



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 101 41 249 C5 2010.01.21

(12)

## Geänderte Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 41 249.5**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B41M 5/52 (2006.01)**

(22) Anmelddetag: **23.08.2001**

(43) Offenlegungstag: –

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **29.09.2005**

(45) Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents: **21.01.2010**

Patent nach Einspruchsverfahren beschränkt aufrechterhalten

(30) Unionspriorität:

**252650/2000 23.08.2000 JP**

(72) Erfinder:

**Nakatani, Hanae, Tokyo, JP; Yoshimura, Makoto, Tokyo, JP; Sudo, Ikumi, Tokyo, JP**

(73) Patentinhaber:

**Mitsubishi Paper Mills Limited, Tokio/Tokyo, JP**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,  
80539 München**

<b>US</b>	<b>60 37 050</b>	<b>A</b>
<b>US</b>	<b>58 24 462</b>	<b>A</b>
<b>DE</b>	<b>41 16 595</b>	<b>C2</b>
<b>DE</b>	<b>195 35 072</b>	<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>94/20 303</b>	<b>A2</b>

(54) Bezeichnung: **Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial**

(57) Hauptanspruch: Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial, das einen Träger, bei dem beide Oberflächen eines Basispapiers mit einem Polyolefinharz überzogen sind, und auf dem Träger eine Tinte-aufnehmende Schicht, die feine anorganische Partikel und ein Bindemittel enthält, angeordnet umfasst, wobei das Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial die Beziehung  $\{(B + C)/A\} = 0,20$  bis  $0,40$  erfüllt, worin A die Dicke des Basispapiers ist; B die Dicke der Polyolefinharzschicht an der Oberfläche, an der die Tinte-aufnehmende Schicht angeordnet ist, ist; und C die Dicke der Polyolefinharzschicht an der Oberfläche, die der Oberfläche gegenüberliegt, an der die Tinte-aufnehmende Schicht angeordnet ist, ist; die Dichte des Basispapiers  $0,60$  bis  $1,05$  g/cm<sup>3</sup> ist, A  $50$  bis  $300$  µm ist und B  $8$  µm oder mehr und weniger als  $20$  µm ist, und wobei das Verhältnis B/C kleiner als  $1$  ist und die feinen anorganischen Partikel hochdispersedes Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße von  $5$  nm bis  $50$  nm hergestellt durch ein Flammhydrolyseverfahren sind.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial, das eine Tinte-aufnehmende Schicht hat, insbesondere ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial, das einen besonders hohen Glanz und ausgezeichnete Tintenabsorptionseigenschaften hat, das weniger leicht Fehler und ungleichmäßigen Glanz an der Oberfläche einer Tinteaufnehmenden Schicht aufweist, wenn es während eines Erwärmungsprozesses im Anschluß an die Herstellung oder während der Lagerung nach Bearbeitung in gerolltem Zustand gehalten wird.

### Stand der Technik

**[0002]** Als Aufzeichnungsmaterial, das in einem Tintenstrahl-Aufzeichnungssystem zu verwenden ist, sind allgemein bekannt: ein Aufzeichnungsmaterial, das eine Tinte-aufnehmende Schicht des Quelltyps, die ein Bindemittel umfaßt, das durch ein Lösungsmittel wie z. B. Wasser aufquillt, oder eine poröse Tinte-aufnehmende Schicht, die Pigment wie z. B. amorphes Siliciumdioxid und ein wasserlösliches Bindemittel wie z. B. Polyvinylalkohol umfaßt, die auf einem Träger wie z. B. normalen Papier oder der sogenannten Tintenstrahl-Aufzeichnungsfolie angeordnet ist, umfaßt. Was das Tintenabsorptionsverhalten angeht, so ist ein Material mit einer porösen Tinte-aufnehmenden Schicht bevorzugter.

**[0003]** Es wurden Aufzeichnungsmaterialien vorgeschlagen, die durch Auftragen eines Silicium-enthaltenden Pigments wie z. B. Siliciumdioxid, mit einem wäßrigen Bindemittel auf einem Papierträger erhalten werden; diese sind z. B. in den japanischen Offenlegungsschriften JP 55051583, JP 56000157, JP 57107879, JP 57107880, JP 59230787, JP 62160277, JP 62184879, JP 62183382 und JP 01011877 offenbart.

**[0004]** Die US PS 6037050 offenbart einen Tintenstrahlaufzeichnungsbogen umfassend einen hydrophoben Träger und darauf bereitgestellt eine Hohlraumschicht enthaltend feine anorganische Partikel und ein hydrophiles Bindemittel, wobei das hydrophile Bindemittel mit einem Härtungsmittel vernetzt wurde, wobei die Trockendicke der Hohlraumschicht 15–50 µm beträgt und das Inhaltsgewichtsverhältnis des hydrophilen Bindemittels zu den feinen anorganischen Teilen 1:15 bis 1:1 ist.

**[0005]** Auch in der japanischen Patentschrift JP 03056552, den japanischen Offenlegungsschriften JP 02188287, JP 10081064, JP 10119423, JP 10175365, JP 10203006, JP 10217601, JP 11020300, JP 11020306 und JP 11034481, dem US-Patent Nr. 5 612 281 und in der EP 0 813978 A wurden Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien offenbart, die feine synthetische Siliciumdioxid-Partikel, die durch ein Gasphasenverfahren hergestellt werden (im folgenden als "hochdisperse Siliciumdioxid" bezeichnet) verwenden, offenbart. Das hochdisperse Siliciumdioxid besteht aus ultrafeinen Partikeln, die eine mittlere Partikelgröße eines Primärpartikels von mehreren nm bis mehreren 10 nm haben; es hat die Charakteristika, daß es hohen Glanz und eine hohe Tintenabsorption verleiht. Da es allerdings aus ultrafeinen Partikeln besteht, gibt es das Problem, daß die Oberfläche der Tinte-aufnehmenden Schicht zu Fehlern und zu ungleichmäßigem Glanz neigt, wenn das Produkt einer Wärmebehandlung unterzogen wird oder in gerolltem Zustand aufbewahrt wird.

**[0006]** Daneben offenbart die US PS 5 824 462 ein harzbeschichtetes Papier, umfassend ein Papier-Substrat und eine erste Harzsicht, die auf einer Seite des Papier-Substrats ausgebildet ist, wobei die erste Harzsicht eine Harzzusammensetzung vom Polyethylen-Typ umfasst, erhalten durch Vermischen in der Schmelze von 90 bis 65 Gew.-Teilen eines Polyethylenharzes hoher Dichte mit einer Schmelzflussgeschwindigkeit gemäß JIS K 6760 von 10,0 g/10 min bis 40,0 g/10 min und einer Dichte von 0,960 g/cm<sup>3</sup> oder mehr und 10 bis 35 Gew.-Teilen eines Polyethylenharzes niedriger oder mittlerer Dichte, welches eine Schmelzflussgeschwindigkeit gemäß JIS K 6760 von 0,2 g/10 min bis 2 g/10 min, eine Dichte von 0,935 g/cm<sup>3</sup> oder geringer, einen Prozentsatz an Molekülen mit einem Molekulargewicht von 500000 oder mehr von 10 Gew.-% oder mehr sowie einen Wert für die kritische Schergeschwindigkeit von 0,5 (1/sec) oder weniger aufweist, wobei die durch die Vermischung in der Schmelze erhaltene Harzzusammensetzung einen Wert für die kritische Schergeschwindigkeit von 10 (1/sec) oder weniger aufweist.

**[0007]** Andererseits wurde als Träger für das Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial im allgemeinen Papier verwendet, wobei Papier selbst die Rolle der Tinte-aufnehmenden Schicht übernimmt. In den letzten Jahren wurde der Wunsch nach einer photoartigen Aufzeichnungsfolie ernst. Allerdings hat eine Aufzeichnungsfolie, die Papier als Träger verwendet, Probleme z. B. bezüglich des Glanzes, der Haptik, der Wasserbeständigkeit oder dem Welligwerden (Falten- oder Oberflächenwelligkeit) nach dem Bedrucken. Daher wurde jetzt ein wasserbeständiger Papierträger, z. B. ein mit Harz laminiertes Papier (mit Polyolefinharz beschichtetes Papier), bei dem ein Polyolefinharz wie z. B. Polyethylen auf beide Papieroberflächen laminiert ist, verwendet. Anders als

ein Papierträger haben diese mit Polyolefinharz beschichteten Papiere allerdings eine in hohem Maße glatte Oberfläche, an der die Tinte-aufnehmende Schicht angeordnet ist; dadurch erhöht sich die Gefahr der Fehlerbildung und des ungleichmäßigen Glanzes an der Oberfläche der Tinteaufnehmenden Schicht, wenn das Material zur Zeit einer Wärmebehandlung während der Herstellung oder während der Lagerung nach der Bearbeitung in gerolltem Zustand gehalten wird. Insbesondere weil der Träger selbst keine Tintenabsorptionseigenschaften hat, wird die Tinteaufnehmende Schicht dick aufgebracht. Daher zeigt ihre Oberfläche mehr Glätte und Glanz, was zu einer größeren Gefahr der Fehlerbildung oder eines ungleichmäßigen Glanzes führt, was Probleme verursacht.

