔料を含有する、インクジェット印刷方式のための記録材料により課題が解決されること

50

を見出した。

【0020】

アミン・エピクロロヒドリン縮合物が10%水溶液として20mPa・s～50mPa・sの範囲内の粘性率を有する限りにおいて、本発明の範囲内でこのアミン・エピクロロヒドリン縮合物は中程度の分子である。この場合、上記粘性率はブルックフィールド（スピンドル 1 / 100 r.p.m. / 25）により測定されたものである。

【0021】

本発明は、場合により別のインク定着剤と一緒にインク受容層中に組込まれている少なくとも1種のインク定着剤としてのアミン・エピクロロヒドリン縮合物の選択に基づく。アミン・エピクロロヒドリン縮合物が中程度の分子の分枝鎖の形で存在することは本発明と  
10  
って本質的なことである。アミン・エピクロロヒドリン縮合物の別の実施態様は、種々の理由から不適当であることが判明し；例えば低分子の非分枝鎖アミン・エピクロロヒドリン縮合物の使用は不可能であり、それというのもそのようなアミン・エピクロロヒドリン縮合物を含有する記録材料は、遊離アミンによる過度に強力な臭気の形成を有するからである。

【0022】

さらに、本願発明者らは、インク定着剤・顔料比が - インク受容層中の顔料およびインク定着剤の質量百分率に対して - 1 : 2 ~ 1 : 6 の範囲内に存在すべきであることを見出し、その際、質量百分率は、インク受容層中に組み込まれた全てのインク定着剤かま  
20  
たは全ての顔料に関するものである。

【0023】

しかしながら本願発明者らにとって、上記で詳説された特徴と同時に、無機顔料が、少なくとも80質量%までが6～12μmの範囲内の粒径で存在する場合に限って、本発明の基礎をなす課題が完全にかつ納得のいくように解決され得るということは完全に驚異的なことであり、この場合上記の粒径はD50値として測定されたものである（マルバーン（  
M a l v e r n） - 即ち、測定は顔料製造者の指示によれば、M a l v e r n社のレーザー測定機器、マスタサイザ（M a s t e r - S i z e r）S型を使用しながら行われる）。

【0024】

第一に、上記の組み合わせられた特徴が、上記の要求された多数の特性を有する記録材料を  
30  
可能にすることを見出したことは、本願発明者らの功績である。

【0025】

比較実験により、ポリジアリル・ジメチル・アンモニウム塩化物（ポリ・D A D M A C）をインク定着剤として使用する場合、“インク・ブリーディング”挙動は明らかにより不良であることが判明した。ポリエチレンイミンまたはポリジシアンジアミドを使用することは、このカチオン性ポリマーを有する記録材料の高められた黄変傾向に基づき、不可能である。

【0026】

1 : 2 ~ 1 : 6 である、本発明によるインク定着剤・顔料比は、一方で、非常に低下する湿潤時の耐擦性により制限され、この場合この湿潤時の耐擦性はインク定着剤がより多量  
40  
であり、インク定着剤・顔料比が1 : 2を超える場合にはもはや受容不可能であって、他方で、本発明によるインク定着剤・顔料比は一層不良になっている“インク・ブリーディング”挙動により制限され、この場合この“インク・ブリーディング”挙動は、インク定着剤がより少量であり、インク定着剤・顔料比が1 : 6を超える場合にはもはや確信をもって拒絶することは不可能である。

【0027】

本発明の基礎をなす一連の実験の結果に相応して、本願発明者らは、インク定着剤・顔料比が - インク受容層中の顔料およびインク定着剤の質量百分率に対して - 1 : 3 以上  
1 : 5 . 5 以下の範囲内にある場合、新規の記録材料の殊に良好な性質が存在することを見出し、その際、質量百分率は再度、インク受容層中に組み込まれている全てのインク定  
50

着剤かまたは全ての顔料に関するものである。

【0028】

本発明による記録材料のインク受容層は、結合剤と共結合剤とからの、10～55質量%の範囲内の含量を含む。この場合、エチレンビニルアセテートの水性ポリマー分散液、および殊にスチレンブタジエンラテックス、ポリアクリレート、および部分的または完全に鹸化されたポリビニルアルコールの溶液が好ましいことが実証され、この場合これらは単独かまたは組み合わせて使用される。

【0029】

本発明による記録材料のインク受容層の顔料含量は、30～70質量%の範囲内である。無機顔料が、少なくとも80質量%までが6～12 $\mu$ mの範囲内の粒径で存在する場合、有利であり、この場合上記の粒径はD50値として測定されたものである（マルバーン（Malvern））。この場合、殊に水酸化アルミニウムおよびシリカゲルおよび沈降珪酸が良好であることが実証された。この場合、この水酸化アルミニウムおよびシリカゲルおよび沈降珪酸は、それぞれアルミニウムまたは酸化アルミニウムで変性されて形成されていても、変性されずに形成されていてもよい。

10

【0030】

インク受容層が、インク定着剤として専ら中程度の分子の分枝鎖アミン-エピクロロヒドリン縮合物を含有することは可能である。本発明の認識に相応して、中程度の分子の分枝鎖アミン-エピクロロヒドリン縮合物に対して付加的に、他のインク定着剤を同時に使用することも可能であり、その際、ここではこれに限定されるものではないが、ポリジアルル-ジメチル-アンモニウム塩化物、カチオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリレート、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミンおよびポリジシアンジアミドから選択された1種以上の化合物が考え得るが、但しこれはこれらの他のインク定着剤が、インク定着剤の全量に対して30質量%、殊に10質量%以下の量で存在するという前提に基づくものである。

20

【0031】

インク受容層中のインク定着剤の全含量が5～30質量%の範囲内、好ましくは5～20質量%の範囲内にある場合に有利であることが判明し、その際、高い単位面積当たりの質量を有するインク受容層を塗布する場合、この全含量は、上記範囲内でどちらかという下限が選択され得る傾向にある。これに限定されるものではないが、他の成分、例えば苛性ソーダ液、光沢剤および消泡剤は、必要に応じて添加され、かつインク受容層の5質量%までを構成し、その際、インク受容層中の個々の含量は100質量%まで補填される。

30

【0032】

要求の多様さに満足のいくように適合させるために、インク受容層の単位面積当たりの質量は過度に低く選択されるべきではなく、それというの、さもなければ湿潤時の耐擦性の減少が強すぎ、かつまさに“インク-ブリーディング”はほとんど低減され得ないからである。上記に次いで、インク受容層の単位面積当たりの質量は何よりも経済的な観点から限定されている。

【0033】

多数の実験において、インク受容層は上下に配置されている2種の層で形成されており、その際、好ましい実施態様によれば、下層が支持体かまたは支持体上に塗工された配合体層と接着しており、その一方で上層が下層上に塗布されていることが有利であることが判明した。第1の層が4～12g/m<sup>2</sup>、好ましくは6～8g/m<sup>2</sup>の単位面積当たりの質量を有し、第2の層が2～10g/m<sup>2</sup>、好ましくは4～6g/m<sup>2</sup>の単位面積当たりの質量を有する場合に、殊に好ましい結果が達成され得る。第1および第2の層のために、本発明にとって本質的である成分の選択およびこれらの成分の互いの比に関して、殊に、好ましい実施態様においても原則的に同様の教示が適用される。この第1および第2の層は、この記載を引用すべき開示に相応して同じ助剤成分をも有する。

40

【0034】

インク受容層が単に単一の層で形成される場合、この層の単位面積当たりの質量は4～1

50

$5 \text{ g} / \text{m}^2$  が好ましく、その際、殊に  $5 \sim 10 \text{ g} / \text{m}^2$  の範囲、極めて殊に  $7 \sim 9 \text{ g} / \text{m}^2$  の範囲が好ましい。

【0035】

支持体とインク受容層の単一の層との間か、または好ましい実施態様では支持体とインク受容層の第1の層との間に少なくとも1つの配合体層が配置されており、この場合この配合体層は好ましくは  $0.1 \sim 2.0 \text{ g} / \text{m}^2$  の範囲内の単位面積当たりの質量を有する。配合体層は単一のデンプン塗工体として形成されていてよい。

【0036】

殊に好ましい実施態様において、本発明による記録材料は、インク受容層を有する面の反対側に位置する面上に、インク受容層として、しかしながら単一のデンプン塗工体として形成されていてもよい裏面被覆体を含む。この裏面被覆体はまさにデンプン塗工体として良好な取扱い性を保証するために利用され、従ってインクジェットプリンタ中での搬送困難性に不自由な点はない。また、単一のデンプン塗工体を用いて、殊にオフセット印刷方式における改善された印刷適性を達成することも可能である。裏面被覆体として形成されたデンプン塗工体は、好ましくは  $0.1 \sim 2.0 \text{ g} / \text{m}^2$  の範囲内の単位面積当たりの質量を有する。殊に、支持体は巻取紙であることが好ましい。

【0037】

さらに本発明は、顔料をベースとする記録インクと記録材料とを用いた非連続的なインクジェット印刷方式による記録方式にも関する。この場合、記録材料は支持体と、支持体の少なくとも1面に塗工されているインク受容層とを含み、その際、インク受容層はアミン-エピクロロヒドリン縮合物および無機顔料を含有し、その際、  
- インク受容層は、中程度の分子の分枝鎖アミン-エピクロロヒドリン縮合物からなるインク定着剤を少なくとも1種含有し、  
- 無機顔料は、少なくとも80質量%までが  $6 \sim 12 \mu\text{m}$  の範囲内の粒径で存在し、かつ  
- インク定着剤-顔料比は  $1:2 \sim 1:6$  の範囲内である。

【0038】

同様に、本発明は、顔料をベースとする記録インクと、上記の他の実施態様に相応して形成されていてよい本発明による記録材料とを用いた、非連続的なインクジェット印刷方式による記録方式を含む。

【0039】

新規の方法は"ドロップ-オン-デマンド"プリンタを用いた新規の記録材料の印刷を意図するものであり、この場合、このプリンタはピエゾ効果か、または"バブルジェット"プリンタとして最小のインク小液滴を噴射するための電氣的に制御された加熱要素を利用する。

【0040】

明細書および特許請求の範囲に記載された単位面積当たりの質量に関する記載は、別に記載がない限り  $\text{Gew.} - \%$  (質量%) および  $\text{Gew.} - \text{Teilen}$  (質量部) に関し、それぞれ "atro" -  $\text{Gewicht}$ 、即ち絶対乾燥質量部に関する。略語 "lutr o" は空気乾燥を意味し、使用される場合には、このように符号を付けられた成分はこれらの成分の市販の供給形中に記載されることを意味する。

【0041】

以下の例および比較例により、本発明は十分に明確に説明される：

支持体の製造：

長網抄紙機上で、支持体として巻取紙を、漂白され粉碎された広葉樹および針葉樹のパルプから、通常の量の通常の添加物を添加しながら  $82 \text{ g} / \text{m}^2$  の単位面積当たりの質量で製造する。巻取紙は表面に  $0.3 \text{ g} / \text{m}^2$  のデンプン配合体を得ており、裏面に  $1 \text{ g} / \text{m}^2$  のデンプン配合体を塗工する。

【0042】

本発明による例1および比較例2に関するインク受容層のための塗工体を製造するための基本処方1：

10

20

30

40

50

容器中に、合計 500 質量部 (lutro) に対して、常に攪拌しながら以下の成分を添加する：

【0043】

【表1】

成分	%-含量 (atro)	固体含量 [%]	%-含量 (lutro)
水	—	—	281.4 / 273.5
苛性ソーダ液 [10%]	0.3	10	3.0
顔料 * <sup>1</sup>	61.7	100	61.7
光沢剤	3.0	50	6.0
結合剤 (完全に鹸化された PVAI* <sup>2</sup> ) と共結合剤 (EVAC* <sup>3</sup> ) とからの混合物	25.7	20	128.5
インク定着剤* <sup>4</sup>	9.2	50 / 35	18.4 / 26.3
消泡剤	0.1	10	1.0
合計	100	20	500

\*<sup>1</sup>：アルミニウム変性されていない2種のシリカゲルの顔料混合物、  
80重量%まで粒径8 μmおよび20重量%まで粒径10 μm

\*<sup>2</sup>：ポリビニルアルコール

\*<sup>3</sup>：エチレン-ビニルアセテート

\*<sup>4</sup>：例1／比較例2

10

20

【0044】

インク定着剤として、例1において塗工体中に中程度の分子の分枝鎖アミン-エピクロロヒドリン縮合物を添加する。それに対して、比較例2による塗工体は、その他は同じ成分で、アミン-エピクロロヒドリン縮合物の代わりにポリジアリル-ジメチル-アンモニウム塩化物を含有する。

【0045】

インク受容層を形成するために、塗工体を、製造において上記された  $8.5 \text{ g/m}^2$  の巻取紙の表面上に塗工する。この方法で、本発明による例1および比較例2の試料をそれぞれ製造する。

30

【0046】

“インク-ブリーディング”挙動の試験を行うために、Hewlett Packard社のHP-デザインジェット (DesignJet) 2500CP型のインクジェットプリンタを使用し、同製造者のUVインクを使用しながら、本発明による例1および比較例2の双方の試料にそれぞれ制御圧力を加える (印刷モード：標準 色補正なし、印刷用紙：厚手コート紙)。目視による評価に相応し、例1の試料の“インク-ブリーディング”挙動は良好であるが、それに対して比較例2の試料の“インク-ブリーディング”挙動は不良であると評価することができる。

【0047】

本発明による例3、5、7、9、11および13並びに比較例4、6、8、10、12および14に関するインク受容層のための塗工体を製造するための基本処方2：

40

容器中に、合計 500 質量部 (lutro) に対して、常に攪拌しながら以下の成分を添加する：

【0048】

【表2】



成分	%- 含量 (atro)	固体含量 [%]	%- 含量 (lutro)
水	—	—	278,7
苛性ソーダ液 [10%]	0,3	10	3,0
顔料	58,9	100	58,9
光沢剤	2,9	50	5,8
結合剤 (完全に鹸化されたPVAI* <sup>1</sup> ) と共結合剤 (EVAC* <sup>2</sup> ) とからの混合物	24,8	20	126,6
インク定着剤	13,0	50	26,0
消泡剤	0,1	10	1,0
合計	100	20	500

10

\*<sup>1</sup>: ポリビニルアルコール\*<sup>2</sup>: エチレン-ビニルアセテート

## 【 0 0 4 9 】

顔料として、以下の平均粒径および比内部表面積 ( s p e z i f i s c h e i n n e r e O b e r f l a e c h e ) の場合に 1 . 2 m l / g の細孔容積を有する、アルミニウム変性されていないシリカゲルを使用した :

## 【 0 0 5 0 】

## 【 表 3 】

20

	顔料 1	顔料 2	顔料 3
粒径 [ μm ]	6,5	8	10
比内部表面積 [ m <sup>2</sup> /g ]	390	290	390

## 【 0 0 5 1 】

インク定着剤として、例ではそれぞれ以下の相違を有するアミン - エピクロロヒドリン縮合物を用意する :

- インク定着剤 A : 低分子、非分枝鎖 ( 1 2 m P a ・ s )
- インク定着剤 B : 中程度の分子、非分枝鎖 ( 3 6 . 5 m P a ・ s )
- インク定着剤 C : 中程度の分子、分枝鎖 ( 3 5 m P a ・ s )
- インク定着剤 D : 高分子、非分枝鎖 ( 9 1 m P a ・ s )

30

インク定着剤の上記一覧中のカッコ中にある数字は、10 % 水溶液としてのアミン - エピクロロヒドリン縮合物の粘性率を示し、この場合この粘性率は再度ブルックフィールド ( スピンドル 1 / 1 0 0 r . p . m . / 2 5 ) により測定されたものである。

## 【 0 0 5 2 】

例および比較例 :

異なる記録材料の 1 2 種の試料をインクジェット印刷方式のために製造した。

## 【 0 0 5 3 】

それに加え、上記の基本処方に相応する 1 2 種の異なる塗工体を調合し、その際、導入された 3 種の顔料 1、2 および 3 のそれぞれをインク定着剤 A、B、C および D とそれぞれ組み合わせる。インク受容層を形成するために、塗工体を、製造において上記された巻取紙上に塗工する。

40

## 【 0 0 5 4 】

再度、" インク - ブリーディング " 挙動の試験を行うために、Hewlett Packard 社の HP - デザインジェット ( Design Jet ) 2 5 0 0 C P 型のインクジェットプリンタ ( 印刷モード : 標準 色補正なし、印刷用紙 : 厚手コート紙 ) を、同社の UV インクを使用しながら使用する。それに加え、それぞれ 1 2 種の試料上に制御圧力を加え、試料の " インク - ブリーディング " 挙動を目視により評価する。

## 【 0 0 5 5 】

50

第 1 表では、本発明による例は " E B " で印付けられており、比較例は " V B " で印付けられている。認められた測定値および評価は第 1 表に記載されている：

【 0 0 5 6 】

【 表 4 】

第 1 表：

例	顔料	インク 定着剤	塗工体の粘性率 [ブルックフィールド (スピンドル 2 / 50 rpm / 25°C)]	インク受容層の 単位面積当たり の質量 [g/m <sup>2</sup> ]	"インク- ブリーディング" 挙動
3 EB	1	A	> 800	8.8	満足
4 VB	1	B	352	8.9	不良
5 EB	1	C	380	8.7	良好
6 VB	1	D	728	8.6	不良
7 EB	2	A	> 800	8.9	良好
8 VB	2	B	240	8.7	不良
9 EB	2	C	208	8.4	良好
10 VB	2	D	520	8.7	不良
11 EB	3	A	> 800	8.8	良好
12 VB	3	B	268	8.6	極めて不良
13 EB	3	C	288	8.8	満足
14 VB	3	D	560	8.8	不良

10

20

【 0 0 5 7 】

基本処方 2 および例 9 によるインク受容層成分を基にしてインク定着剤 - 顔料比を変化させた。このように製造された試料は、この試料の " インク - ブリーディング " 挙動と、塗工された印刷画像の湿潤時の耐擦性とに関して試験されるべきである。

【 0 0 5 8 】

この湿潤時の耐擦性の試験のために、予め試料の " インク - ブリーディング " 挙動を評価した印刷画像に水を滴下した。2 秒の作用時間後、数回指で均一な圧力で画像を軽く擦る。この場合、印刷画像は可能な限り低い程度で文字が不鮮明になるべきであり、理想的にはおおむね文字が不鮮明にならないべきである。

30

【 0 0 5 9 】

比較例 1 5 および本発明による例 1 6 のために、 - 基本処方 2 の 5 0 0 質量部 ( l u t r o ) に対して - インク定着剤含量を低下させるために、より少量のインク定着剤と、従ってより多量の別の全ての成分を、常に攪拌しながら容器中に導入する。本発明による例 1 7 および比較例 1 8 のために、 - 基本処方 2 の 5 0 0 質量部 ( l u t r o ) に対して - インク定着剤含量を増加させるために、より多量のインク定着剤と、従ってより少量の別の全ての成分を、常に攪拌しながら容器中に導入する。

【 0 0 6 0 】

上記実施態様に相応して、引き続き試料を製造し、それぞれ制御圧力を加える。

40

【 0 0 6 1 】

第 2 表は、調節されたインク定着剤 - 顔料比、および目視的に評価されたそれぞれの試料の " インク - ブリーディング " 挙動、および塗工された印刷画像の湿潤時の耐擦性を示す。再度、本発明による例は " E B " で印付けられており、比較例は " V B " で印付けられている。

【 0 0 6 2 】

【 表 5 】

第2表：

例	インク定着剤－ 顔料比	“インク－ブリーディング” 挙動	湿潤時の耐擦性
15 VB	1：10	不良	極めて良好
16 EB	1：5	良好	良好
9 EB (第1表も参照のこと)	1：4.53	良好	良好
17 EB	1：3.3	良好	満足
18 VB	1：1.5	良好	不良

10

## 【0063】

本発明による例は、インクジェット印刷方式のための廉価な記録材料の提供が、本発明による記録材料を用いて満足のいくように成功することを殊に明確に具体的に示し、この場合この記録材料は、殊に顔料をベースとする記録インクを用いて印刷する際に、塗工されたインクの卓越した定着を保証し、従っていわゆる“インク－ブリーディング”を低減するものであり、これは比較例では示されていない。さらに本発明による例は、新規の記録材料が、塗工された印刷画像の受容可能な湿潤時の耐擦性を保証するのに対し、比較例はこれを保証することが不可能であることを示す。

20

## 【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Mai 2002 (10.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/36354 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation: **B41M 5/00**

[DE/DE]: Kreuzkoppel 21 a, 24943 Flensburg (DE).  
**KATO, Makato** [DE/DE]: Merkurstrasse 89, 24943  
Flensburg (DE). **LERIUS, Karsten** [DE/DE]: Ulehoi 3,  
24960 Munkbrarup (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12116

(22) Internationales Anmeldedatum:

19. Oktober 2001 (19.10.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

100 54 219.0 1. November 2000 (01.11.2000) DE

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **MITSUBISHI HITEC PAPER FLENSBURG  
GMBH** [DE/DE]: Husumer Strasse 12, 24941 Flensburg  
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STORK, Gerhard**

(54) Title: PRINTING MEDIUM FOR THE INKJET PRINTING METHOD

(54) Bezeichnung: AUFZEICHNUNGSMATERIAL FÜR DAS TINTENSTRAHL-DRUCKVERFAHREN

(57) Abstract: A printing medium for the inkjet printing method is disclosed, with a substrate and an ink acceptor layer, which is applied to at least one side of the substrate, whereby said ink acceptor layer comprises an amine-epichlorohydrin condensation product and an inorganic pigment. Said medium is characterised in that the ink acceptor layer comprises at least one ink fixing agent, composed of an amine-epichlorohydrin condensation product with a mid-value molecular weight, the inorganic pigment is present at at least 80 wt. %, with a particle size in a range between 6 and 12 µm and the ink fixing agent to pigment ratio is in a range from 1:2 to 1:6. The invention further relates to a method using the novel printing medium for imaging by means of the discontinuous inkjet printing method.

(57) Zusammenfassung: Ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren wird vorgestellt mit einem Substrat und einer Tintenempfangsschicht, die auf mindestens eine Seite des Substrates aufgebracht ist, wobei die Tintenempfangsschicht ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt sowie ein anorganisches Pigment enthält, dadurch gekennzeichnet, daß - die Tintenempfangsschicht mindestens ein Tintenfixiermittel aufweist, das aus einem mittelmolekularen verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt besteht, - das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12 µm vorliegt und - das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von 1:2 bis 1:6 liegt. Die Erfindung betrifft ferner ein das neue Aufzeichnungsmaterial nutzendes Verfahren zur Aufzeichnung nach dem diskontinuierlichen Tintenstrahl-Druck-Verfahren.

WO 02/36354 A1

**Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren**

Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren mit einem Substrat und einer Tintenempfangsschicht, die auf mindestens eine Seite des Substrates aufgebracht ist, wobei die Tintenempfangsschicht ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt sowie ein anorganisches Pigment enthält. Die Erfindung betrifft ferner ein das neue Aufzeichnungsmaterial nutzendes Verfahren zur Aufzeichnung nach dem diskontinuierlichen Tintenstrahl-Druckverfahren.

Auf der Basis von Aminverbindungen und Epichlorhydrinen hergestellte Reaktionsprodukte sind als Hilfsmittel für die Tintenempfangsschichten von Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien bekannt.

Zur Verbesserung der Wasserunempfindlichkeit von mittels Tintenstrahl-Druckern erzeugten Druckbildern, die sich durch hervorragende Druckqualität auszeichnen sollen, schlägt beispielsweise die **JP-A-11 277 888** ein Hilfsmittel mit einem linearen kationischen Harz vor, das als Reaktionsprodukt einer ein sekundäres Amin enthaltenden Aminkomponente mit einer anderen mindestens zwei Aminogruppen und ein Epichlorhydrin enthaltenden Aminkomponente gebildet ist.