**[0008]** Darüber hinaus besteht der verstärkte Wunsch nach Erhöhung der Druckgeschwindigkeit des Tintenstrahldruckens. Um die Eigenschaften höherer Tintenabsorption zu erreichen, ist es notwendig, den Gehalt an Bindemittel in der aufnehmenden Schicht bezüglich der feinen anorganischen Partikel klein zu halten. Indem dieses Verhältnis kleiner gemacht wird, wird es wahrscheinlicher, daß an der Tinte-aufnehmenden Schicht während der Lagerung Fehler (bzw. Risse) auftreten.

**[0009]** Im allgemeinen wird das Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial während eines Erwärmungsverfahrens bei der Herstellung oder während der Lagerung in gerolltem Zustand gehalten. Und im Fall eines Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterials mit besonders hohem Glanz und besonders hoher Glätte war es ein Problem, daß Fehler und gleichmäßiger Glanz an der Tinte-aufnehmenden Schicht verursacht werden, wenn das Material nach der Verarbeitung oder während der Lagerung in gerolltem Zustand gehalten wird. Der Grund dafür ist unbekannt, es wird aber angenommen, daß im gerollten Zustand, in dem das Aufzeichnungsmaterial unter Anwendung von Zugkraft aufgewickelt wird, die vordere Oberfläche und die rückseitige Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials aneinander befestigt werden und ein konvexer Teil der rückseitigen Oberfläche in die Tinte-aufnehmende Schicht der vorderen Oberfläche gedrückt wird, wo im Lauf der Zeit diese unterschiedliche Expansion Fehler verursacht. Besonders wenn ein Träger eine ungleichmäßige Rauigkeit hat, sogenannte Grate oder Aufblähungen aufweist, werden Fehler und ungleichmäßiger Glanz in erheblichen Ausmaß verursacht.

#### Aufgabenstellung

**[0010]** Dementsprechend besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung eines Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterials, das ein mit Polyolefinharz beschichtetes Papier und darauf angeordnet eine Tinteaufnehmende Schicht, deren Glanz und TintearSORPTIONSKAPAZITÄT zu einem hohen Grad durch Verwendung feiner anorganischer Partikel, d. h. hochdispersen Siliciumdioxids, verbessert sind, umfaßt und das an der Oberfläche der Tinte-aufnehmenden Schicht weniger Fehler und weniger ungleichmäßigen Glanz verursacht, wenn es in gerolltem Zustand gehalten wird.

**[0011]** Die oben genannten Aufgaben der vorliegenden Erfindung können durch die folgenden Mittel gelöst werden.

(1) Ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial, das einen Träger, bei dem beide Oberflächen eines Basispapiers mit einem Polyolefinharz überzogen sind, und auf dem Träger eine Tinteaufnehmende Schicht, die feine anorganische Partikel und ein Bindemittel enthält, angeordnet umfaßt, wobei das Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial die Beziehung  $\{(B + C)/A\} = 0,20$  bis  $0,40$  erfüllt, worin A die Dicke des Basispapiers ist; B die Dicke der Polyolefinharzsicht an der Oberfläche, an der die Tinte-aufnehmende Schicht angeordnet ist, ist; und C die Dicke der Polyolefinharzsicht an der Oberfläche, die der Oberfläche gegenüberliegt, an der die Tinte-aufnehmende Schicht angeordnet ist, ist; die Dichte des Basispapiers  $0,60$  bis  $1,05$  g/cm<sup>3</sup> ist, A  $50$  bis  $300$  µm ist, wobei das Verhältnis B/C kleiner als 1 ist, wobei B  $8$  µm oder mehr und weniger als  $20$  µm ist und wobei die feinen anorganischen Partikel hochdisperse Siliciumdioxid sind, das eine durchschnittliche Partikelgröße der Primärpartikel von  $5$  bis  $50$  nm hat und durch ein Flammhydrolyseverfahren hergestellt worden ist.

(2) Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial, das in (1) beschrieben ist, wobei die Tinte-aufnehmende Schicht die feinen anorganischen Partikel in einer Menge von  $50$  bis  $90$  Gew.-% enthält.

(3) Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial, das in (1) beschrieben ist, wobei die Tinte-aufnehmende Schicht ein amphoteres oberflächenaktives Mittel enthält.

(4) Das Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial, das in (5) beschrieben ist, wobei die Tinte-aufnehmende Schicht das amphotere oberflächenaktive Mittel in einer Menge von  $0,1$  bis  $5$  Gew.-% enthält.

(5) Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial, das in (1) beschrieben ist, wobei die Tinte-aufnehmende Schicht das hydrophile Bindemittel in einer Menge von  $10$  bis  $25$  Gew.-% enthält.

**[0012]** Im folgenden werden die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung im Detail erläutert.

**[0013]** Ein mit Polyolefinharz beschichteter Papierträger (im folgenden als "ein mit Harz beschichtetes Papier" bezeichnet), der in der vorliegenden Erfindung zu verwenden ist, wird nachfolgend detailliert beschrieben. Bei dem mit Harz beschichteten Papier, das in der vorliegenden Erfindung zu verwenden ist, ist der Wassergehalt nicht besonders beschränkt und liegt im Hinblick auf das Kräuselverhalten vorzugsweise im Bereich von 5,0 bis 9,0 Gew.-%, bevorzugter im Bereich von 6,0 bis 9,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des mit Harz beschichteten Papiers.

**[0014]** Das Basispapier, das das mit Harz beschichtete Papier bildet, das in der vorliegenden Erfindung zu verwenden ist, ist nicht besonders beschränkt und es kann im allgemeinen jedes Papier verwendet werden. Bevorzugter kann ein glattes Basispapier wie das, das als photographischer Träger verwendet wird, eingesetzt werden. Als Pulpe zur Herstellung des Basispapiers kann z. B. natürliche Pulpe, regenerierte Pulpe oder synthetische Pulpe einzeln oder als Kombination aus zwei oder mehreren Pulpen verwendet werden. Im Basispapier können verschiedene Zusatzstoffe, die herkömmlicherweise in der Papierherstellungsindustrie verwendet werden, z. B. Leim, Papierverstärkungsmittel, Füllstoff, antistatisches Mittel, optischer Aufheller oder Farbstoff formuliert werden.

**[0015]** Darüber hinaus können z. B. ein Oberflächenleim, ein Oberflächenverstärkungsmittel für Papier, ein optischer Aufheller, ein antistatisches Mittel, ein Farbstoff oder ein Haftmittel auf die Oberfläche des Papiers aufgetragen werden.

**[0016]** Die Dicke des Basispapiers ist in der vorliegenden Erfindung 50 µm oder mehr. Wenn es dünner als 50 µm ist, sind seine Polstereigenschaften verringert und die Verformung wird gering, wenn Kraft auf die Tinte-aufnehmende Schicht angewendet wird, was mehr Fehler verursacht, wenn es in gerolltem Zustand gehalten wird. Obgleich es keine Obergrenze gibt, ist die Dicke vorzugsweise 300 µm oder weniger. Wenn es dicker als 300 µm ist, werden Unbequemlichkeit bei der Handhabung des Aufzeichnungsmaterials verursacht und die Produktionskosten pro Flächeneinheit steigen. Vorzugsweise wird das Basispapier durch Kompression unter Druck z. B. unter Verwendung eines Kalanders während oder nach der Herstellung oberflächenbehandelt, um ihm an der Oberfläche Glätte zu verleihen. Wenn die Dichte des Basispapiers größer als 1,05 g/m<sup>3</sup> ist, sind seine Polstereigenschaften und seine Tragfestigkeit verschlechtert; Fehler oder schlechte Transporteigenschaften können dann ein Problem werden. Wenn andererseits die Dichte des Basispapiers zu gering ist, ist die Oberflächenglätte verringert, so daß die Untergrenze 0,60 g/m<sup>3</sup> oder mehr, vorzugsweise 0,70 g/m<sup>3</sup> oder mehr ist.

**[0017]** Beispiele für ein Polyolefinharz zur Beschichtung des Basispapiers können ein Homopolymer eines Olefins wie z. B. Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, Polypropylen, Polybuten und Polypenten; ein Copolymer, das zwei oder mehr Olefine umfaßt, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymer umfassen; diese Polymere, die unterschiedliche Dichten und Schmelzviskositäts-Indizes (Schmelzindex) haben, können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

**[0018]** Zu dem Harz des mit Harz beschichteten Papiers können auch verschiedene Arten von Additiven zugesetzt werden, einschließlich eines weißen Pigments wie z. B. Titanoxid, Zinkoxid, Talk, Calciumcarbonat; eines aliphatischen Amids wie z. B. Stearinsäureamid, Arachidonsäureamid eines aliphatischen Säuremetallsalzes wie z. B. Zinkstearat, Calciumstearat, Aluminiumstearat, Magnesiumstearat eines Antioxidanzes wie z. B. Irganox 1010® oder Irganox 1076®, eines Pigments blauer Farbe oder eines Farbstoffs wie z. B. Cobaltblau, Ultramarinblau, Cäcilienblau oder Phthalocyaninblau; eines Magenta-Farbpigments oder -Farbstoffs wie z. B. Cobaltviolett, Fast-Violett oder Manganviolett eines optischen Aufhellers und eines UV-Absorbers, die vorzugsweise und gegebenenfalls als Kombination aus zwei oder mehreren zugesetzt werden können.