Inhalt der **JP-A-11 277 887** ist ebenfalls ein die Wasserbeständigkeit steigerndes Hilfsmittel mit gegenüber der vorstehend diskutierten Schrift geänderter Strukturformel des linearen kationischen Harzes und vergleichbarer Wirkung, die jedoch lt. Beschreibungstext erweitert ist um die Reduzierung des sogenannten „Ink-Bleedings“ bei mittels Tintenstrahl-Druckern erzeugten Druckbildern. In beiden vorstehend diskutierten Schriften wird die Viskosität der jeweils das vorgeschlagene Hilfsmittel enthaltenen 20%-tigen wässrigen Lösung mit 50 bis 500 mPa·s (B-Type; 30°C) angegeben.

Aufgabe der **JP-A-10 152 544** ist es, ein Tintenstrahl-Aufzeichnungspapier zur Verfügung zu stellen, das bei mit wässrigen Tinten erzeugten Druckbildern nur ein geringfügiges „Ink-Bleeding“ zulässt und darüber hinaus eine hohe Farbkonzentration und eine hervorragende Wasserbeständigkeit der Druckbilder ermöglicht. Gelöst werden soll die Aufgabe durch einen Zusatz zur Beschichtungsmasse in Form eines verzweigten kationischen Harzes, das als Reaktionsprodukt von Ammoniak mit mindestens einem bevorzugt primären, sekundären oder tertiären Amin und einem Epichlorhydrin vorliegt. Als Amin wird ferner Polyalkylenpolyamin sowie Alkanolamin bevorzugt. Die Viskosität der 10%-tigen wäs-

WO 02/36354

PCT/EP01/12116

2

serigen Lösung dieses kationischen Harzes beträgt 1 bis 30 m Pa-s, gemessen nach Brookfield (60 rpm / 25°C).

Mit dem Ziel, ein Produktionsverfahren für Tintenstrahl-Aufzeichnungspapiere vorzustellen, auf denen die Farbtropfen wässriger Tinte nur gering verlaufen und auf denen Druckbilder mit hoher Farbdichte und hervorragender Wasserresistenz ermöglicht werden, schlägt die **JP-A-09 240 139** den Auftrag eines verzweigten kationischen Harzes vor, der als Reaktionsprodukt eines Polyalkylen-Polyamins mit einem Epihalohydrin und gegebenenfalls ferner mit einer aliphatischen Aminkomponente gebildet ist. Die Viskosität einer das vorgeschlagene kationische Harz beinhaltenden 10%-tigen wässrigen Lösung wird mit 30 m Pa-s angegeben, gemessen nach Brookfield (60 rpm / 25°C).

Den vorne diskutierten Schriften ist als Lehre zu entnehmen, die als Hilfsmittel zu nutzenden kationischen Harze geeigneterweise in mittelmolekular-linearer bzw. niedermolekular-verzweigter Form auszuwählen. Dagegen sind diesen Schriften weder Hinweise auf mögliche Mengenverhältnisse der kationischen Harze zu in den Tintenempfangsschichten vorhandenen Pigmenten zu entnehmen, noch auf besonders einzustellende Eigenschaften jener Pigmente.

Entsprechend der **EP-A-0 914 962** soll die hervorragende Tintenstrahl-Aufzeichnungseigenschaft und die überlegene Offset-Bedruckbarkeit eines Aufzeichnungsmaterials mit dessen besonders gut gebundener Oberfläche erreicht werden, die überdies eine hohe Wasserbeständigkeit auszeichnet. Gemäß den Ausführungen dieser Schrift wird die Aufgabe mit einem linearen kationischen Harz in der Tintenempfangsschicht gelöst, wobei als Beispiele dieses kationischen Harzes u.a. Dimethylamin-Epichlorhydrin-Polykondensationsprodukte genannt werden. Neben dem kationischen Harz enthält die Tintenempfangsschicht ferner Bindemittel und gegebenenfalls Pigmente. Der Schrift sind dabei keinerlei Hinweise auf vorteilhafte Eigenschaften der Pigmente in der Tintenempfangsschicht zu entnehmen. Auch offenbart diese Schrift keine vorteilhaften Mischungsverhältnisse des kationischen Harzes zu anderen Bestandteilen der Tintenempfangsschicht.

Schließlich offenbart die **EP-A-0 602 326** ein quarternäres Salz eines linearen Dimethylamin-Epichlorhydrin-Adduktes mit einem zwischen 2 und 2000 liegenden Polymerisationsgrad als niedermolekulares Tintenfixiermittel in der Aufzeichnungsschicht eines Tintenstrahl-aufzeichnungspapiers. In Kombination mit einem (Meth)-Acrylamid-diallylamin-

WO 02/36354

PCT/EP01/12116

3

Copolymer sollen neben einer Erhöhung der Tintenfixierbarkeit Farbabweichungen aufgebracht Druckbilder vermieden werden.

Sofern überhaupt in den dort offenbarten Aufzeichnungsschichten eingesetzt, kommen als geeignete anorganische und organische Pigmente solche in Betracht, deren Teilchengröße in einem Bereich unterhalb von 4 µm liegt.

Lange Zeit wurden Aufzeichnungstinten auf Pigmentbasis anstelle von Tinten auf Basis organischer Farbstoffe, insbesondere von sauren Azofarbstoffen, kaum verwendet. Problematisch ist bei dieser Art von Aufzeichnungstinten die geringe Lichtbeständigkeit der organischen Farbstoffe, verbunden mit dem Problem verblassender und sich verfärbender Druckbilder, das bislang nur unbefriedigend mittels UV-Absorbern in den Aufzeichnungstinten und mittels Farbstabilisatoren in den Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien gelöst werden konnte.

Die inzwischen häufiger eingesetzten Aufzeichnungstinten auf Pigmentbasis sind wesentlich lichtstabiler als die zuvor diskutierten Tinten auf Basis organischer Farbstoffe, jedoch besteht bei den Aufzeichnungstinten auf Pigmentbasis das Problem des „Ink-Bleedings“, worunter das Verlaufen von aneinander direkt angrenzender, unterschiedlich farbiger Druckmuster ineinander direkt nach dem Druckvorgang zu verstehen ist. Das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial ist für den Einsatz mit Aufzeichnungstinten auf Pigmentbasis entwickelt und reduziert das Problem des „Ink-Bleedings“ signifikant.

Beim Tintenstrahl Druck wird grundsätzlich zwischen zwei unterschiedlichen Verfahren der Tröpfchenerzeugung unterschieden.

Das kontinuierliche Verfahren sieht einen unter Druck aus einer Düse ausgestoßenen Tintenstrahl vor, der sich aufgrund der Oberflächenspannung in einem gewissen Abstand von der Düse in sehr kleine Tröpfchen aufspaltet. Die Tröpfchen werden elektrisch aufgeladen und anschließend in Abhängigkeit von dem zu erzeugenden Druckbild durch das elektrische Feld elektronisch angesteuerter Ablenkplatten entweder in einen Auffangbehälter abgelenkt oder auf das Aufzeichnungsmaterial platziert.

Beim diskontinuierlichen, sogenannten „Drop-on-demand“-Verfahren werden die Tintentröpfchen in Abhängigkeit von dem zu erzeugenden Druckbild nur dann erzeugt und aus einer Düse ausgestoßen, wenn auf dem Aufzeichnungsmaterial ein Bildpunkt zu erzeugen ist. Die eine Art von „Drop-on-demand“-Druckern nutzt dabei den piezoelektrischen Effekt, in dem ein elektrisch angesteuertes Piezoelement ein Tintentröpfchen vom Reservoir der

WO 02/36354

PCT/EP01/12116

4

Aufzeichnungstinte separiert und dieses Tröpfchen aus einer Düse herausstößt. Im Gegensatz dazu nutzen „BubbleJet“-Drucker ein elektrisch angesteuertes Heizelement, das kleinste Mengen einer wässrigen Tinte in einer Dampfblase entstehen läßt. Der resultierende Dampfdruck stößt das Tröpfchen aus.

Die Erfindung bezieht sich auf Aufzeichnungsmaterialien, die in beiden diskontinuierlichen Verfahren verwendet werden können.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten kostengünstiges Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren zur Verfügung zu stellen, das besonders geeignet ist, mit Aufzeichnungstinten auf Pigmentbasis im diskontinuierlichen Verfahren bedruckt zu werden. Insbesondere soll das neue Aufzeichnungsmaterial eine hervorragende Fixierung der aufgetragenen Tinten garantieren und so das sogenannte „Ink-Bleeding“ reduzieren. Mit der Ausrichtung des neuen Aufzeichnungsmaterials auf pigmentierte Tinten soll eine hohe Lichtbeständigkeit der aufgetragenen Druckbilder ermöglicht werden.

Da pigmentierte Tinten vorzugsweise im Posterdruck eingesetzt werden und die so geschaffenen Poster beispielsweise als Werbetafeln direkter Sonneneinstrahlung ausgesetzt sind, ist bevorzugt ein neues Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, daß sich durch eine große Stabilität gegenüber jeglicher Vergilbungsneigung auszeichnet. Schließlich soll das Aufzeichnungsmaterial eine akzeptable Naßwischfestigkeit aufgetragener Druckbilder sicherstellen.

Nach intensiven Labor- und Produktionsversuchen erkannten die Erfinder, daß die Aufgabe durch ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren gelöst wird mit einem Substrat und einer Tintenempfangsschicht, die auf mindestens eine Seite des Substrates aufgebracht ist, wobei die Tintenempfangsschicht ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt sowie ein anorganisches Pigment enthält, dadurch gekennzeichnet, daß

- die Tintenempfangsschicht mindestens ein Tintenfixiermittel aufweist, das aus einem mittelmolekularen verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt besteht,
- das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12 µm vorliegt und
- das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 6 liegt.



WO 02/36354

PCT/EP01/12116

5.

Im Sinne dieser Erfindung ist das Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt mittelmolekular, sofern es als 10%-tge wässrige Lösung eine Viskosität in einem Bereich von 20 mPa-s bis 50 mPa-s aufweist. Die vorgenannte Viskosität wird dabei nach Brookfield (Spindel 1 / 100 rpm / 25°C) bestimmt.

Grundlage der Erfindung ist die Wahl des Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsproduktes als mindestens ein Tintenfixiermittel, das gegebenenfalls zusammen mit anderen Tintenfixiermitteln in die Tintenempfangsschicht eingebunden ist. Es ist erfindungswesentlich, daß das Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt in mittelmolekularer verzweigter Form vorliegt. Andere Ausführungsarten des Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsproduktes erweisen sich aus unterschiedlichen Gründen als ungeeignet; so verbietet sich beispielsweise die Verwendung eines niedermolekularen nicht-verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsproduktes, weil solches enthaltende Aufzeichnungsmaterialien eine zu starke Geruchsbildung durch das freie Amin aufweisen.

Die Erfinder erkannten ferner, daß das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 6 – bezogen auf die Gewichtsprozentage von Pigment und Tintenfixiermittel in der Tintenempfangsschicht – liegen muß, wobei sich die Gewichtsprozentage auf alle in der Tintenempfangsschicht eingebundenen Tintenfixiermittel bzw. Pigmente beziehen.

Für die Erfinder völlig überraschend war es, daß die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe jedoch nur dann vollständig und überzeugend gelöst werden kann, wenn gleichzeitig zu den vorstehend ausgeführten Merkmalen das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12 µm vorliegt, bestimmt als D50-Wert (Malvern – das heißt, die Bestimmung erfolgt lt. Angaben der Pigmenthersteller unter Verwendung eines Laser-Meßgerätes der Firma Malvern, Typ Master-Sizer S).

Es ist das Verdienst der Erfinder erkannt zu haben, daß erst die vorne stehenden Merkmale in Kombination ein Aufzeichnungsmaterial ermöglichen, das diese Vielzahl geforderter Eigenschaften aufweist.

In Vergleichsuntersuchungen zeigte sich, daß bei dem Einsatz von Polydiallyl-Dimethyl-Ammonium-Chlorid (Poly-DADMAC) als Tintenfixiermittel das „Ink-Bleeding“-Verhalten

WO 02/36354

PCT/EP01/12116

6

bedeutend schlechter ist. Der Einsatz von Polyethylenimin bzw. Polydicyandiamiden verbietet sich aufgrund einer vergrößerten Vergilbungsneigung von Aufzeichnungsmaterialien, die diese kationischen Polymere aufweisen.

Das erfindungsgemäße Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis zwischen 1 : 2 bis 1 : 6 wird einerseits beschränkt durch eine verstärkt abnehmende Naßwischfestigkeit, die bei größeren Mengen an Tintenfixiermittel jenseits eines Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnisses von 1 : 2 nicht mehr zu akzeptieren ist, und andererseits durch ein zunehmend schlechter werdendes „Ink-Bleeding“-Verhalten, das bei kleineren Mengen an Tintenfixiermittel jenseits eines Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnisses von 1 : 6 als nicht mehr überzeugend abzulehnen ist.

Entsprechend den Ergebnissen der dieser Erfindung zugrunde liegenden Versuchsreihen erkannten die Erfinder, daß besonders gute Eigenschaften des neuen Aufzeichnungsmaterials vorliegen, wenn das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von einschließlich 1 : 3 bis einschließlich 1 : 5,5 – bezogen auf die Gewichtsprozent von Pigment und Tintenfixiermittel in der Tintenempfangsschicht – liegt, wobei sich erneut die Gewichtsprozent auf alle in der Tintenempfangsschicht eingebundenen Tintenfixiermittel bzw. Pigmente beziehen.

Die Tintenempfangsschicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials umfaßt einen Anteil aus Bindemittel und Co-Bindemittel in einem Bereich von 10 bis 55 Gew.-%. Besonders bewährt haben sich dabei wässrige Polymer-Dispersionen von Ethylen-Vinylacetat sowie insbesondere Styrolbutadienlatex, Polyacrylate sowie Lösungen von teil- oder vollständig verseiftem Polyvinylalkohol, die allein oder auch in Kombination eingesetzt werden.

Der Pigmentanteil der Tintenempfangsschicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials liegt in einem Bereich zwischen 30 und 70 Gew.-%. Es ist bevorzugt, wenn das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12 µm vorliegt, bestimmt als D50-Wert (Malvern). Dabei haben sich besonders Aluminiumhydroxid sowie Kiesel(säure)gel und Fällungskieselsäure gut bewährt. Die drei zuletzt aufgeführten Pigmente können dabei jeweils mit Aluminium oder mit Aluminiumoxid modifiziert wie auch unmodifiziert ausgebildet sein.

WO 02/36354

PCT/EP01/12116

7

Es ist möglich, daß die Tintenempfangsschicht als Tintenfixiermittel ausschließlich ein mittelmolekulares verzweigtes Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt aufweist. Entsprechend den Erkenntnissen dieser Erfindung ist auch der gleichzeitige Einsatz weiterer Tintenfixiermittel zusätzlich zu dem mittelmolekularen verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt möglich, wobei sich hier – ohne darauf beschränkt zu sein – eine oder mehrere der folgenden Verbindungen, ausgewählt aus Polydiallyl-Dimethyl-Ammonium-Chlorid, kationische Polyacrylamide, kationische Polyacrylate, Polyvinylamine, Polyethylenimin und Polydicyandiamiden anbieten, sofern diese weiteren Tintenfixiermittel bezogen auf die Gesamtmenge des Tintenfixiermittels in einer 30 Gew.-%, insbesondere in einer 10 Gew.-% nicht überschreitenden Menge vorliegen.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Gesamtanteil von Tintenfixiermittel in der Tintenempfangsschicht in einem Bereich zwischen 5 und 30 Gew.-%, bevorzugt in einem Bereich zwischen 5 und 20 Gew.-%, liegt, wobei dieser Gesamtanteil beim Auftrag von Tintenempfangsschichten mit hoher flächenbezogener Masse innerhalb des obigen Bereichs tendenziell eher zur unteren Grenze gewählt werden kann. Weitere Komponenten wie beispielsweise Natronlauge, optische Aufheller und Entschäumer, ohne darauf beschränkt zu sein, sind nach Notwendigkeit zugegeben und machen bis zu 5 Gew.-% an der Tintenempfangsschicht aus, wobei sich die einzelnen Anteile in der Tintenempfangsschicht zu 100 Gew.-% ergänzen.

Um dem Anforderungsspektrum überzeugend gerecht zu werden, sollte die flächenbezogene Masse der Tintenempfangsschicht nicht zu gering gewählt werden, da sonst die Naßwischfestigkeit zu stark abnimmt und genauso das „Ink-Bleeding“ in einem zu geringen Maße reduziert werden kann. Nach oben ist die flächenbezogene Masse der Tintenempfangsschicht in erster Linie aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten begrenzt.

In zahlreichen Versuchen zeigte es sich als vorteilhaft, die Tintenempfangsschicht in zwei übereinander positionierten Lagen auszubilden, wobei eine untere Lage mit dem Substrat oder mit einer auf das Substrat aufgetragenen Präparationsschicht gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in Verbindung steht während eine obere Lage auf die untere Lage aufgebracht ist. Besonders gute Ergebnisse können erzielt werden, sofern die erste Lage eine flächenbezogene Masse zwischen 4 und 12 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt zwischen 6 und 8 g/m<sup>2</sup>, und die zweite Lage eine flächenbezogene Masse zwischen 2 und 10 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt zwischen 4 und 6 g/m<sup>2</sup> aufweist. Für die beiden Lagen gelten grundsätzlich die glei-

WO 02/36354

PCT/EP01/12116

8

chen Lehren hinsichtlich der erfindungswesentlichen Komponentenauswahl und dem Verhältnis dieser Komponenten zueinander, insbesondere auch in ihren bevorzugten Ausführungsformen. Die beiden Lagen weisen auch die gleichen Hilfskomponenten entsprechend den dieser Schrift zu entnehmenden Offenbarungen auf.

Wird die Tintenempfangsschicht nur einlagig ausgebildet, empfiehlt sich eine flächenbezogene Masse dieser Schicht zwischen 4 und 15 g/m<sup>2</sup>, wobei besonders ein Bereich zwischen 5 und 10 g/m<sup>2</sup> und ganz besonders ein Bereich zwischen 7 und 9 g/m<sup>2</sup> bevorzugt wird.

Es wird bevorzugt, daß zwischen Substrat und der einzigen bzw. in bevorzugter Ausführungsform der ersten Lage der Tintenempfangsschicht mindestens eine Präparationsschicht angeordnet ist, die eine flächenbezogene Masse bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 2,0 g/m<sup>2</sup> aufweist. Die Präparationsschicht kann als einfacher Stärkeauftrag ausgebildet sein.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfaßt das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial auf der Seite, die der Seite mit der Tintenempfangsschicht gegenüberliegt, eine Rückseitenbeschichtung, die als Tintenempfangsschicht, aber auch als einfacher Stärkeauftrag ausgebildet sein kann. Gerade als Stärkeauftrag dient er dazu, eine gute Griffigkeit zu gewährleisten, damit keine Transportschwierigkeiten in den Tintenstrahl Druckern zu beklagen sind. Auch ist mit Hilfe eines einfachen Stärkeauftrags eine verbesserte Bedruckbarkeit insbesondere im Offset-Druckverfahren zu erzielen. Der als Rückseitenbeschichtung ausgebildete Stärkeauftrag weist bevorzugt eine flächenbezogene Masse in einem Bereich von 0,1 bis 2,0 g/m<sup>2</sup> auf.

Insbesondere wird bevorzugt, daß das Substrat eine Papierbahn ist.

Die Erfindung umfaßt ferner ein Verfahren zur Aufzeichnung nach dem diskontinuierlichen Tintenstrahl Druck-Verfahren mit einer Aufzeichnungstinte auf Pigmentbasis und mit einem Aufzeichnungsmaterial. Dabei umfaßt das Aufzeichnungsmaterial ein Substrat und eine Tintenempfangsschicht, die auf mindestens eine Seite des Substrates aufgebracht ist, wobei die Tintenempfangsschicht ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt sowie ein anorganisches Pigment enthält und wobei

- die Tintenempfangsschicht mindestens ein Tintenfixiermittel aufweist, das aus einem mittelmolekularen verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt besteht,

WO 02/36354

PCT/EP01/12116

9.

- das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12 µm vorliegt und
- das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 6 liegt.

Die Erfindung umfaßt genauso ein Verfahren zur Aufzeichnung nach dem diskontinuierlichen Tintenstrahldruck-Verfahren mit einer Aufzeichnungstinte auf Pigmentbasis und mit einem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial, das entsprechend einer der weiteren, vorne beschriebenen Ausführungsformen ausgebildet sein kann.

Das neue Verfahren sieht das Bedrucken des neuen Aufzeichnungsmaterials mit „Drop-on-demand“-Druckern vor, die entweder den piezoelektrischen Effekt oder als „Bubble-Jet“-Drucker ein elektrisch angesteuertes Heizelement zur Ausstoßung kleinster Tintentröpfchen nutzen.

Die in Beschreibung und Patentansprüchen gemachten Angaben zur flächenbezogenen Masse, zu Gew.-% (Gewichts-%) und zu Gew.-Teilen (Gewichts-Teilen) beziehen sich, soweit nicht ausdrücklich anders vermerkt, jeweils auf das „atro“-Gewicht, d.h. absolut trockene Gewichtsteile. Die Abkürzung „lutro“ steht für lufttrocken, und bedeutet, sofern genutzt, daß die so gekennzeichneten Komponenten in ihrer handelsüblichen Lieferform beschrieben werden.

Folgende Beispiele und Vergleichsbeispiele werden die Erfindung weitergehend verdeutlichen:

#### Herstellung eines Substrats:

Auf einer Langsieb-Papiermaschine wird als Substrat eine Papierbahn aus gebleichten und gemahlten Laub- und Nadelholzzellstoffen unter Zugabe üblicher Beischlagstoffe in üblichen Mengen mit einer flächenbezogenen Masse von 82 g/m<sup>2</sup> hergestellt. Vorderseitig erhält die Papierbahn eine Stärkepräparation von 0,3 g/m<sup>2</sup>, rückseitig wird eine Stärkepräparation von 1 g/m<sup>2</sup> aufgetragen.

#### Grundrezeptur 1 zur Herstellung von Streichmassen für eine Tintenempfangsschicht zu erfindungsgemäßem Beispiel 1 und zu Vergleichsbeispiel 2:

In einem Behälter werden, bezogen auf insgesamt 500 Gew.-Teile (lutro), unter ständigem Rühren folgende Komponenten eingegeben:

Komponente	%-Anteil (atro)	Feststoffgehalt [%]	%-Anteil (lutro)
Wasser	—	—	281,4 / 273,5
Naatronlauge [10%-tig]	0,3	10	3,0
Pigment <sup>*1</sup>	61,7	100	61,7
Optischer Aufheller	3,0	50	6,0
Mischung aus Bindemittel (PVAI <sup>*2</sup> , vollverseift) und Co-Bindemittel (EVAC <sup>*3</sup> )	25,7	20	128,5
Tintenfixiermittel <sup>*4</sup>	9,2	50 / 35	18,4 / 26,3
Entschäumer	0,1	10	1,0
Gesamt	100	20	500

<sup>\*1</sup>: Pigmentmischung zweier nicht aluminiummodifizierter Kieselgele, Teilchengröße zu 80 Gew.-%: 8 µm und zu 20 Gew.-%: 10 µm

<sup>\*2</sup>: Polyvinylalkohol

<sup>\*3</sup>: Ethylen-Vinylacetat

<sup>\*4</sup>: Beispiel 1 / Vergleichsbeispiel 2

Als Tintenfixiermittel wird in der Streichmasse zu Beispiel 1 ein mittelmolekulares verzweigtes Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt eingesetzt. Dagegen weist die Streichmasse gemäß Vergleichsbeispiel 2 bei ansonsten gleichen Komponenten statt des

WO 02/36354

PCT/EP01/12116

11

Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsproduktes ein Polydiallyl-Dimethyl-Ammonium-Chlorid auf.

Zur Ausbildung der Tintenempfangsschichten werden die Streichmassen auf die Vorderseite der in ihrer Herstellung vorstehend beschriebenen Papierbahn mit 8,5 g/m<sup>2</sup> aufgetragen. Auf diese Weise entsteht jeweils eine Probe des erfindungsgemäßen Beispiels 1 und des Vergleichsbeispiels 2.