**[0019]** Das mit Harz beschichtete Papier kann hergestellt werden, indem ein geschmolzenes Harz unter Erwärmen auf ein laufendes Basispapier gegossen wird, was als sogenannte Extrudier-Beschichtungsverfahren bezeichnet wird; im allgemeinen werden die beiden Oberflächen des Basispapiers mit dem Harz beschichtet. Vor dem Auftragen des Harzes auf das Papier wird vorzugsweise an dem Basispapier eine Aktivierungsbehandlung, z. B. eine Korona-Entladungsbehandlung oder eine Flammbehandlung, durchgeführt. Zum Zweck der Verhinderung eines Kräuselns wird im allgemeinen auch ein Auftragen des Harzes an der rückseitigen Oberfläche durchgeführt. Die rückseitige Oberfläche ist normalerweise eine Nichtglanz-Oberfläche und wenn notwendig, kann die Aktivierungsbehandlung, z. B. die Korona-Entladungsbehandlung oder die Flammbehandlung auf beiden Oberflächen, der vorderen Oberfläche und der rückseitigen Oberfläche, angewendet werden.

**[0020]** In der vorliegenden Erfindung ist die Dicke B der Polyolefinharz(im folgenden als "ein Harz der vorderen Oberfläche" bezeichnet)-Schicht an der Oberfläche, an der die Tinte-aufnehmende Schicht angeordnet ist, im Bereich von 8 µ oder mehr und weniger als 20 µm. Die Dicke C der Polyolefinharz(im folgenden als "ein Harz der rückseitigen Oberfläche bezeichnet)-Schicht an der Oberfläche, die der Oberfläche gegenüberliegt, an der die Tinte-aufnehmende Schicht angeordnet ist, wird grundsätzlich in geeigneter Weise unter Berücksichtigung der Dicke und der Oberflächeneigenschaften des Basispapiers und des Kräuselungsverhaltens des Trägers bestimmt. In der vorliegenden Erfindung wird C so bestimmt, daß das Verhältnis, das durch B/C dargestellt wird, kleiner als 1 wird. Wenn B/C kleiner als 1 ist, verhindert dies nicht nur eine Pluskräuselung, die eine konkave Form an der beschichteten Oberfläche bildet, wenn die Tinteaufnehmende Schicht auf den Träger aufgetragen wird, sondern das Harz an der vorderen Oberfläche wird auch relativ dünner, was die Polstereigenschaften an der Tinte-aufnehmenden Schichtseite erhöht, wodurch die Möglichkeit zur Erzeugung von Fehlern an der Tinte-aufnehmenden Schicht, wenn eine Lagerung in gerolltem Zustand erfolgt, reduziert wird.

**[0021]** Die Harzschicht an der vorderen Oberfläche des mit Harz beschichteten Papiers gemäß der vorliegenden Erfindung kann durch Erwärmen und Schmelzen eines Polyolefinharzes hauptsächlich an einer Oberfläche eines Basispapiers mittels eines Extruders, Extrudieren des Materials zwischen das Basispapier und eine Kühlwalze im Filmzustand, Aneinanderkleben durch Druck und Kühlung hergestellt werden. Gleichzeitig wird die Kühlwalze zur Ausbildung einer Gestalt (eines Musters) der vorderen Oberfläche der Beschichtungsschicht, die aus Polyolefinharz besteht, verwendet. Die Oberfläche der Harzschicht kann einer Prägebehandlung unterzogen werden, z. B. als Spiegeloberfläche, leicht rauhe Oberfläche oder gemusterte Oberfläche wie Seide oder als matter Zustand, was von der Gestalt der Oberfläche der Kühlwalze abhängt.

**[0022]** Die Harzschicht der rückseitigen Oberfläche des mit Harz beschichteten Papiers der vorliegenden Erfindung kann durch Erwärmen und Schmelzen eines Polyolefinharzes hauptsächlich an der rückseitigen Oberfläche eines Basispapiers mittels eines Extruders, Extrudieren des Materials zwischen das Basispapier und die Kühlwalze in einem Filmzustand, Verkleben durch Druck und Kühlung hergestellt werden. Gleichzeitig wird die Kühlwalze zur Ausbildung einer Oberflächengestalt (eines Musters) der Beschichtungsschicht aus Polyolefinharz verwendet. Die Oberfläche der Harzschicht kann einer Prägebehandlung z. B. zu einer leicht rauen Oberfläche oder einer gemusterten Oberfläche, z. B. seidiger Zustand oder matter Zustand, unterzogen werden, was von der Gestalt der Oberfläche der Kühlwalze abhängt.

**[0023]** Indem in der vorliegenden Erfindung eine Beziehung aufgestellt wird, die durch  $(B + C)/A = 0,20$  bis  $0,40$  dargestellt wird, worin A die Dicke des Basispapiers als Träger ist; B die Dicke der Harzschicht an der vorderen Oberfläche des mit Harz beschichteten Papiers ist und C die Dicke der Harzschicht der rückseitigen Oberfläche des mit Harz beschichteten Papiers ist, wird die Wahrscheinlichkeit, Fehler oder ungleichmäßigen Glanz an der Oberfläche der Tinte-aufnehmenden Schicht zu verursachen, reduziert, wenn das Material in gerolltem Zustand gelagert wird. Wenn  $(B + C)/A$  größer als  $0,40$  ist, wird die Dicke des Basispapiers dünner, während die Harzschicht dicker wird, wodurch die Polstereigenschaften des Basispapiers verringert werden; die verdickten Harzschichten mit schlechten Polstereigenschaften verringern synergistisch die Polstereigenschaften des Trägers als ganzes und es wird angenommen, daß dadurch die Gefahr des Auftretens von Fehlern erhöht wird, wenn eine Lagerung in gerolltem Zustand erfolgt. Die Untergrenze für  $(B + C)/A$  ist  $0,20$ . Wenn der Wert niedriger als  $0,20$  ist, werden die Harzschichten dünn, wodurch Glanz und Glätte der Oberfläche der Tinte-aufnehmenden Schicht verringert werden.

**[0024]** Ein Verfahren zur Bereitstellung einer mit Harz beschichteten Schicht an der vorderen Oberfläche oder der rückseitigen Oberfläche von Papier kann zusätzlich zu dem Verfahren, bei dem ein Harz unter Erwärmen geschmolzen, extrudiert und auf Papier aufgetragen wird, z. B. ein Verfahren, bei dem ein durch Elektronenstrahlung härtbares Harz auf Papier aufgetragen wird und ein Elektronenstrahl auf das Harz unter Bildung eines gehärteten Films gerichtet wird oder ein Verfahren, bei dem eine Beschichtungsflüssigkeit, die eine Polyolefinharz-Emulsion enthält, auf Papier aufgetragen wird und nach Trocknen eine Oberflächenbehandlung durchgeführt wird, umfassen. In jedem der Fälle kann ein mit Harz beschichtetes Papier, das in der vorliegenden Erfindung angewendet werden kann, z. B. durch Ausführen einer Prägebehandlung mit einer Heizwalze mit Unebenheiten erhalten werden.

**[0025]** In der vorliegenden Erfindung sind die Dicke und die Dichte des Basispapiers Werte, die nach einem Verfahren erhalten werden, das in JIS-P8118 definiert ist. Die Dicke der thermoplastischen Harzschicht kann aus einer Betrachtung eines Schnitts des mit Harz beschichteten Papiers durch ein Elektronenmikroskop erhalten werden.

**[0026]** In der vorliegenden Erfindung kann außerdem an der Oberfläche des mit Harz beschichteten Papiers, an der eine Tinteaufnehmende Schicht durch Beschichtung angeordnet wird, eine Zwischenschicht unter der Tinte-aufnehmenden Schicht angebracht sein. Die Zwischenschicht kann vorhergehend auf der Harzschicht-Oberfläche des Trägers durch Beschichtung und Trocknung aufgebracht werden, bevor die Tinte-aufnehmende Schicht durch Beschichtung aufgebracht wird. Die Zwischenschicht umfaßt vorzugsweise ein zu einem Film formbares wasserlösliches Polymer oder einen Polymerlatex als Hauptkomponente. Die Zwischenschicht umfaßt bevorzugter ein wasserlösliches Polymer wie z. B. Gelatine, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon oder wasserlösliche Cellulose; ganz besonders bevorzugt ist Gelatine. Die Menge des wasserlöslichen Polymers, das auf die Oberfläche der Harzschicht aufgebracht werden soll, ist vorzugsweise etwa 10 bis etwa 500 mg/m<sup>2</sup>, bevorzugter etwa 20 bis etwa 300 mg/m<sup>2</sup>. Darüber hinaus kann die Zwischenschicht außerdem z. B. ein oberflächenaktives Mittel und/oder ein Filmhärtungsmittel enthalten. Außerdem wird das mit Harz beschichtete Papier vor Aufbringen der Zwischenschicht vorzugsweise einer Korona-Entladungsbehandlung unterzogen.