Zur Untersuchung des „Ink-Bleeding“-Verhaltens wird unter Verwendung eines Tintenstrahldruckers, Typ HP-DesignJet 2500 CP, der Firma Hewlett Packard und unter Benutzung von UV-Tinten des gleichen Herstellers jeweils ein Kontrolldruck auf die beiden Proben aufgebracht (Druckmodus: normal ohne Farbanpassung, Druckertreiber: gestrichene Papier, schwer). Entsprechend einer visuellen Beurteilung ist das „Ink-Bleeding“-Verhalten der Probe von Beispiel 1 gut, dagegen ist das „Ink-Bleeding“-Verhalten der Probe von Vergleichsbeispiel 2 als schlecht zu bewerten.

**Grundrezeptur 2 zur Herstellung von Streichmassen für eine Tintenempfangsschicht zu den erfindungsgemäßen Beispielen 3, 5, 7, 9, 11 und 13 und zu den Vergleichsbeispielen 4, 6, 8, 10, 12 und 14:**

In einem Behälter werden, bezogen auf insgesamt 500 Gew.-Teile (lutro), unter ständigem Rühren folgende Komponenten eingegeben:

Komponente	%-Anteil (atro)	Feststoffgehalt [%]	%-Anteil (lutro)
Wasser	---	---	278,7
Natronlauge [10%-tig]	0,3	10	3,0
Pigment	58,9	100	58,9
Optischer Aufheller	2,9	50	5,8
Mischung aus Bindemittel (PVAI <sup>*1</sup> , vollverseift) und Co-Bindemittel (EVAC <sup>*2</sup> )	24,8	20	126,6
Tintenfixiermittel	13,0	50	26,0
Entschäumer	0,1	10	1,0
Gesamt	100	20	500

\*1: Polyvinylalkohol  
\*2: Ethylen-Vinylacetat

Als Pigment wurde nicht aluminiummodifiziertes Kieselgel mit einem Porenvolumen von 1,2 ml/g bei folgenden mittleren Teilchengrößen und spezifischen inneren Oberflächen eingesetzt:

	Pigment 1	Pigment 2	Pigment 3
Teilchengröße [ $\mu\text{m}$ ]	6,5	8	10
Spezifische innere Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	390	290	390

Als Tintenfixiermittel sehen die Beispiele jeweils ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt mit folgender Unterscheidung vor:

- Tintenfixiermittel A: niedermolekular, nicht verzweigt (12 m Pa·s)
- Tintenfixiermittel B: mittelmolekular, nicht verzweigt (36,5 m Pa·s)
- Tintenfixiermittel C: mittelmolekular, verzweigt (35 m Pa·s)
- Tintenfixiermittel D: hochmolekular, nicht verzweigt (91 m Pa·s)

Die in vorstehender Aufzählung der Tintenfixiermittel in Klammern stehenden Zahlen geben die Viskosität des Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsproduktes als 10%-tige wässrige Lösung wieder, gemessen nach Brookfield (Spindel 1 / 100 rpm / 25°C).

#### Beispiele und Vergleichsbeispiele:

Es wurden 12 Proben unterschiedlicher Aufzeichnungsmaterialien für das Tintenstrahl-Druckverfahren hergestellt.

Dazu wurden 12 unterschiedliche Streichmassen entsprechend der obigen Grundrezeptur angesetzt, wobei jedes der drei eingeführten Pigmente 1, 2 und 3 mit jedem der Tintenfixiermittel A, B, C und D kombiniert wird. Zur Ausbildung der Tintenempfangsschichten werden die Streichmassen auf die in ihrer Herstellung vorstehend beschriebenen Papierbahn aufgetragen.

Erneut wird zur Untersuchung des „Ink-Bleeding“-Verhaltens ein Tintenstrahl drucker, Typ HP-DesignJet 2500 CP, der Firma Hewlett Packard (Druckmodus: normal ohne Farbanpassung, Druckertreiber: gestrichene Papier, schwer) verwendet unter Benutzung von UV-Tinten des gleichen Herstellers. Dazu wird jeweils ein Kontrolldruck auf die 12 Proben aufgebracht und das „Ink-Bleeding“-Verhalten der Proben visuell beurteilt.



In Tabelle 1 sind erfindungsgemäße Beispiele mit „EB“ und Vergleichsbeispiele mit „VB“ bezeichnet. Die ermittelten Meßwerte und Beurteilungen ergeben sich aus Tabelle 1:

Tabelle 1:

Beispiel	Pigment	Tintenfixiermittel	Viskosität der Streichmasse [Brookfield (Spindel 2 / 50 rpm / 25°C)]	Flächenbezogene Masse der Tinten- empfangsschicht [g/m <sup>2</sup> ]	„Ink-Bleeding“- Verhalten
3 EB	1	A	> 800	8,8	Befriedigend
4 VB	1	B	352	8,9	Schlecht
5 EB	1	C	380	8,7	Gut
6 VB	1	D	728	8,6	Schlecht
7 EB	2	A	> 800	8,9	Gut
8 VB	2	B	240	8,7	Schlecht
9 EB	2	C	208	8,4	Gut
10 VB	2	D	520	8,7	Schlecht
11 EB	3	A	> 800	8,8	Gut
12 VB	3	B	268	8,6	Sehr Schlecht
13 EB	3	C	288	8,8	Befriedigend
14 VB	3	D	560	8,8	Schlecht

Ausgehend von der Grundrezeptur 2 und den Tintenempfangsschicht-Komponenten gemäß Beispiel 9 wurde das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis variiert. Die so hergestellten Proben sollen hinsichtlich ihres „Ink-Bleeding“-Verhaltens und der Naßwischfestigkeit aufgetragener Druckbilder untersucht werden.

Zur Untersuchung dieser Naßwischfestigkeit werden die Druckbilder, an denen zuvor das „Ink-Bleeding“-Verhalten der Proben beurteilt wurde, mit Wasser beträufelt. Nach 2 Sekunden Einwirkzeit wischt man mehrmals mit einem Finger unter gleichbleibendem Druck über das Druckbild. Dabei sollte das Druckbild möglichst wenig, im Idealfall überhaupt nicht verwischt werden.

Für das Vergleichsbeispiel 15 und das erfindungsgemäße Beispiel 16 wird zur Reduzierung des Tintenfixiermittelanteils – bezogen auf 500 Gew.-Teile (Iutro) der Grundrezeptur 2 – eine geringere Menge an Tintenfixiermittel und somit eine größere Menge aller anderen Komponenten unter ständigem Rühren in einem Behälter eingetragen. Für das erfindungsgemäße Beispiel 17 und das Vergleichsbeispiel 18 wird zur Erhöhung des Tintenfixiermittelanteils – bezogen auf 500 Gew.-Teile (Iutro) der Grundrezeptur 2 – eine größere

Menge an Tintenfixiermittel und somit eine geringere Menge aller anderen Komponenten unter ständigem Rühren in einem Behälter eingetragen.

Die sich anschließende Herstellung der Proben und das jeweilige Aufbringen eines Kontrolldruckes geschieht entsprechend obiger Ausführungen.

Tabelle 2 gibt die eingestellten Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnisse und das jeweils visuell beurteilte „Ink-Bleeding“-Verhalten der Proben sowie die Naßwischfestigkeit der aufgetragenen Druckbilder wieder. Erneut sind erfindungsgemäße Beispiele mit „EB“ und Vergleichsbeispiele mit „VB“ bezeichnet:

Tabelle 2:

Beispiel		Tintenfixiermittel- Pigment-Verhältnisse	„Ink-Bleeding“- Verhalten	Naßwischfestigkeit
15	VB	1 : 10	Schlecht	Sehr gut
16	EB	1 : 5	Gut	Gut
9	EB	1 : 4,53	Gut	Gut
(siehe auch Tabelle 1)				
17	EB	1 : 3,3	Gut	Befriedigend
18	VB	1 : 1,5	Gut	Schlecht

Die erfindungsgemäßen Beispiele veranschaulichen besonders deutlich, daß es mit dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial überzeugend gelungen ist, ein kostengünstiges Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren zur Verfügung zu stellen, das insbesondere bei Bedruckung mit Aufzeichnungstinten auf Pigmentbasis eine hervorragende Fixierung der aufgetragenen Tinten garantiert und so das sogenannte „Ink-Bleeding“ reduziert, was bei den Vergleichsbeispielen nicht gegeben ist. Die erfindungsgemäßen Beispiele zeigen ferner, daß das neue Aufzeichnungsmaterial eine akzeptable Naßwischfestigkeit aufgetragener Druckbilder sicherstellt, wozu die Vergleichsbeispiele nicht in der Lage sind.

#### Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren mit einem Substrat und einer Tintenempfangsschicht, die auf mindestens eine Seite des Substrates aufgebracht ist, wobei die Tintenempfangsschicht ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt sowie ein anorganisches Pigment enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß
  - die Tintenempfangsschicht mindestens ein Tintenfixiermittel aufweist, das aus einem mittelmolekularen verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt besteht,
  - das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12 µm vorliegt und
  - das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 6 liegt.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von einschließlich 1 : 3 bis einschließlich 1 : 5,5 liegt.
3. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die flächenbezogene Masse der Tintenempfangsschicht zwischen 4 und 15 g/m<sup>2</sup> liegt.
4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die flächenbezogene Masse der Tintenempfangsschicht zwischen 7 und 9 g/m<sup>2</sup> liegt.
5. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen Substrat und Tintenempfangsschicht mindestens eine Zwischenschicht angeordnet ist.
6. Verfahren zur Aufzeichnung nach dem diskontinuierlichen Tintenstrahl-Druck-Verfahren mit einer Aufzeichnungstinte auf Pigmentbasis und mit einem Aufzeichnungsmaterial, das ein Substrat und eine Tintenempfangsschicht, die auf mindestens eine Seite des Substrates aufgebracht ist, umfaßt, wobei die Tintenempfangs-

schicht ein Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt sowie ein anorganisches Pigment enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß

- die Tintenempfangsschicht mindestens ein Tintenfixiermittel aufweist, das aus einem mittelmolekularen verzweigten Amin-Epichlorhydrin-Kondensationsprodukt besteht,
- das anorganische Pigment zu mindestens 80 Gew.-% mit einer Teilchengröße in einem Bereich zwischen 6 und 12 µm vorliegt und
- das Tintenfixiermittel-Pigment-Verhältnis in einem Bereich von 1 : 2 bis 1 : 6 liegt.