**[0027]** Der mit Polyolefinharz beschichtete Papierträger gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt auch ein Material, bei dem verschiedene Arten einer rückseitigen Beschichtung z. B. zur Beschreibbarkeit, für antistatische Eigenschaften und/oder Kräuselverhinderungseigenschaften angebracht sind, so lange diese die Effekte der vorliegenden Erfindung nicht verringern. Die rückseitige Beschichtungsschicht umfaßt vorzugsweise ein Bindemittel als Hauptkomponente und die Menge, die aufgebracht wird, ist vorzugsweise etwa 100 bis etwa 500 mg/m<sup>2</sup>, ausgedrückt als Feststoffgehalt. Der rückseitigen Beschichtungsschicht können beispielsweise ein hydrophiles Bindemittel, ein Latex, ein organisches Pigment, ein anorganisches Pigment, ein anorganisches Antistatikum, ein organisches Antistatikum, ein Härtemittel oder ein oberflächenaktives Mittel in fakultativer Kombination zugesetzt werden.

**[0028]** Die feinen anorganischen Partikel, die in der Tinteaufnehmenden Schicht der vorliegenden Erfindung enthalten sein sollen, sind vorzugsweise in einer Menge von 50 Gew.-% oder mehr, bevorzugt 60 Gew.-% oder mehr, weiter bevorzugt 70 Gew.-% oder mehr, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Tinte-aufnehmenden Schicht, enthalten. Wenn die Menge 90 Gew.-% übersteigt, ist die Festigkeit der Tinteaufnehmenden Schicht verringert, was zu häufigen Rissen führt, es entsteht das Problem des Verstreuens von Pulver im Herstellungs- oder Verarbeitungsschritt und es werden Fehler verursacht, wenn mit dem gedruckten Produkt umgegangen wird. Wenn sie in einer Menge von weniger als 50 Gew.-% enthalten sind, sind die Tintenabsorptions-eigenschaften verringert.

**[0029]** Bei synthetischem Siliciumdioxid gibt es zwei Typen von Materialien, von denen ein Typ (präzipitiertes Siliciumdioxid) durch das Naßverfahren hergestellt wird, und das andere (hochdisperses Siliciumdioxid) durch das Gasphasenverfahren hergestellt wird. Mit "normale feine Siliciumdioxid-Partikel" sind in vielen Fällen die gemeint, die nach dem Naßverfahren hergestellt werden. Als Siliciumdioxid, das nach dem Naßverfahren hergestellt wird, gibt es (1) ein Siliciumdioxid-Sol, das durch Metathese von Natriumsilicat durch Säure oder Durchleiten durch ein Ionenaustauscherharz erhalten wird; (2) ein kolloidales Siliciumdioxid, das durch Erhitzen und Reifen des Siliciumdioxid-Sols (1) erhalten wird; (3) eine Silicagel, das durch Gelbildung von Siliciumdioxid-Sol erhalten wird, wobei die Bildungsbedingungen geändert werden, wodurch Primärpartikel eines Silicagels mit einem Durchmesser von mehreren µm bis 10 µm unter Bildung dreidimensionaler Sekundärpartikel Siloxan-gebunden werden und (4) eine synthetische Kieselsäure-Verbindung, die hauptsächlich Kieselsäure umfaßt, welche z. B. durch Erwärmen von Siliciumdioxid-Sol, Natriumsilicat oder Natriumaluminat erhalten wird.

**[0030]** Hochdisperses Siliciumdioxid, das in der vorliegenden Erfindung zu verwenden ist, wird auch als das Trockenverfahren-Siliciumdioxid im Gegensatz zu dem Naßverfahren-Siliciumdioxid bezeichnet; das hochdisperse Siliciumdioxid kann im allgemeinen durch ein Flammenhydrolyseverfahren hergestellt werden. Genauer ausgedrückt, es ist ein Verfahren bekannt, in dem Siliciumtetrachlorid mit Wasserstoff und Sauerstoff verbrannt wird. Bei diesem Verfahren können Silane, wie z. B. Methyltrichlorsilan oder Trichlorsilan anstelle von Siliciumtetrachlorid oder zusammen mit Siliciumtetrachlorid eingesetzt werden. Hochdisperses Siliciumdioxid ist im Handel beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Aerosil® und unter der Handelsbezeichnung QS-Typ® erhältlich.

**[0031]** In der vorliegenden Erfindung wird hochdisperses Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße von etwa 5 bis 50 nm verwendet, und um höheren Glanz zu erreichen ist es bevorzugter 5 bis 20 nm und hat eine spezifische Oberfläche, gemessen nach dem BET(Brunauer-Emmett-Teller)-Verfahren von etwa 100 bis etwa 400 m<sup>2</sup>/g. Das hier erwähnte BET-Verfahren bezeichnet ein Verfahren zur Messung der Oberfläche eines Pulvermaterials durch ein Gasphasenadsorptionsverfahren und ist ein Verfahren, um die Ge-

samtoberfläche, die 1 g einer Probe besitzt, d. h. die spezifische Oberfläche, aus einer Adsorptionsisotherme zu bestimmen. Im allgemeinen wurde Stickstoffgas in vielen Fällen als Adsorptionsgas verwendet; am häufigsten wurde ein Verfahren zur Messung der Adsorptionsmenge, erhalten durch Änderung von Druck oder Volumen eines zu adsorbierenden Gases, verwendet. Die bekannteste Gleichung zur Darstellung der Isotherme einer polymolekularen Adsorption ist die Brunauer-Emmett-Teller-Gleichung, die auch als BET-Gleichung bezeichnet wird und die in großem Umfang zur Bestimmung der Oberfläche einer zu untersuchenden Substanz verwendet wurde. Die spezifische Oberfläche kann durch Messung der Adsorptionsmenge, basierend auf der BET-Gleichung, und Multiplizieren der Menge mit der Oberfläche, die von der Oberfläche eines adsorbierten Moleküls besetzt wird, erhalten werden. Hochdisperse Siliciumdioxid ergibt ein Aufzeichnungsmaterial mit guten Tintenabsorptionseigenschaften und hohem Glanz; allerdings besteht der Mangel, daß die Aggregations-eigenschaften von Sekundärpartikeln schwach sind und die Oberfläche leicht fehlerhaft wird, was vermutlich durch eine geringere Anzahl an Silanol-Gruppen an der Oberfläche der Siliciumdioxid-Partikel verursacht wird. Aufgrund dieses Nachteils werden häufig Fehler verursacht, wenn das Aufzeichnungsmaterial während der Produktion oder Bearbeitung in gerolltem Zustand gehalten wird. Dieses Problem kann durch die vorliegende Erfindung gelöst werden.

**[0032]** In der vorliegenden Erfindung ist die Menge der feinen anorganischen Partikel, die in der Tinte-aufnehmenden Schicht enthalten sein sollen, vorzugsweise im Bereich von etwa 10 bis etwa 35 g/m<sup>2</sup>, bevorzugter im Bereich von etwa 13 bis etwa 30 g/m<sup>2</sup>. Wenn der Gehalt an feinen anorganischen Partikeln den oben genannten Bereich übersteigt, können leicht Oberflächenrisse verursacht werden, während, wenn er unter dem obigen Bereich liegt, die Tinteabsorptionseigenschaften schlecht werden.