## 【手続補正書】

【提出日】平成14年5月23日(2002.5.23)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【書類名】明細書

【発明の名称】インクジェット印刷方式のための記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体と、支持体の少なくとも1面に塗工されているインク受容層とを有し、その際、インク受容層がアミン-エピクロロヒドリン縮合物および顔料を含有する、インクジェット印刷方式のための記録材料において、

・インク受容層が、中程度の分子の分枝鎖アミン-エピクロロヒドリン縮合物からなるインク定着剤を少なくとも1種含有し、かつ

・インク受容層中のインク定着剤の全量の少なくとも70質量%を構成し、

・顔料は、少なくとも80質量%までが6～12 $\mu$ mの範囲内の粒径である無機顔料からなり、

・インク受容層の顔料含量が30～70質量%であり、かつ

・インク定着剤-顔料比が1：2～1：6の範囲内である

ことを特徴とする記録材料。

【請求項2】顔料が無機顔料からの顔料混合物である、請求項1記載の記録材料。

【請求項3】インク定着剤-顔料比が1：3以上1：5.5以下の範囲内である、請求項1または2記載の記録材料。

【請求項4】インク受容層の単位面積当たりの質量が4～15g/m<sup>2</sup>である、請求項1から3までのいずれか1項記載の記録材料。【請求項5】インク受容層の単位面積当たりの質量が7～9g/m<sup>2</sup>である、請求項1から3までのいずれか1項記載の記録材料。

【請求項6】支持体とインク受容層との間に少なくとも1種の間相が配置されている、請求項1から5までのいずれか1項記載の記録材料。

【請求項7】顔料をベースとする記録インク、および、支持体と、支持体の少なくとも1面に塗工されているインク受容層とを含む記録材料を用い、その際、インク受容層がアミン-エピクロロヒドリン縮合物および顔料を含有する、非連続的なインクジェット印刷方式による記録方式において、

・インク受容層が、中程度の分子の分枝鎖アミン-エピクロロヒドリン縮合物からなるインク定着剤を少なくとも1種含有し、かつ

・インク受容層中のインク定着剤の全量の少なくとも70質量%を構成し、

・顔料は、少なくとも80質量%までが6～12 $\mu$ mの範囲内の粒径である無機顔料からなり、

・インク受容層の顔料含量が30～70質量%であり、かつ

・インク定着剤-顔料比が1：2～1：6の範囲内である

ことを特徴とする記録方式。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、支持体と、支持体の少なくとも1面に塗工されているインク受容層とを有し、その際、インク受容層がアミン-エピクロロヒドリン縮合物および無機顔料を含有する、インクジェット印刷方式のための記録材料に関する。さらに本発明は、新規の記録材料を利用した、非連続的なインクジェット印刷方式による記録方式に関する。

【0002】

アミン化合物とエピハロヒドリンとをベースとして製造された反応生成物は、インクジェット記録材料のインク受容層のための助剤として公知である。

【0003】

インクジェットプリンタを用いて製造された、卓越した印刷品質が顕著であるはずの印刷画像の耐水性を改善するために、例えば特開平11-277888号公報では直鎖カチオン性樹脂を含有する助剤が提案されており、この場合この助剤は、第2級アミン含有アミン成分と、少なくとも2種の別のアミノ基およびエピハロヒドリンを含有するアミン成分との反応生成物として形成されている。

【0004】

特開平11-277887号公報には同様に、インクジェットプリンタを用いて製造された印刷画像におけるいわゆる“インク・ブリーディング”の低減に関して、上記で議論された刊行物に対して変更された直鎖カチオン性樹脂の構造形と比較可能ではあるが、しかし刊行物の記載内容により拡張されている作用とを有する、耐水性が向上した助剤が記載されている。上記で議論された2つの刊行物には、提案された助剤を含有する20%水溶液の、50～500 mPa・sの粘性率（B型；30）がそれぞれ記載されている。

【0005】

特開平10-152544号公報の課題は、水性インクを用いて製造された印刷画像の場合、単にわずかな“インク・ブリーディング”を許し、さらに、印刷画像の高い色濃度および卓越した耐水性を可能にするインクジェット記録用紙を提供することである。この課題は、分枝鎖カチオン性樹脂の形の被覆材料への添加により解決されるはずであり、この場合この樹脂はアンモニアと少なくとも1種の好ましくは第1級アミン、第2級アミンまたは第3級アミンとエピハロヒドリンとの反応生成物として存在する。さらに、アミンとしてポリアルキレンポリアミンおよびアルカノールアミンが好ましい。このカチオン性樹脂の10%水溶液の粘性率は1～30 mPa・sであり、この場合この粘性率はブルックフィールド（60 r・p・m./25）により測定された値である。

【0006】

水性インクのドットが単にわずかに滲むに過ぎず、高い色濃度および卓越した耐水性を有する印刷画像を可能にするインクジェット記録用紙のための製造法を開示するという目的に伴い、特開平9-240139号公報では分枝鎖カチオン性樹脂の塗工体が提案されており、この場合この塗工体はポリアルキレン・ポリアミンとエピハロヒドリンと、場合によりさらに脂肪族アミン成分との反応生成物として形成されている。提案されたカチオン性樹脂を含有する10%水溶液の粘性率は30 mPa・sであることが記載されており、この場合この粘性率はブルックフィールド（60 r・p・m./25）により測定された値である。

【0007】

上記で議論された刊行物からは、教示として、助剤として利用すべき、有利に中程度の分子の直鎖かまたは低分子の分枝鎖の形のカチオン性樹脂を選択することが見て取れる。それに対して、この上記刊行物からは、カチオン性樹脂とインク受容層中に存在する顔料との可能な量の比に関する指摘も、それぞれの顔料の殊に調節すべき性質に関する指摘も見取ることができない。

【0008】

欧州特許出願公開第0914962号明細書に相応して、殊に良好に接着され、高い耐水性が顕著である表面を有する記録材料の卓越したインクジェット記録特性および優れたオフセット印刷適性が達成されるはずである。上記刊行物の実施態様によれば、課題はインク受容層中の直鎖カチオン性樹脂により解決され、その際、このカチオン性樹脂の例としてとりわけジメチルアミン・エピクロロヒドリン重縮合物が挙げられる。カチオン性樹脂に加え、インク受容層はさらに結合剤および場合により顔料を含有する。この場合、上記刊行物から、インク受容層中の顔料の有利な性質の指摘を見て取ることが不可能である。また、上記刊行物にはカチオン性樹脂とインク受容層の別の成分との有利な混合比が開示されていない。

## 【 0 0 0 9 】

最後に、欧州特許出願公開第 0 6 0 2 3 2 6 号明細書には、2 ~ 2 0 0 0 の重合度を有する直鎖ジメチルアミン - エピクロロヒドリンアダクトの第 4 級塩が、インクジェット記録用紙の記録層中の低分子のインク定着剤として開示されている。(メタ)アクリルアミド - ジアリルアミンコポリマーとの組み合わせで、インク定着適性の上昇に加え、塗工された印刷画像の色差は回避されるはずである。

## 【 0 0 1 0 】

特に、上記刊行物に開示された記録層中で使用される限りにおいては、適当な無機顔料および適当な有機顔料には、粒径が 4  $\mu\text{m}$  未満の範囲内である顔料が該当する。

## 【 0 0 1 1 】

久しく、顔料をベースとする記録インクが有機着色剤をベースとするインク、殊に酸性アゾ着色剤に代わって使用されることはほとんどなかった。この種の記録インクの場合、退色および変色する印刷画像の問題と関連する有機着色剤のわずかな光安定性は問題が多く、この問題は、従来、記録インク中の UV 吸収剤、およびインクジェット記録材料中の色安定化剤を用いて、単に不十分に解決され得るに過ぎなかった。

## 【 0 0 1 2 】

この間により頻繁に使用された、顔料をベースとする記録インクは、有機着色剤をベースとする上記で議論されたインクよりも本質的に高い光安定性を有しているが、しかしながら顔料をベースとする記録インクの場合、“インク - ブリーディング”の問題が存在し、この場合この問題は、互いに接して直接境界を成し、種々の色を有する印刷パターンが、印刷工程後に互いの中へと直接滲むことであると解釈できる。本発明による記録材料は、顔料をベースとする記録インクとの使用のために開発され、“インク - ブリーディング”の問題を著しく低減させる。

## 【 0 0 1 3 】

インクジェット印刷の場合、原則的に、液滴を製造する 2 つの異なる方式は区別される。

## 【 0 0 1 4 】

連続的な方式では圧力下でノズルから噴射されたインクジェットが設けられ、このインクジェットは、表面張力に基づき所定の距離でノズルから極めて小さな液滴に分かれる。小液滴は帯電され、引き続き、製造すべき印刷画像に応じて、電子的に制御された偏向板の電場により、受容器中に向けられるかまたは記録材料上に吐出される。

## 【 0 0 1 5 】

非連続的な、いわゆる“ドロップ - オン - デマンド”方式の場合、記録材料上で画素が製造されるべき時にのみ、インク小液滴は製造すべき印刷画像に応じて製造され、ノズルから噴射される。この場合、“ドロップ - オン - デマンド”プリンタの一種はピエゾ効果を利用し、その際、電氣的に制御されたピエゾ素子は記録インクをタンクから分離し、この小液滴はノズルから外側へ噴射される。これに対して、“バブルジェット”プリンタは電氣的に制御された加熱要素を利用し、この加熱要素は最少量の水性インクを気泡中に生じさせる。結果として生じる蒸気圧は液滴を噴射する。

## 【 0 0 1 6 】

本発明は、双方の非連続的な方式で使用され得る記録材料に関する。

## 【 0 0 1 7 】

本発明の課題は、インクジェット印刷方式のための、経済的な視点から廉価な記録材料を提供することであり、この記録材料は、殊に、顔料をベースとする記録インクを用いて非連続的な方式で印刷されるのに適当である。殊に、新規の記録材料は、塗工されたインクの卓越した定着性を保証し、従っていわゆる“インク - ブリーディング”を低減させるはずである。新規の記録材料を着色されたインクに適合させることにより、塗工された印刷画像の高い光安定性が可能となるはずである。

## 【 0 0 1 8 】

着色されたインクは有利にポスター印刷に使用され、このように製造されたポスターは例えば広告板として直射日光にさらされているため、各々の黄変傾向に対する高い安定性が

顕著である新規の記録材料を提供することが好ましい。最後に、記録材料は塗工された印刷画像の、受容可能な湿潤時の耐擦性 (N a s s w i s c h f e s t i g k e i t) を保証するべきである。

#### 【 0 0 1 9 】

徹底的な実験室での実験および製品の実験により、本願発明者らは、

- ・インク受容層が、中程度の分子の分枝鎖アミン - エピクロロヒドリン縮合物からなるインク定着剤を少なくとも 1 種含有し、かつ
- ・インク受容層中のインク定着剤の全量の少なくとも 7 0 質量 % を構成し、
- ・顔料は、少なくとも 8 0 質量 % までが 6 ~ 1 2  $\mu$  m の範囲内の粒径である無機顔料からなり、
- ・インク受容層の顔料含量が 3 0 ~ 7 0 質量 % であり、かつ
- ・インク定着剤 - 顔料比が 1 : 2 ~ 1 : 6 の範囲内である

ことにより特徴付けられる、支持体と、支持体の少なくとも 1 面に塗工されているインク受容層とを有し、その際、インク受容層がアミン - エピクロロヒドリン縮合物および顔料を含有する、インクジェット印刷方式のための記録材料により課題が解決されることを見出した。

#### 【 0 0 2 0 】

アミン - エピクロロヒドリン縮合物が 1 0 % 水溶液として 2 0 m P a  $\cdot$  s ~ 5 0 m P a  $\cdot$  s の範囲内の粘性率を有する限りにおいて、本発明の範囲内でこのアミン - エピクロロヒドリン縮合物は中程度の分子である。この場合、上記粘性率はブルックフィールド (スピンドル 1 / 1 0 0 r . p . m . / 2 5 ) により測定されたものである。

#### 【 0 0 2 1 】

本発明は、場合により別のインク定着剤と一緒にインク受容層中に組込まれている少なくとも 1 種のインク定着剤としてのアミン - エピクロロヒドリン縮合物の選択に基づく。アミン - エピクロロヒドリン縮合物が中程度の分子の分枝鎖の形で存在することは本発明にとって本質的なことである。アミン - エピクロロヒドリン縮合物の別の実施態様は、種々の理由から不適当であることが判明し ; 例えば低分子の非分枝鎖アミン - エピクロロヒドリン縮合物の使用は不可能であり、それというのもそのようなアミン - エピクロロヒドリン縮合物を含有する記録材料は、遊離アミンによる過度に強力な臭気の形成を有するからである。

#### 【 0 0 2 2 】

インク受容層が、インク定着剤として専ら上記段落の実施形式による中程度の分子の分枝鎖アミン - エピクロロヒドリン縮合物を含有することは可能である。本発明の認識に相應して、中程度の分子の分枝鎖アミン - エピクロロヒドリン縮合物に対して付加的に、他のインク定着剤を同時に使用することも可能であり、その際、ここではこれに限定されるものではないが ポリジアリル - ジメチル - アンモニウム塩化物、カチオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリレート、ポリビニルアミン、ポリエチレンイミンおよびポリジシアンジアミドから選択された 1 種以上の化合物が考え得るが、但しこれはこれらの他のインク定着剤が、インク定着剤の全量に対して 3 0 質量 %、殊に 1 0 質量 % 以下の量で存在するという前提に基づくものである。

#### 【 0 0 2 3 】

さらに、本願発明者らは、インク定着剤 - 顔料比が - インク受容層中の顔料およびインク定着剤の質量百分率に対して - 1 : 2 ~ 1 : 6 の範囲内に存在すべきであることを見出し、その際、質量百分率は、インク受容層中に組み込まれた全てのインク定着剤かまたは全ての顔料に関するものである。

#### 【 0 0 2 4 】

しかしながら本願発明者らにとって、上記で詳説された特徴と同時に、顔料が、少なくとも 8 0 質量 % までが 6 ~ 1 2  $\mu$  m の範囲内の粒径である無機顔料からなる場合に限って、本発明の基礎をなす課題が完全にかつ納得のいくように解決され得るということは完全に驚異的なことであり、この場合上記の粒径は D 5 0 値として測定されたものである (マル



バーン (Malvern) - 即ち、測定は顔料製造者の指示によれば、Malvern社のレーザー測定機器、マスタサイザ (Master-Sizer) S型を使用しながら行われる)。さらに、本発明による記録材料のインク受容層の顔料含量は30～70質量%の範囲内に存在すべきである。

【0025】

第一に、上記の組み合わせられた特徴が、上記の要求された多数の特性を有する記録材料を可能にすることを見出したことは、本願発明者らの功績である。

【0026】

比較実験により、ポリジアリル - ジメチル - アンモニウム塩化物 (ポリ - DADMAC) をインク定着剤として使用する場合、“インク - ブリーディング”挙動は明らかにより不良であることが判明した。ポリエチレンイミンまたはポリジシアンジアミドを使用することは、このカチオン性ポリマーを有する記録材料の高められた黄変傾向に基づき、不可能である。

【0027】

1 : 2 ~ 1 : 6 である、本発明によるインク定着剤 - 顔料比は、一方で、非常に低下する湿潤時の耐擦性により制限され、この場合この湿潤時の耐擦性はインク定着剤がより多量であり、インク定着剤 - 顔料比が1 : 2を超える場合にはもはや受容不可能であって、他方で、本発明によるインク定着剤 - 顔料比は一層不良になっている“インク - ブリーディング”挙動により制限され、この場合この“インク - ブリーディング”挙動は、インク定着剤がより少量であり、インク定着剤 - 顔料比が1 : 6を超える場合にはもはや確信をもって拒絶することは不可能である。

【0028】

本発明の基礎をなす一連の実験の結果に相応して、本願発明者らは、インク定着剤 - 顔料比が - インク受容層中の顔料およびインク定着剤の質量百分率に対して - 1 : 3 以上 1 : 5 . 5 以下の範囲内にある場合、新規の記録材料の殊に良好な性質が存在することを見出し、その際、質量百分率は再度、インク受容層中に組み込まれている全てのインク定着剤かまたは全ての顔料に関するものである。

【0029】

本発明による記録材料のインク受容層は、結合剤と共結合剤とからの、10～55質量%の範囲内の含量を含む。この場合、エチレンビニルアセテートの水性ポリマー分散液、および殊にスチレンブタジエンラテックス、ポリアクリレート、および部分的または完全に鹸化されたポリビニルアルコールの溶液が好ましいことが実証され、この場合これらは単独かまたは組み合わせて使用される。

【0030】

無機顔料として、殊に水酸化アルミニウムおよびシリカゲルおよび沈降珪酸が良好であることが実証された。この場合、この水酸化アルミニウムおよびシリカゲルおよび沈降珪酸は、それぞれアルミニウムまたは酸化アルミニウムで変性されて形成されていても、変性されずに形成されていてもよい。無機顔料からの顔料混合物も考え得る。

【0031】

インク受容層中のインク定着剤の全含量が5～30質量%の範囲内、好ましくは5～20質量%の範囲内にある場合に有利であることが判明し、その際、高い単位面積当たりの質量を有するインク受容層を塗布する場合、この全含量は、上記範囲内でどちらかというところ下限が選択され得る傾向にある。これに限定されるものではないが、他の成分、例えば苛性ソーダ液、光沢剤および消泡剤は、必要に応じて添加され、かつインク受容層の5質量%までを構成し、その際、インク受容層中の個々の含量は100質量%まで補填される。

【0032】

要求の多様さに満足のいくように適合させるために、インク受容層の単位面積当たりの質量は過度に低く選択されるべきではなく、それというのも、さもなければ湿潤時の耐擦性の減少が強すぎ、かつまさに“インク - ブリーディング”はほとんど低減され得ないからである。上記に次いで、インク受容層の単位面積当たりの質量は何よりも経済的な観点か

ら限定されている。

【0033】

多数の実験において、インク受容層は上下に配置されている2種の層で形成されており、その際、好ましい実施態様によれば、下層が支持体かまたは支持体上に塗工された配合体層と接着しており、その一方で上層が下層上に塗布されていることが有利であることが判明した。第1の層が $4 \sim 12 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $6 \sim 8 \text{ g/m}^2$ の単位面積当たりの質量を有し、第2の層が $2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $4 \sim 6 \text{ g/m}^2$ の単位面積当たりの質量を有する場合に、殊に好ましい結果が達成され得る。第1および第2の層のために、本発明にとって本質的である成分の選択およびこれらの成分の互いの比に関して、殊に、好ましい実施態様においても原則的に同様の教示が適用される。この第1および第2の層は、この記載を引用すべき開示に相応して同じ助剤成分をも有する。

【0034】

インク受容層が単に単一の層で形成される場合、この層の単位面積当たりの質量は $4 \sim 15 \text{ g/m}^2$ が好ましく、その際、殊に $5 \sim 10 \text{ g/m}^2$ の範囲、極めて殊に $7 \sim 9 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。

【0035】

支持体とインク受容層の単一の層との間か、または好ましい実施態様では支持体とインク受容層の第1の層との間に少なくとも1つの配合体層が配置されており、この場合この配合体層は好ましくは $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲内の単位面積当たりの質量を有する。配合体層は単一のデンプン塗工体として形成されていてよい。

【0036】

殊に好ましい実施態様において、本発明による記録材料は、インク受容層を有する面の反対側に位置する面上に、インク受容層として、しかしながら単一のデンプン塗工体として形成されていてよい裏面被覆体を含む。この裏面被覆体はまさにデンプン塗工体として良好な取扱い性を保証するために利用され、従ってインクジェットプリンタ中での搬送困難性に不自由な点はない。また、単一のデンプン塗工体を用いて、殊にオフセット印刷方式における改善された印刷適性を達成することも可能である。裏面被覆体として形成されたデンプン塗工体は、好ましくは $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ の範囲内の単位面積当たりの質量を有する。殊に、支持体は巻取紙であることが好ましい。

【0037】

さらに本発明は、顔料をベースとする記録インクと記録材料とを用いた非連続的なインクジェット印刷方式による記録方式にも関する。この場合、記録材料は支持体と、支持体の少なくとも1面に塗工されているインク受容層とを含み、その際、インク受容層はアミン-エピクロロヒドリン縮合物および顔料を含有し、その際、

- ・インク受容層は、中程度の分子の分枝鎖アミン-エピクロロヒドリン縮合物からなるインク定着剤を少なくとも1種含有し、かつ
- ・インク受容層中のインク定着剤の全量の少なくとも70質量%を構成し、
- ・顔料は、少なくとも80質量%までが $6 \sim 12 \mu\text{m}$ の範囲内の粒径である無機顔料からなり、
- ・インク受容層の顔料含量は30～70質量%であり、かつ
- ・インク定着剤-顔料比は1：2～1：6の範囲内である。

【0038】

同様に、本発明は、顔料をベースとする記録インクと、上記の他の実施態様に相応して形成されていてよい本発明による記録材料とを用いた、非連続的なインクジェット印刷方式による記録方式を含む。

【0039】

新規の方法は”ドロップ-オン-デマンド”プリンタを用いた新規の記録材料の印刷を意図するものであり、この場合、このプリンタはピエゾ効果か、または”バブルジェット”プリンタとして最小のインク小液滴を噴射するための電氣的に制御された加熱要素を利用する。

## 【 0 0 4 0 】

明細書および特許請求の範囲に記載された単位面積当たりの質量に関する記載は、別に記載がない限り Gew. - % (質量%) および Gew. - T e i l e n (質量部) に関し、それぞれ " a t r o " - G e w i c h t、即ち絶対乾燥質量部に関する。略語 " l u t r o " は空気乾燥を意味し、使用される場合には、このように符号を付けられた成分はこれらの成分の市販の供給形中に記載されることを意味する。

## 【 0 0 4 1 】

以下の例および比較例により、本発明は十分に明確に説明される：

支持体の製造：

長網抄紙機上で、支持体として巻取紙を、漂白され粉碎された広葉樹および針葉樹のパルプから、通常の量の通常の添加物を添加しながら  $82 \text{ g} / \text{m}^2$  の単位面積当たりの質量で製造する。巻取紙は表面に  $0.3 \text{ g} / \text{m}^2$  のデンプン配合体を得ており、裏面に  $1 \text{ g} / \text{m}^2$  のデンプン配合体を塗工する。

## 【 0 0 4 2 】

本発明による例 3、7 および 11 並びに比較例 1、2、4、5、6、8、9、10 および 12 に関するインク受容層のための塗工体を製造するための基本処方：

容器中に、合計 500 質量部 ( l u t r o ) に対して、常に攪拌しながら以下の成分を添加する：

## 【 0 0 4 3 】

【表 1】

成分	%- 含量 (atro)	固体含量 [%]	%- 含量 (lutro)
水	—	—	278,7
苛性ソーダ液 [10%]	0,3	10	3,0
顔料	58,9	100	58,9
光沢剤	2,9	50	5,8
結合剤 (完全に鹸化された PVAI <sup>*1</sup> ) と 共結合剤 (EVAC <sup>*2</sup> ) とからの混合物	24,8	20	126,6
インク定着剤	13,0	50	26,0
消泡剤	0,1	10	1,0
合計	100	20	500

\*<sup>1</sup>：ポリビニルアルコール

\*<sup>2</sup>：エチレン-ビニルアセテート

## 【 0 0 4 4 】

顔料として、以下の平均粒径および比内部表面積 ( s p e z i f i s c h e i n n e r e O b e r f l a e c h e ) の場合に  $1.2 \text{ ml} / \text{g}$  の細孔容積を有する、アルミニウム変性されていないシリカゲルを使用した：

## 【 0 0 4 5 】

【表 2】

	顔料 1	顔料 2	顔料 3
粒径 [μm]	6.5	8	10
比内部表面積 [m <sup>2</sup> /g]	390	290	390

## 【 0 0 4 6 】

インク定着剤として、例ではそれぞれ以下の相違を有するアミン-エピクロロヒドリン縮合物を用意する：

- インク定着剤 A：低分子、非分枝鎖 (  $12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  )
- インク定着剤 B：中程度の分子、非分枝鎖 (  $36.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  )

- インク定着剤 C : 中程度の分子、分枝鎖 ( 3 5 m P a ・ s )
- インク定着剤 D : 高分子、非分枝鎖 ( 9 1 m P a ・ s )

インク定着剤の上記一覧中のカッコ中にある数字は、10%水溶液としてのアミン・エピクロロヒドリン縮合物の粘性率を示し、この場合この粘性率は再度ブルックフィールド(スピンドル 1 / 100 r . p . m . / 25 ) により測定されたものである。

【0047】

例および比較例：

異なる記録材料の12種の試料をインクジェット印刷方式のために製造した。

【0048】

それに加え、上記の基本処方に相応する12種の異なる塗工体を調合し、その際、導入された3種の顔料1、2および3のそれぞれをインク定着剤A、B、CおよびDとそれぞれ組み合わせる。インク受容層を形成するために、塗工体を、製造において上記された巻取紙上に塗工する。

【0049】

再度、“インク・ブリーディング”挙動の試験を行うために、Hewlett Packard社のHP-デザインジェット(DesignJet)2500CP型のインクジェットプリンタ(印刷モード：標準色補正なし、印刷用紙：厚手コート紙)を、同製造者のUVインクを使用しながら使用する。それに加え、それぞれ12種の試料上に制御圧力を加え、試料の“インク・ブリーディング”挙動を目視により評価する。