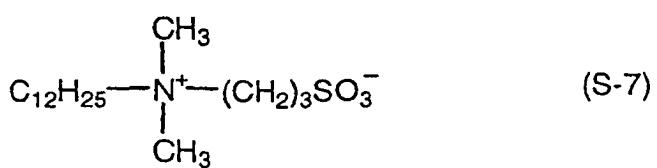
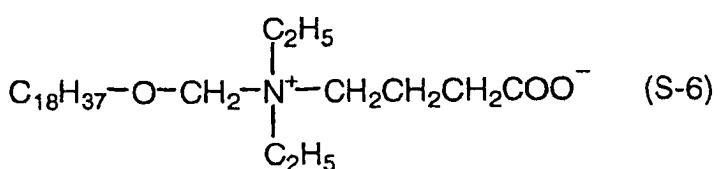
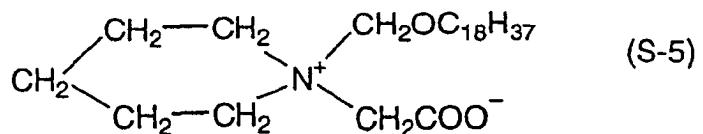
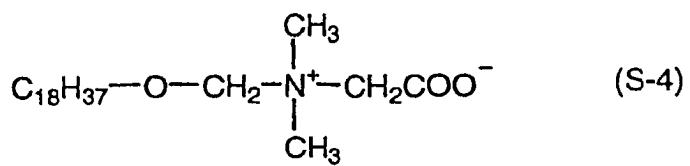
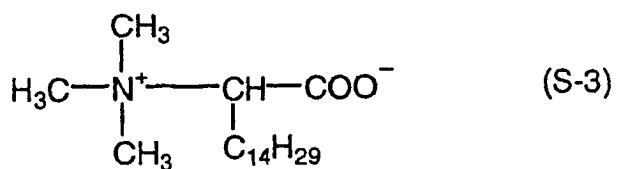
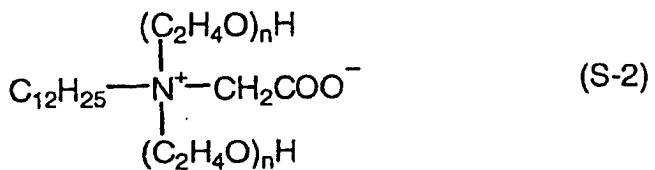
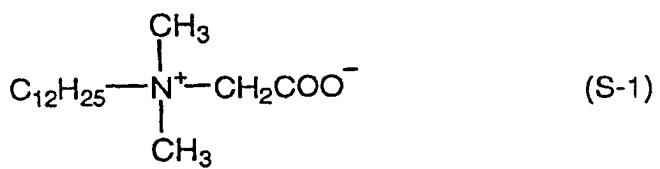
**[0033]** Die Tinte-aufnehmende Schicht der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise ein Bindemittel, um die Merkmale als Film aufrecht zu erhalten; ein hydrophiles Bindemittel, das hohe Transparenz hat und hohe Tintenpermeabilität liefert, wird bevorzugt verwendet. Zur Verwendung des hydrophilen Bindemittels ist es wichtig, daß das hydrophile Bindemittel keine Poren verstopft, indem es in der Anfangsstufe der Tintenpermeation aufquillt. Unter diesem Gesichtspunkt wird vorzugsweise ein hydrophiles Bindemittel mit relativ niedrigem Quellvermögen bei etwa Raumtemperatur verwendet. Ein besonders bevorzugtes hydrophiles Bindemittel ist ein vollständig oder partiell verseifter Polyvinylalkohol, oder ein Kationen-modifizierter Polyvinylalkohol. Zum Dispergieren des hochdispersen Siliciumdioxids wird eine Dispergiermaschine, die herkömmlicherweise z. B. als Hochdruckhomogenisator oder Kugelmühle bekannt ist, verwendet.

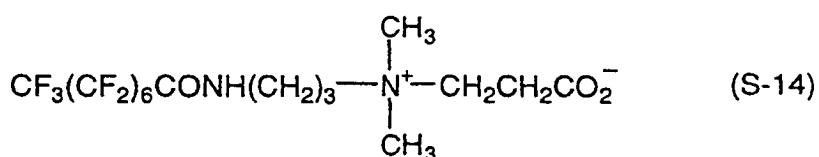
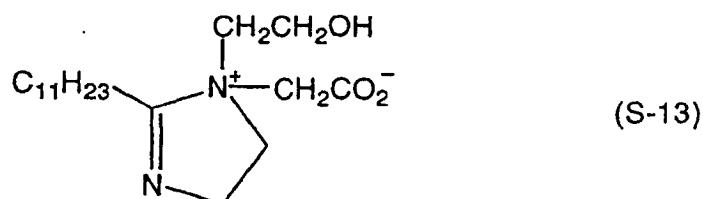
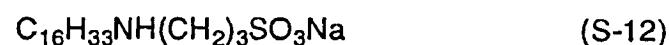
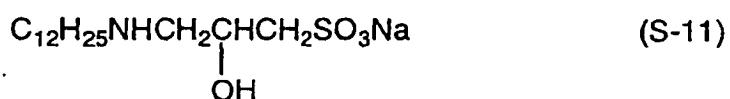
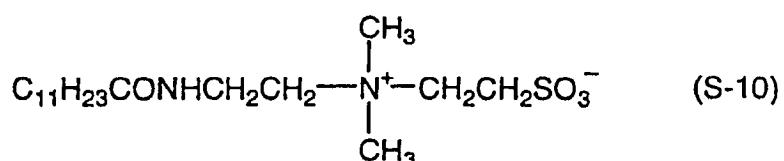
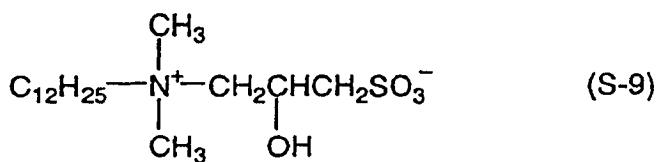
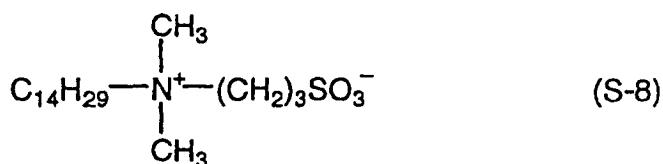
**[0034]** Unter den Polyvinylalkoholen ist ein partiell oder vollständig verseifter Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad von 80% oder mehr besonders bevorzugt. Es ist auch bevorzugt, daß der Polyvinylalkohol einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von etwa 500 bis etwa 5000 hat.

**[0035]** Als Kationen-modifizierter Polyvinylalkohol kann ein Polyvinylalkohol, der eine primäre bis tertiäre Amino-Gruppe oder eine quaternäre Ammonium-Gruppe an der Hauptkette oder der Seitenkette hat, wie er z. B. in der japanischen offengelegten Patentanmeldung JP 61010483 beschrieben wird, genannt werden.

**[0036]** Es kann auch ein anderes Bindemittel als ein hydrophobes Bindemittel in Kombination verwendet werden, allerdings ist seine Menge vorzugsweise 20 Gew.-% oder weniger, bezogen die Menge des hydrophilen Bindemittels. Die Menge des zu verwendenden hydrophilen Bindemittels ist im Hinblick auf die Tintenabsorptionseigenschaften vorzugsweise 35 Gew.-% oder weniger, bezogen auf die Tinte-aufnehmende Schicht. Sie liegt bevorzugter im Bereich von 10 bis 25 Gew.-%. Allerdings werden häufig Fehler der Tinte-aufnehmenden Schicht, z. B. durch Abrieb infolge einer elastischen Bewegung des Aufzeichnungsmaterials, während es in gerolltem Zustand gehalten wird, verursacht, weshalb eine Anwendung der vorliegenden Erfindung erforderlich ist.

**[0037]** In der vorliegenden Erfindung enthält die Tinte-aufnehmende Schicht vorzugsweise ein amphoteres oberflächenaktives Mittel. Als amphoteres oberflächenaktives Mittel werden z. B. solche des Carboxyammoniumbetaein-Typs, Sulfoammoniumbetaein-Typs, Aminosäure-Typs, Ammoniumsulfatbetaein-Typs und Imidazoliniumbetaein-Typs genannt, die z. B. im US-Patent Nr. 3 843 368, in den offengelegten japanischen Patentanmeldungen JP 59049535, JP 63236546, JP 05303205, JP 08262742, JP 10282619 offenbart sind. Spezifische Beispiele derselben werden im folgenden gezeigt.





**[0038]** Der Grund ist noch nicht geklärt, aber es wird angenommen, daß durch Zusatz eines amphoteren oberflächenaktiven Mittels zu der Tinte-aufnehmenden Schicht Fehler infolge von Abrieb und ungleichmäßiger Glanz auf der Tinte-aufnehmenden Schicht verhindert werden können, wenn diese während der Lagerung in gerollten Zustand gehalten wird. Man stellt sich vor, daß das amphotere oberflächenaktive Mittel der Struktur der anorganischen Partikel in der Tinte-aufnehmenden Schicht eine geeignete Flexibilität verleiht, wodurch eine äußere Kraft wie z. B. Abrieb infolge einer elastischen Bewegung des Aufzeichnungsmaterials verringert wird, wenn dieses während der Lagerung in gerollten Zustand gehalten wird.

**[0039]** Die Menge des amphoteren oberflächenaktiven Mittels ist im allgemeinen 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%. Wenn sie geringer als 0,05% ist, ist der Effekt zur Verhinderung von Fehlern infolge des Abriebs während der Lagerung in gerolltem Zustand nicht zufriedenstellend, und wenn sie 10 Gew.-% übersteigt, ist die Festigkeit der Tinteaufnehmenden Schicht verringert, wodurch häufig Risse entstehen.

**[0040]** In der vorliegenden Erfindung wird der Tinte-aufnehmenden Schicht vorzugsweise eine wasserlösliche Metallverbindung zugesetzt, so daß die Bildung von Oberflächenrissen weiter verhindert werden kann. Dementsprechend ist es möglich, die Menge des hydrophilen Bindemittels zu reduzieren und die Menge der feinen anorganischen Partikel weiter zu erhöhen, um die Tintenabsorptionseigenschaften der Tinte-aufnehmenden Schicht zu verbessern.

**[0041]** Die wasserlösliche Metallverbindung, die in der vorliegenden Erfindung zu verwenden ist, kann z. B. umfassen: ein wasserlösliches mehrwertiges Metallsalz, ein wasserlösliches Salz eines Metalls, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Calcium, Barium, Mangan, Kupfer, Cobalt, Nickel, Aluminium, Eisen, Zink, Zirkonium, Titan, Chrom, Magnesium, Wolfram und Molybdän. Eine derartige wasserlösliche Metallverbindung kann ganz speziell die folgenden umfassen: z. B. Calciumacetat, Calciumchlorid, Calciumformiat, Calciumsulfat, Bariumacetat, Bariumsulfat, Bariumphosphat, Manganchlorid, Manganacetat, Manganformiatdihydrat, Ammoniummangansulfat-hexahydrat, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-ammoniumchlorid-dihydrat, Kupfersulfat, Cobaltchlorid, Cobaltthiocyanat, Cobaltsulfat, Nickelsulfat-hexahydrat, Nickelchlorid-hexahydrat, Nickelacetat-tetrahydrat, Ammoniumnickelsulfat-hexahydrat, Amidnickelsulfat-tetrahydrat, Aluminiumsulfat, Aluminiumsulfit, Aluminiumthiosulfat, Poly(aluminiumchlorid), Aluminiumnitrat-nonahydrat, Aluminiumchlorid-hexahydrat, Eisen(II)-bromid, Eisen(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid, Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-sulfat, Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinknitrat-hexahydrat, Zinksulfat, Titanchlorid, Titansulfat, Zirkoniumacetat, Zirkoniumchlorid, Zirkoniumoxychloridoctahydrat, Zirkoniumhydroxychlorid, Zirkoniumnitrat, basisches Zirkoniumcarbonat, Zirkoniumhydroxid, Ammoniumzirkoniumcarbonat, Kaliumzirkoniumcarbonat, Zirkoniumsulfat, Zirkoniumfluorid, Chromacetat, Chromsulfat, Magnesiumsulfat, Magnesiumchlorid-hexahydrat, Magnesiumcitrat-nonahydrat, Natriumphosphorwolframat, Wolframmnatriumcitrat, Dodecawolframmantophosphat-n-hydrat, Dodecawolframatsilicat-26-hydrat, Molybdänchlorid und Dodecamolybdatphosphat-n-hydrat.

**[0042]** In der vorliegenden Erfindung wird zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit vorzugsweise ein kationisches Polymer zugesetzt. Als kationische Polymere, die in der vorliegenden Erfindung zu verwenden sind, können vorzugsweise Polyethylenimin, Polydiallylamin, Polyallylamin, Polyalkylamin sowie Polymere, die eine primäre bis tertiäre Amino-Gruppe oder eine quaternäre Ammonium-Gruppe haben, wie sie z. B. in den japanischen offengelegten Patentanmeldungen JP 59020696, JP 59033176, JP 59033177, JP 59155088, JP 60011389, JP 60049990, JP 60083882, JP 60109894, JP 62198493, JP 63049478, JP 63115780, JP 63280681, JP 01040371, JP 06234268, JP 07125411 und JP 10193776 offenbart sind, genannt werden. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) dieser kationischen Polymeren, die in der vorliegenden Erfindung zu verwenden sind, ist vorzugsweise 5 000 oder mehr, bevorzugter etwa 5 000 bis etwa 100 000.

**[0043]** Die Menge dieser kationischen Polymere ist vorzugsweise etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, bevorzugter etwa 2 bis etwa 7 Gew.-%, bezogen auf die Menge der feinen anorganischen Partikel.

**[0044]** Zur Verbesserung der Brüchigkeit eines Films werden in der vorliegenden Erfindung vorzugsweise verschiedene Arten von Ölropfchen zu der Tinte-aufnehmenden Schicht gegeben. Als solche Ölropfchen können ein hydrophobes organisches Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt (z. B. flüssiges Paraffin, Diocetylphthalat, Tricresylphosphat oder Siliconöl) oder Polymer-Partikel (z. B. Partikel, in denen mindestens ein polymerisierbares Monomer wie z. B. Styrol Butylacrylat, Divinylbenzol, Butylmethacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat polymerisiert ist), die jeweils eine Löslichkeit in Wasser bei Raumtemperatur von 0,01 Gew.-% oder weniger haben, genannt werden. Solche Ölropfchen können in einer Menge im Bereich von etwa 10 bis etwa 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge des hydrophilen Bindemittels, verwendet werden.

**[0045]** In der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, in Kombination mit dem hydrophilen Bindemittel ein Vernetzungsmittel (filmhärtendes Mittel) für das Bindemittel zu verwenden. Spezifische Beispiele für das Vernetzungsmittel können eine Verbindung des Aldehyd-Typs, z. B. Formaldehyd und Glutaraldehyd; eine Keton-Verbindung, z. B. Diacetyl und Chlorpentandion; Bis(2-chlorethylharnstoff)-2-hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin; eine Verbindung mit einem reaktiven Halogen, wie sie im US-Patent Nr. 3 288 775 offenbart ist; Divinylsulfon; eine Verbindung mit einem reaktiven Olefin, wie sie im US-Patent Nr. 3 635 718 offenbart ist; eine N-Methylol-Verbindung, wie sie im US-Patent Nr. 2 732 316 offenbart ist; eine Isocyanat-Verbindung wie sie im US-Patent Nr. 3 103 437 offenbart ist; eine Aziridin-Verbindung, wie sie in den US-Patenten Nr. 3 017 280 und Nr. 2 983 611 offenbart ist; eine Verbindung des Carbodiimid-Typs, wie sie im US-Patent Nr. 3 100 704 offen-

bart ist; eine Epoxy-Verbindung, wie sie im US-Patent Nr. 3 091 537 offenbart ist; eine Halogencarboxyaldehyd-Verbindung, wie z. B. Mucochlorsäure, ein Dioxan-Derivat, z. B. Dihydroxydioxan, ein anorganisches Vernetzungsmittel wie z. B. Chromalaun, Kaliumalaum, Zirkoniumsulfat, Borsäure und ein Borat genannt werden; diese können einzeln oder in Kombination aus zwei oder mehr eingesetzt werden. Unter diesen ist Borsäure oder ein Borat besonders bevorzugt. Die Menge des Vernetzungsmittels ist vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 40 Gew.-%, bevorzugter etwa 0,5 bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das hydrophile Bindemittel, das die Tinte-aufnehmende Schicht bildet.

**[0046]** In der vorliegenden Erfindung können der Tinte-aufnehmenden Schicht zusätzlich zu dem amphoteren oberflächenaktiven Mittel und dem Vernetzungsmittel verschiedene Arten herkömmlich bekannter Additive wie z. B. ein Farbstoff, ein färbendes Pigment, ein Fixiermittel für einen Tintenfarbstoff, ein UV-Absorber, ein Antioxidans, ein Dispergiermittel für das Pigment, ein Antischleiermittel, ein Egalisiermittel, ein Antiseptikum, ein optischer Aufheller, ein Viskositätsstabilisator und/oder ein pH-Kontrollmittel zugesetzt werden.

**[0047]** In der vorliegenden Erfindung ist das Auftragungsverfahren für die Zwischenschicht, die rückseitige Beschichtungsschicht und die Tinte-aufnehmende Schicht nicht besonders beschränkt; es kann ein Auftragsverfahren, das herkömmlicherweise auf dem Gebiet bekannt ist, eingesetzt werden. Beispielsweise kann ein Gleitbettsystem, ein Vorhangsystem, ein Extrudiersystem, ein Luftmessersystem, ein Walzenauftragssystem, ein Stabbeschichtungssystem, ein Rakelbeschichtungssystem und ein Tauchsystem genannt werden.

#### Ausführungsbeispiel

**[0048]** Im folgenden wird die vorliegenden Erfindung detaillierter anhand von Beispielen erläutert, allerdings wird die Erfindung durch diese Beispiele nicht beschränkt.