【0050】

第1表では、本発明による例は“EB”で印付けられており、比較例は“VB”で印付けられている。認められた測定値および評価は第1表に記載されている：

【0051】

【表3】

第1表：

例	顔料	インク定着剤	塗工体の粘性率 [ブルックフィールド (スピンドル 2 / 50 rpm / 25°C)]	インク受容層の 単位面積当たり の質量 [g/m <sup>2</sup> ]	“インク・ ブリーディング” 挙動
1 VB	1	A	> 800	8.8	満足
2 VB	1	B	352	8.9	不良
3 EB	1	C	380	8.7	良好
4 VB	1	D	728	8.6	不良
5 VB	2	A	> 800	8.9	良好
6 VB	2	B	240	8.7	不良
7 EB	2	C	208	8.4	良好
8 VB	2	D	520	8.7	不良
9 VB	3	A	> 800	8.8	良好
10 VB	3	B	268	8.6	極めて不良
11 EB	3	C	288	8.8	満足
12 VB	3	D	560	8.8	不良

【0052】

例1、5および9は確かに良好または満足のいく“インク・ブリーディング”挙動を有するが、しかしながら過度の臭気発生に基づき、使用不可能である。

【0053】

基本処方および例7によるインク受容層成分を基にしてインク定着剤・顔料比を変化させた。このように製造された試料は、この試料の“インク・ブリーディング”挙動と、塗工

された印刷画像の湿潤時の耐擦性とに関して試験されるべきである。

【 0 0 5 4 】

この湿潤時の耐擦性の試験のために、予め試料の " インク - ブリーディング " 挙動を評価した印刷画像に水を滴下した。2 秒の作用時間後、数回指で均一な圧力で画像を軽く擦る。この場合、印刷画像は可能な限り低い程度で文字が不鮮明になるべきであり、理想的にはおおむね文字が不鮮明にならないべきである。

【 0 0 5 5 】

比較例 1 3 および本発明による例 1 4 のために、 - 基本処方の 5 0 0 質量部 ( l u t r o ) に対して - インク定着剤含量を低下させるために、より少量のインク定着剤と、従ってより多量の別の全ての成分を、常に攪拌しながら容器中に導入する。本発明による例 1 5 および比較例 1 6 のために、 - 基本処方の 5 0 0 質量部 ( l u t r o ) に対して - インク定着剤含量を増加させるために、より多量のインク定着剤と、従ってより少量の別の全ての成分を、常に攪拌しながら容器中に導入する。

【 0 0 5 6 】

上記実施態様に相応して、引き続き試料を製造し、それぞれ制御圧力を加える。

【 0 0 5 7 】

第 2 表は、調節されたインク定着剤 - 顔料比、および目視的に評価されたそれぞれの試料の " インク - ブリーディング " 挙動、および塗工された印刷画像の湿潤時の耐擦性を示す。再度、本発明による例は " E B " で印付けられており、比較例は " V B " で印付けられている。

【 0 0 5 8 】

【 表 4 】

第 2 表 :

例	インク定着剤 - 顔料比	" インク - ブリーディング " 挙動	湿潤時の耐擦性
13 VB	1 : 10	不良	極めて良好
14 EB	1 : 5	良好	良好
7 EB (第 1 表も参照のこと)	1 : 4.53	良好	良好
15 EB	1 : 3.3	良好	満足
16 VB	1 : 1.5	良好	不良

【 0 0 5 9 】

本発明による例は、インクジェット印刷方式のための廉価な記録材料の提供が、本発明による記録材料を用いて満足のいくように成功することを殊に明確に具体的に示し、この場合この記録材料は、殊に顔料をベースとする記録インクを用いて印刷する際に、塗工されたインクの卓越した定着を保証し、従っていわゆる " インク - ブリーディング " を低減するものであり、これは比較例では示されていない。さらに本発明による例は、新規の記録材料が、塗工された印刷画像の受容可能な湿潤時の耐擦性を保証するのに対し、比較例はこれを保証することが不可能であることを示す。インクジェット印刷方式のための記録材料の有用性のための条件は、とりわけ過度に臭気が発生しないことであり、そのため比較例の一部は拒絶されるべきであり、かつ本発明による例のみがこの点をも満足させることが可能である。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/12116
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 B41M5/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 B41M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 947 350 A (OJI PAPER CO) 6 October 1999 (1999-10-06) page 4, line 26 - line 33 page 4, line 38 - line 43 page 8, line 10 page 8, line 14 - line 21 page 8, line 35; claim 10; examples I-6	1-6
Y	page 4, line 31 - line 33	1-6
X	EP 1 029 703 A (OJI PAPER CO) 23 August 2000 (2000-08-23) page 8, line 54 - line 59 page 9, line 6 - line 8 page 9, line 40 - line 53; examples I-3	1-6
Y	page 9, line 6 - line 7 page 24, line 12 - line 13 -/-	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 February 2002		Date of mailing of the international search report 26/02/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Spyropoulou, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Inv. No. and Application No. PCT/EP 01/12116
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 914 962 A (OJI PAPER CO) 12 May 1999 (1999-05-12) cited in the application page 3, line 51 - line 53 page 4, line 49 - line 54 page 5, line 2 - line 4 page 5, line 20 - line 28 -----	1-6
Y	EP 0 602 326 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 22 June 1994 (1994-06-22) cited in the application page 4, line 27 - line 38; claim 1 page 6, line 33 - line 35; example 1 -----	1-6
Y	US 5 180 624 A (KOJIMA YUTAKA ET AL) 19 January 1993 (1993-01-19) page 4, line 35 - line 40 column 6, line 13 - line 16 column 11, line 35; examples 11-13 -----	1-6
Y	EP 1 033 259 A (OJI PAPER CO) 6 September 2000 (2000-09-06) page 6, line 1 - line 4 page 10, line 32 - line 38; example 1 -----	1-6
Y	DE 196 44 014 A (STORA PUBLICATION PAPER AG) 7 May 1998 (1998-05-07) column 3, line 63 - line 68 -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family membersInt. Application No.  
PCT/EP 01/12116

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0947350 A	06-10-1999	JP 2000094826 A	04-04-2000
		JP 2000052649 A	22-02-2000
		CN 1246561 A	08-03-2000
		EP 0947350 A1	06-10-1999
		JP 11342669 A	14-12-1999
		US 6277498 B1	21-08-2001
EP 1029703 A	23-08-2000	JP 2000233566 A	29-08-2000
		JP 2000280616 A	10-10-2000
		JP 2001018517 A	23-01-2001
		JP 2001030620 A	06-02-2001
		CN 1264650 A	30-08-2000
		EP 1029703 A1	23-08-2000
EP 0914962 A	12-05-1999	JP 11138976 A	25-05-1999
		EP 0914962 A2	12-05-1999
		US 6326075 B1	04-12-2001
EP 0602326 A	22-06-1994	JP 6234268 A	23-08-1994
		DE 69307113 D1	13-02-1997
		DE 69307113 T2	15-05-1997
		EP 0602326 A1	22-06-1994
		US 5496634 A	05-03-1996
		US RE36303 E	14-09-1999
US 5180624 A	19-01-1993	JP 1078877 A	24-03-1989
		JP 2091330 C	18-09-1996
		JP 8002686 B	17-01-1996
		DE 3832112 A1	30-03-1989
		FR 2620655 A1	24-03-1989
		GB 2210071 A , B	01-06-1989
EP 1033259 A	06-09-2000	JP 2000247018 A	12-09-2000
		EP 1033259 A2	06-09-2000
DE 19644014 A	07-05-1998	DE 19644014 A1	07-05-1998
		AT 206783 T	15-10-2001
		DE 59704892 D1	15-11-2001
		WO 9819011 A1	07-05-1998
		EP 0935695 A1	18-08-1999
		ES 2162329 T3	16-12-2001



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Inv.- PCT/EP 01/12116
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 B41M5/00		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 B41M		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 947 350 A (OJI PAPER CO) 6. Oktober 1999 (1999-10-06) Seite 4, Zeile 26 - Zeile 33 Seite 4, Zeile 38 - Zeile 43 Seite 8, Zeile 10 Seite 8, Zeile 14 - Zeile 21 Seite 8, Zeile 35; Anspruch 10; Beispiele 1-6	1-6
Y	Seite 4, Zeile 31 - Zeile 33	1-6
X	EP 1 029 703 A (OJI PAPER CO) 23. August 2000 (2000-08-23) Seite 8, Zeile 54 - Zeile 59 Seite 9, Zeile 6 - Zeile 8 Seite 9, Zeile 40 - Zeile 53; Beispiele 1-3	1-6
Y	Seite 9, Zeile 6 - Zeile 7 Seite 24, Zeile 12 - Zeile 13	1-6
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *S* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. Februar 2002		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 26/02/2002
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 8118 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Spyropoulou, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT		Inventar Anales Aktenzeichen PCT/EP 01/12116
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beiz. Anspruch Nr.
Y	EP 0 914 962 A (OJI PAPER CO) 12. Mai 1999 (1999-05-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 51 - Zeile 53 Seite 4, Zeile 49 - Zeile 54 Seite 5, Zeile 2 - Zeile 4 Seite 5, Zeile 20 - Zeile 28 -----	1-6
Y	EP 0 602 326 A (MITSUBISHI PAPER MILLS LTD) 22. Juni 1994 (1994-06-22) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeile 27 - Zeile 38; Anspruch 1 Seite 6, Zeile 33 - Zeile 35; Beispiel 1 -----	1-6
Y	US 5 180 624 A (KOJIMA YUTAKA ET AL) 19. Januar 1993 (1993-01-19) Seite 4, Zeile 35 - Zeile 40 Spalte 6, Zeile 13 - Zeile 16 Spalte 11, Zeile 35; Beispiele 11-13 -----	1-6
Y	EP 1 033 259 A (OJI PAPER CO) 6. September 2000 (2000-09-06) Seite 6, Zeile 1 - Zeile 4 Seite 10, Zeile 32 - Zeile 38; Beispiel 1 -----	1-6
Y	DE 196 44 014 A (STORA PUBLICATION PAPER AG) 7. Mai 1998 (1998-05-07) Spalte 3, Zeile 63 - Zeile 68 -----	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören				Int. ... nationales Aktenzeichen PCT/EP 01/12116	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung		
EP 0947350 A	06-10-1999	JP 2000094826 A	04-04-2000		
		JP 2000052649 A	22-02-2000		
		CN 1246561 A	08-03-2000		
		EP 0947350 A1	06-10-1999		
		JP 11342669 A	14-12-1999		
		US 6277498 B1	21-08-2001		
EP 1029703 A	23-08-2000	JP 2000233566 A	29-08-2000		
		JP 2000280616 A	10-10-2000		
		JP 2001018517 A	23-01-2001		
		JP 2001030620 A	06-02-2001		
		CN 1264650 A	30-08-2000		
		EP 1029703 A1	23-08-2000		
EP 0914962 A	12-05-1999	JP 11138976 A	25-05-1999		
		EP 0914962 A2	12-05-1999		
		US 6326075 B1	04-12-2001		
EP 0602326 A	22-06-1994	JP 6234268 A	23-08-1994		
		DE 69307113 D1	13-02-1997		
		DE 69307113 T2	15-05-1997		
		EP 0602326 A1	22-06-1994		
		US 5496634 A	05-03-1996		
		US RE36303 E	14-09-1999		
US 5180624 A	19-01-1993	JP 1078877 A	24-03-1989		
		JP 2091330 C	18-09-1996		
		JP 8002686 B	17-01-1996		
		DE 3832112 A1	30-03-1989		
		FR 2620655 A1	24-03-1989		
		GB 2210071 A , B	01-06-1989		
EP 1033259 A	06-09-2000	JP 2000247018 A	12-09-2000		
		EP 1033259 A2	06-09-2000		
DE 19644014 A	07-05-1998	DE 19644014 A1	07-05-1998		
		AT 206783 T	15-10-2001		
		DE 59704892 D1	15-11-2001		
		WO 9819011 A1	07-05-1998		
		EP 0935695 A1	18-08-1999		
		ES 2162329 T3	16-12-2001		

---

フロントページの続き

(74)代理人 100099483  
弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044  
弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ゲルハルト シュトルク  
ドイツ連邦共和国 フレンスブルク クロイツコッペル 2 1 アー

(72)発明者 マカト カトウ  
ドイツ連邦共和国 フレンスブルク メルクーアシュトラーク 8 9

(72)発明者 カーステン レリウス  
ドイツ連邦共和国 ムンクブラルプ ウレホイ 3

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC06  
2H086 BA12 BA15 BA32 BA35 BA37 BA45