#### BEISPIEL 1

**[0049]** Zur Herstellung eines mit Polyolefinharz beschichteten Papierträgers wurde eine Mischung aus einer gebleichten Kraft-Pulpe von Hartholz LBKP) und einer gebleichten Sulfitpulpe von Hartholz (NBSP) im Verhältnis von 1:1 einem Schlagen unterzogen, bis es 300 ml gemäß Canadian Standard Freeness wurde, wodurch eine Pulpe-Aufschlammung hergestellt wurde. Der Aufschlammung wurde Alkylketen-Dimer in einer Menge von 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Pulpe, als Leim, Polyacrylamid in einer Menge von 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Pulpe, als Verstärkungsmittel für Papier, kationische Stärke in einer Menge von 2,0 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf die Menge der Pulpe, und Polyamidepichlorhydriharz in einer Menge von 0,5 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf die Pulpe, zugesetzt; das Gemisch wurde mit Wasser unter Herstellung einer 1%igen Aufschlammung verdünnt. Diese Aufschlammung wurde mit einer Tourdrinier-Papiermaschine zu Papier verarbeitet, das ein Basisgewicht von 100 g/m<sup>2</sup> und eine Dicke von 110 µm hatte, getrocknet und einer Feuchtigkeitskonditionierung unterworfen, wobei ein Basispapier für ein mit Polyolefin beschichtetes Papier hergestellt wurde. Eine Polyethylen-Harzzusammensetzung, die 100 Gew.-% Polyethylen niedriger Dichte, das eine Dichte von 0,918 g/cm<sup>3</sup> hatte, und 10 Gew.-% Titanoxid des Anatase-Typs, das gleichmäßig im Harz dispergiert war, umfaßte, wurde bei 320°C geschmolzen; die geschmolzene Harzzusammensetzung wurde einer Extrusionsbeschichtung auf dem oben genannten Basispapier mit einer Dicke von 16 µm mit 200 m/min unterworfen und einer Extrusionsbeschichtung unter Verwendung einer Kühlwalze, die einer leichten Aufrauhbehandlung unterzogen worden war, unterworfen. An der anderen Oberfläche des Basispapiers wurde eine Harzzusammensetzung, die 70 Gew.-% Polyethylenharz hoher Dichte mit einer Dichte von 0,962 g/cm<sup>3</sup> und 30 Gew.-Teile Polyethylenharz niedriger Dichte mit einer Dichte von 0,918 g/cm<sup>3</sup> umfaßte, bei 320°C geschmolzen; die geschmolzene Harzzusammensetzung wurde einer Extrudierbeschichtung zu einer Dicke von 25 µm unterworfen und einer Extrusionsbeschichtung unter Verwendung einer Kühlwalze, die einer Aufrauhbehandlung unterzogen worden war, unterworfen.

**[0050]** Auf die vordere Oberfläche des oben beschriebenen mit Polyolefinharz beschichteten Papiers wurde eine Hochfrequenz-Korona-Entladungsbehandlung angewendet, dann wurde die folgende Zwischenschichtzusammensetzung mit einer Gelatinemenge von 50 mg/m<sup>2</sup> darauf aufgebracht und unter Herstellung eines Trägers getrocknet. Alle "Teile" bedeuten in der vorliegenden Beschreibung übrigens "Gew.-Teile".

Kalk-behandelte Gelatine	100 Teile
Sulfobernsteinsäure-2-ethylhexylester-Salz	2 Teile
Chromalaum	10 Teile

**[0051]** Auf den oben beschriebenen Träger wurde wiederholt eine Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte-auf-

nehmende Schicht der folgenden Zusammensetzung mit Hilfe einer Schieberbeschichtungsapparatur aufgetragen und getrocknet. Die Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte-aufnehmende Schicht, die unten angegeben ist, wurde so hergestellt, daß die Menge an hochdispersen Siliciumdioxid 9 Gew.-%, ausgedrückt als Feststoffkonzentration, wurde. Diese Beschichtungsflüssigkeit wurde auf den oben beschriebenen Träger aufgetragen, so daß die aufgetragene Menge des hochdispersen Siliciumdioxids 25 g/m<sup>2</sup>, ausgedrückt als Feststoffgehalt, wurde, und dann wurde getrocknet.

**[0052]** Die Beschichtungsflüssigkeit für eine Tinte-aufnehmende Schicht setzte sich wie folgt zusammen:

Hochdisperses Siliciumdioxid (durchschnittliche Primär-partikelgröße: 7 nm, spezifische Oberfläche nach dem BET-Verfahren: 300 m <sup>2</sup> /g)	100 Teile
Dimethyldiallylammoniumchlorid-Homopolymer (Shallol DC902P®, Molekulargewicht (Mn): 9000)	4 Teile
Borsäure	3 Teile
Polyvinylalkohol (Verseifungsgrad: 88%, durchschnittlicher Polymerisationsgrad: 3 500)	20 Teile

**[0053]** Die Fehlerbeständigkeit der Tinte-aufnehmenden Schicht während der Lagerung, die Tintenabsorptionseigenschaften und der Glanz der Tinte-aufnehmenden Schicht des so hergestellten Aufzeichnungsmaterials wurden nach den folgenden Methoden beurteilt. Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben.

**[0054]** Jedes der Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien mit einer Breite von 335 mm, die in den Beispielen 1 bis 5 und Vergleichsbeispiel 1 und 2 erhalten worden waren, wurden zur Herstellung einer Rolle des Aufzeichnungsmaterials mit einer Länge von 30 m (unter Verwendung eines 3 Inch-Papierkerns) unter Anwendung einer Zugkraft von 50 kg verwendet; es erfolgte eine Fixierung mit einem Klebeband. Die Materialien wurden einer Wärmebehandlung unter den Bedingungen 40°C und 0% relative Feuchtigkeit (RH) für 4 Tage unterworfen; ein Teil der Tinte-aufnehmenden Schicht des Aufzeichnungsmaterials 1 m von inneren terminalen Ende der Walze wurde direkt mit den Augen betrachtet. Nach den folgenden Standards erfolgte die Beurteilung der Fehlerbeständigkeit der Tinte-aufnehmenden Schicht:

- O: Es wurde kein Fehler an der Tinte-aufnehmenden Schicht beobachtet.
- Δ: Mit schwach erkennbaren Fehlern an der Tinteaufnehmenden Schicht für eine praktische Verwendung geeignet.
- X: Wegen deutlicher Fehler an der Tinte-aufnehmenden Schicht nicht zur praktischen Verwendung geeignet.

**[0055]** Im Fall der Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien, die in den Beispielen 6 bis 10 erhalten wurden, gehörten alle zum Level 0 nach den obigen Beurteilungen. Daher wurden Tests in der gleichen Weise wie oben durchgeführt, außer daß die angewendete Zugkraft zur Herstellung von Rollen in 80 kg wie in Beispiel 1 geändert wurde; die Beurteilungen der Fehlerbeständigkeit der Tinte-aufnehmenden Schicht wurden nach den folgenden Standards durchgeführt:

- O: Es wurde kein Fehler an der Tinte-aufnehmenden Schicht beobachtet.
- Δ: Fehler waren an der Tinte-aufnehmenden Schicht schwach erkennbar.
- X: An der Tinte-aufnehmenden Schicht waren Fehler erkennbar.

**[0056]** Jedes der Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien, die in den Beispielen 1 bis 10 und in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 erhalten worden waren, wurde einem Feststoffdrucken in schwarzer Farbe unterworfen, indem ein Tintenstrahldrucker MJ-5100C bei den Bedingungen 20°C und 65% RH verwendet wurde. Nach 30 s wurde ein PPC-Papier mit leichtem Andrücken über den bedruckten Teil gelegt und der Grad der Menge der Tinte, die auf die Rückseite des PPC-Papiers übertragen worden war, wurde direkt mit den Augen betrachtet und die Tintenabsorptionseigenschaften nach den folgenden Standards beurteilt:

- O: Es wurde keine Übertragung auf die Rückseite beobachtet.
- Δ: Es wurde eine teilweise Übertragung auf die Rückseite beobachtet.
- X: Es wurde eine deutliche Übertragung auf die Rückseite beobachtet.

**[0057]** Jedes der Aufzeichnungsmaterialien zur Tintenstrahl-Aufzeichnung, die in den Beispielen 1 bis 10 und in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 hergestellt worden waren, wurden vor dem Bedrucken betrachtet und der Glanz der Tinteaufnehmenden Schicht nach den folgenden Standards beurteilt:

- O: Äußerst gut, ähnlich wie Druckpapier für die Photographie.  
 Δ: Gut mit der Qualität von Kunspapier oder beschichtetem Papier.  
 X: Extrem schlecht, fast am Level von mattem Papier.

## BEISPIELE 2 BIS 5

**[0058]** Jedes der Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien der Beispiele 2 bis 5 wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 erhalten, außer daß das Basisgewicht und die Dicke des Basisgewichtes und die Dicke des Polyethylenharzes an beiden Oberflächen, wie in Tabelle 1 angegeben, geändert wurden. Sie wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel beurteilt. Die Resultate sind in Tabelle 2 gezeigt.

## BEISPIELE 6 BIS 10

**[0059]** In der gleichen Weise wie in Beispiel 1, außer daß 0,3 Teile eines oberflächenaktiven Mittels (S-1), (S-4), (S-7) bzw. (S-11), wie in Tabelle 1 angegeben, bezogen auf 100 Gew.-Teile des hochdispersen Silicium-dioxids, zu der Beschichtungsflüssigkeit für die Tinte-aufnehmende Schicht gegeben wurden, wurde jedes Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien der Beispiele 6 bis 9 hergestellt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die Resultate sind in Tabelle 3 angegeben.

## BEISPIEL 10

**[0060]** In der gleichen Weise wie in Beispiel 1, außer daß das oberflächenaktive Mittel (S-1) durch Polyoxyethylen-(9)-laurylether ersetzt wurde, wurde ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial von Beispiel 10 hergestellt. Seine Beurteilungsresultate sind in Tabelle 3 angegeben.

## VERGLEICHSBEISPIEL 1

**[0061]** In der gleichen Weise wie in Beispiel 1, außer daß die Dicke des Polyethylenharzes an beiden Oberflächen, wie in Tabelle 1 angegeben, geändert wurde, wurde ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial von Vergleichsbeispiel 1 erhalten und in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beurteilt. Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben.

## VERGLEICHSBEISPIEL 2

**[0062]** In der gleichen Weise wie in Beispiel 1, außer daß das Basisgewicht des Basispapiers in 120 g/m<sup>2</sup> geändert wurde die Dichte des Basispapiers in 1,09 g/cm<sup>3</sup> geändert wurde, wurde ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial von Vergleichsbeispiel 2 erhalten. Seine Beurteilungsresultate sind in Tabelle 2 angegeben.

TABELLE 1

	Dicke des Basispapiers (A)	Dichte des Basispapiers	Dicke der Harzschichten	(B + C)/A	Oberflächenaktives Mittel
Bsp. 1	110	0,91	16/25	0,37	nein
Bsp. 2 <sup>1)</sup>	96	1,04	16/25	0,43	nein
Bsp. 3	160	0,63	16/25	0,26	nein
Bsp. 4 <sup>1)</sup>	110	0,91	24/24	0,44	nein
Bsp. 5 <sup>1)</sup>	110	0,91	7/10	0,15	nein
Bsp. 6	110	0,91	16/25	0,37	S-1
Bsp. 7	110	0,91	16/25	0,37	S-4
Bsp. 8	110	0,91	16/25	0,37	S-7
Bsp. 9	110	0,91	16/25	0,37	S-11
Bsp. 10	110	0,91	16/25	0,37	nichtionisch
Vgl.-bsp. 1	110	0,91	27/27	0,49	nein
Vgl.-bsp. 2	110	1,09	16/25	0,37	nein

<sup>1)</sup> nicht erfindungsgemäß

**[0063]** Die Einheiten in der Tabelle sind µm für die Dicke und g/cm<sup>3</sup> für die Dichte.

**[0064]** Die Abkürzungen für die oberflächenaktiven Mittel stellen die oberflächenaktiven Mittel dar, die vorher angegeben wurden.

TABELLE 2

	Fehlerbeständigkeit bei der Lagerung (Zugkraft 50 kg)	Tintenabsorptionseigenschaften	Glanz der Tinteaufnehmenden Schicht
Beispiel 1	O	O	O
Beispiel 2 <sup>1)</sup>	Δ	O	O
Beispiel 3	O	O	Δ
Beispiel 4 <sup>1)</sup>	Δ	O	O
Beispiel 5 <sup>1)</sup>	O	O	Δ
Vergleichsbeispiel 1	X	O	O
Vergleichsbeispiel 2	X	O	Δ

<sup>1)</sup> nicht erfindungsgemäß

TABELLE 3

	Fehlerbeständigkeit bei der Lagerung (Zugkraft 80 kg)	Tintenabsorptionseigenschaften	Glanz der Tinteaufnehmenden Schicht
Beispiel 1	Δ	O	O
Beispiel 6	O	O	O
Beispiel 7	O	O	O
Beispiel 8	O	O	O
Beispiel 9	O	O	O
Beispiel 10	Δ	O	O

**[0065]** Es kann der Schluß gezogen werden, daß die Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 10 ausgezeichnete Tintenabsorptionseigenschaften und hervorragenden Glanz mit wenig Fehlern auf der Tinteaufnehmenden Schicht, wenn sie während der Herstellung und Bearbeitung in gerolltem Zustand gehalten wurden, aufwiesen.

**[0066]** Die Fehlerbeständigkeit der Tinte-aufnehmenden Schicht war in Beispiel 2, wo die Dichte des Basispapiers hoch war, und in Beispiel 4, wo das Dickeverhältnis des Harzes an der vorderen Oberfläche zu dem Harz an der rückseitigen Oberfläche (B/C) 1 war und das Dickeverhältnis der Summe der Harzsichten an der Vorder- und der Rückseite zu dem Basispapier ((B + C)/A) 0,44 war, was etwas hoch ist, verringert. Allerdings hatten auch diese eine Qualität, die in der Praxis eingesetzt werden kann. Der Glanz der Tinte-aufnehmenden Schicht war in Beispiel 3, in dem die Dichte des Basispapiers niedrig war und in Beispiel 5, in dem die Dicke der Harzsicht an der vorderen Oberfläche dünn war, etwas verringert, allerdings waren sie alle für eine praktische Verwendung geeignet.

**[0067]** Die Beispiele 6 bis 10 waren Fälle, in denen ein amphoteres oder nichtionisches oberflächenaktives Mittel zu der Tinteaufnehmenden Schicht von Beispiel 1 zugesetzt wurde; und es zeigte sich, daß die Tintenabsorptionseigenschaften, Oberflächenglanz und Fehlerbeständigkeit während der Lagerung hervorragend waren. Für diese Beispiele wurde die Fehlerbeständigkeit während der Lagerung unter schweren Bedingungen getestet, bei denen die Aufzeichnungsmaterialien, die die amphoteren oberflächenaktiven Mittel enthielten ausgezeichnete Fehlerbeständigkeit zeigten, während das Aufzeichnungsmaterial von Beispiel 10, das das

nichtionische oberflächenaktive Mittel enthielt, eine leicht verringerte Beständigkeit wie im Fall von Beispiel 1 zeigte.

**[0068]** Vergleichsbeispiel 1 ist ein Fall, in dem Dickeverhältnis der Summe der Harzschichten an der vorderen und rückseitigen Oberfläche zu dem Basispapier ((B + C)/A) 0,49 ist; es zeigte eine verringerte Fleckenbeständigkeit der Tinte-aufnehmenden Schicht während der Lagerung; es entsprach nicht den Anforderungen für eine praktische Verwendung. Vergleichsbeispiel 2 ist ein Fall, in dem die Dichte des Basispapiers von Beispiel 1 in 1,09 geändert wurde; es zeigte eine stark verringerte Fleckenbeständigkeit während der Lagerung wie auch einen leicht verringerten Oberflächenglanz, vermutlich aufgrund der hohen Dichte des Basispapiers; dadurch genügte es nicht den Anforderungen für eine praktische Verwendung.

**[0069]** Gemäß der vorliegenden Erfindung kann ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial erhalten werden, das bezüglich der Fehlerbeständigkeit der Tinte-aufnehmenden Schicht, wenn es in gerolltem Zustand gelagert wird, hervorragend ist und das gute Tintenabsorptionseigenschaften und guten Glanz zeigt.

### Patentansprüche

1. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial, das einen Träger, bei dem beide Oberflächen eines Basispapiers mit einem Polyolefinharz überzogen sind, und auf dem Träger eine Tinte-aufnehmende Schicht, die feine anorganische Partikel und ein Bindemittel enthält, angeordnet umfasst, wobei das Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial die Beziehung  $\{(B + C)/A\} = 0,20$  bis  $0,40$  erfüllt, worin A die Dicke des Basispapiers ist; B die Dicke der Polyolefinharzschicht an der Oberfläche, an der die Tinte-aufnehmende Schicht angeordnet ist, ist; und C die Dicke der Polyolefinharzschicht an der Oberfläche, die der Oberfläche gegenüberliegt, an der die Tinte-aufnehmende Schicht angeordnet ist, ist; die Dichte des Basispapiers  $0,60$  bis  $1,05$  g/cm<sup>3</sup> ist, A  $50$  bis  $300$  µm ist und B  $8$  µm oder mehr und weniger als  $20$  µm ist, und wobei das Verhältnis B/C kleiner als  $1$  ist und die feinen anorganischen Partikel hochdisperzes Siliciumdioxid mit einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße von  $5$  nm bis  $50$  nm hergestellt durch ein Flammhydrolyseverfahren sind.
2. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, wobei die Tinte-aufnehmende Schicht die feinen anorganischen Partikel in einer Menge von  $50$  bis  $90$  Gew.-% enthält.
3. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, wobei die Tinte-aufnehmende Schicht ein amphoteres oberflächenaktives Mittel enthält.
4. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, wobei die Tinte-aufnehmende Schicht das amphoterere oberflächenaktive Mittel in einer Menge von  $0,1$  bis  $5$  Gew.-% enthält.
5. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, wobei die Tinte-aufnehmende Schicht das hydrophile Bindemittel in einer Menge von  $10$  bis  $25$  Gew.-% enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen