

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 914/2011
(22) Anmeldetag: 22.06.2011
(43) Veröffentlicht am: 15.01.2013

(51) Int. Cl. : **D21H 19/12** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
US 20090297738 A
WO 199639304 A1
US 6350507 B1
US 2005107255 A1
US 2011050827 A1
JP 2005271522 A
JP 2000309160 A JP 9290556 A

(73) Patentanmelder:
MONDI AG
1030 WIEN (AT)
(72) Erfinder:
ACHATZ PAUL
WIEN (AT)
REITER HEIDEMARIE
ASCHBACH (AT)
DIETL-SCHULLER WOLFGANG
NEUHOFEN A.D. YBBS (AT)

(54) **VERFAHREN ZUR OBERFLÄCHENBEHANDLUNG VON PAPIER SOWIE PAPIER**

(57) Bei einem Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Papier, insbesondere von mit Tintenstrahldruck bedruckbarem Papier, bei welchem auf ein Basispapier, enthaltend Cellulosefasern sowie gegebenenfalls Füllstoffe, einen optischen Aufheller, Retentionshilfsmittel oder Färbemittel bzw. Pigmente, eine wässrige Lösung, enthaltend wenigstens ein wasserlösliches Salz eines zweiwertigen Metalls sowie gegebenenfalls eine oder mehrere Substanzen gewählt aus einem Bindemittel, einem Pigment, einem Oberflächenleimungsmittel und/oder kationischen Polymer aufgebracht wird, wird aus einer Pulpe enthaltend als Hauptbestandteil Cellulose, zwischen 0 und 50 Gew.-%, insbesondere 10 und 30 Gew.-% CaCO_3 als Füllstoff sowie gegebenenfalls einen optischen Aufheller oder ein Retentionshilfsmittel, ein nicht geleimtes Basispapier gebildet und das Basispapier wird mit einem flüssigen Oberflächenbehandlungsmedium enthaltend zwischen 1 und 15 kg/t Papier MgSO_4 sowie gegebenenfalls ein kationisches Polymer beschichtet und das Papier gegebenenfalls einem Nachbehandlungsschritt unterworfen.

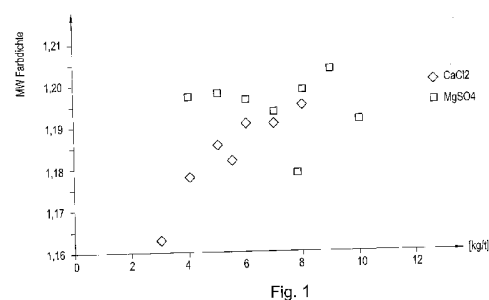


Fig. 1

Zusammenfassung:

Bei einem Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Papier, insbesondere von mit Tintenstrahldruck bedruckbarem Papier, bei welchem auf ein Basispapier, enthaltend Cellulosefasern sowie gegebenenfalls Füllstoffe, einen optischen Aufheller, Retentionshilfsmittel oder Färbemittel bzw. Pigmente, eine wässrige Lösung, enthaltend wenigstens ein wasserlösliches Salz eines zweiwertigen Metalls sowie gegebenenfalls eine oder mehrere Substanzen gewählt aus einem Bindemittel, einem Pigment, einem Oberflächenleimungsmittel und/oder kationischen Polymer aufgebracht wird, wird aus einer Pulpe enthaltend als Hauptbestandteil Cellulose, zwischen 0 und 50 Gew.-%, insbesondere 10 und 30 Gew.-% CaCO_3 als Füllstoff sowie gegebenenfalls einen optischen Aufheller oder ein Retentionshilfsmittel, ein nicht geleimtes Basispapier gebildet und das Basispapier wird mit einem flüssigen Oberflächenbehandlungsmedium enthaltend zwischen 1 und 15 kg/t Papier MgSO_4 sowie gegebenenfalls ein kationisches Polymer beschichtet und das Papier gegebenenfalls einem Nachbehandlungsschritt unterworfen.

(Fig. 1)

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

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

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

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

zung soll die Tintenstrahlbedruckbarkeit von bzw. die Farbdichte der Tinte auf Papier verbessert werden.

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

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

Zur Lösung dieser Aufgabe ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass aus einer Pulpe enthaltend als Hauptbestandteil Cellulose, zwischen 0 und 50 Gew.-%, insbesondere 10 und 30 Gew.-% CaCO_3 als Füllstoff sowie gegebenenfalls einen optischen Aufheller oder ein Retentionshilfsmittel, ein nicht geleimtes Basispapier gebildet wird und dass das Basispapier mit einem flüssigen Oberflächenbehandlungsmedium enthaltend zwischen 1 und 20 kg/t Papier MgSO_4 sowie gegebenenfalls ein kationisches Polymer beschichtet wird und dass das Papier gegebenenfalls einem Nachbehandlungsschritt sowie einem Trocknen unterworfen wird. Indem zuerst ein nicht geleimtes Basispapier hergestellt wird, und dieses nicht geleimte Basispapier mit einem flüssigen Oberflächenbehandlungsmedium enthaltend zwischen 1 und 20 kg/t Magnesiumsulfat sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe, wie ein kationisches Polymer beschichtet wird und das Papier gegebenenfalls einem Nachbehandlungsschritt unterworfen wird, gelingt es mit extrem wenigen Arbeitsschritten, ein Papier herzustellen, auf welches neben den das Basispapier ausbildenden Hauptbestandteilen Cellulose und Calciumcarbonat als Füllstoff zusätzlich lediglich Magnesiumsulfat als Oberflächenbehandlungsmedium aufgebracht werden muss. Magnesiumsulfat bildet hierbei während der Papierherstellung auf der Oberfläche des Papiers ein Monohydrat, da während der Trocknung an der Oberfläche höhere Temperaturen als 68 °C vorherrschen. Bei Raumtemperatur ist die stabile Form das Magnesiumsulfat-Heptahydrat, weshalb bei einem nachfolgenden Bedrucken des Papiers mit Tinten auf Wasserbasis pro Masseinheit eingesetzten trockenen Magnesiumsulfates 0,90 Masseinheiten Wasser aufgenommen werden können. Während eines nachfolgenden Bedruckens, insbesondere im Inkjetverfahren ist ein so hergestelltes Papier herkömmlichen Papieren deutlich in Bezug auf die Trocknungsgeschwindigkeit überlegen. Zusätzlich wird die Formstabilität des Papiers verbessert, da das vom Magnesiumsulfat absorbierte Wasser nicht zur Quellung der Fasern beitragen kann und somit das Aufwölben des Papiers an den bedruckten Stellen unterbunden wird. Zum Vergleich bildet beispielsweise das häufig in Oberflächenbehandlungsmitteln ein-

gesetzte Calciumchlorid bei den Temperaturen der Papierherstellung ein Dihydrat, bei Raumtemperatur aber ein Hexahydrat. Somit kann eine Masseinheit eingesetzten trockenen Calciumchlorides lediglich etwa 0,65 Masseinheiten Wasser absorbieren, so dass das im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung eingesetzte Magnesiumsulfat um 38 % effektiver beim Absorbieren von Wasser als das üblicherweise eingesetzte Calciumchlorid ist. Wenn in diesem Zusammenhang von einem bereits getrockneten Basispapier ausgegangen wird, gelingt es durch Aufbringen einer Magnesiumsulfatlösung auf der Papieroberfläche somit, während eines Bedruckens des gemäß der Erfindung hergestellten Papiers, die in der Tinte enthaltene Flüssigkeit durch das Oberflächenbehandlungsmedium Magnesiumsulfat rasch und zuverlässig aufzusaugen, so dass insbesondere die Punktgröße eines mit Magnesiumsulfat behandelten Papiers deutlich geringer als jene eines mit Calciumchlorid behandelten Papiers ist, wodurch es bei einer derartigen Verfahrensführung in überraschender Weise gelingt, durch Einsatz von extrem wenigen und gezielt ausgewählten Inhaltsstoffen ein Papier herzustellen, welches in der Qualität wenigstens einem herkömmlichen Papier, welches neben der Oberflächenbehandlung üblicherweise auch Leimungsmittel, Pigmente sowie weitere Zusatzstoffe enthält, entspricht.

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

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Ersatz des üblicherweise enthaltenen, hochkorrosivem Chlorids durch weniger korrosiv wirkendes Sulfat, so dass die Lebensdauer des Auftragsaggregates für die Oberflächenbehandlung verlängert wird sowie die Standzeiten der Verschleißteile im Auftragsaggregat, wie beispielsweise der Raketstäbe, erhöht werden. Ebenso wird bei der Wiederverwertung von Ausschussware der Eintrag korrosiven Chlorids in den Wasserkreislauf der Papiermaschine reduziert.

Indem, wie dies einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht, das Papier als Nachbehandlungsschritt einem Kalandern oder Glätten unterworfen wird, gelingt es trotz des Fehlens von inneren Leimungsmitteln oder weiteren Zusatzstoffen, ein glattes Papier, welches keinerlei Verwerfungen aufweist, und welches in jedem modernen Drucker eingesetzt werden kann, zur Verfügung zu stellen. Es ist hiebei auch unerheblich, ob es sich um einen Tintenstrahldruck oder auch Laserdruck handelt.

Indem gemäß einer bevorzugten Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens das Papier bis zu einer Glätte zwischen 60 und 150 Bekk s. geglättet bzw. kalandert wird, wird das

Ausfransen der Tinte entlang der Fasern vermindert und ist vergleichbar einem Papier, das mit einer Hydrophobierung durch ein inneres und/oder ein Oberflächenleimungsmittel behandelt wurde. Somit ist das erfindungsgemäße Papier für den Einsatz im Tintenstrahldruck bzw. auch im Laserdruck ohne Ausbildung von Verwerfungen gut und vorteilhaft geeignet.

Indem das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt so geführt wird, dass das Basispapier mit MgSO_4 sowie einem kationischen Polymer gewählt aus der Gruppe der Polyaminepichlorhydri-, Dicyandiamid-, Polydiallyldimethylammoniumchlorid-, Polyaluminiumchlorid-Polymer, Polyethylenamine, Polyvinylamine und Polyacrylamide beschichtet wird, gelingt es insbesondere, eine verbesserte Fixierung von Farbstofftinten an der Oberfläche des Papiers zu erzielen, bei gleichzeitig schnellem Trocknen der auf der Oberfläche eines so hergestellten Papiers aufgetragenen, flüssigen Farbstoffzusammensetzung, so dass ein Verlaufen der Farben mit Sicherheit ausgeschlossen wird und gleichzeitig eine gute Anhaftung derselben an der Oberfläche erzielt wird.

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

Insbesondere günstige Eigenschaften eines gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Papiers können dadurch erzielt werden, dass als flüssiges Oberflächenbehandlungsmedium 2 bis 20 kg/t Papier, insbesondere 6 bis 10 kg/t Papier MgSO_4 und 1 bis 12 kg/t Papier, insbesondere 4 kg/t Papier Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Polymer eingesetzt wird.

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

Für eine besonders einfache Verfahrensführung wird das erfindungsgemäße Verfahren so geführt, dass die MgSO_4 Lösung als 0,5 bis 20 gew.-%ige, insbesondere 1 bis 6 gew.-%ige wässrige Lösung eingesetzt wird. Durch Zusatz von Magnesiumsulfat als 0,5 bis 20 gew.-%ige Lösung gelingt eine besonders homogene Verteilung des Fixiermittels in dem Oberflächenbehandlungsmedium und somit nachfolgend auf der Oberfläche des damit behandelten Papiers, so

dass gleichbleibende Eigenschaften über die gesamte Oberfläche des mit dem Verfahren gemäß der Erfindung hergestellten Papiers sichergestellt werden können.

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

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

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

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung hat es sich überraschend gezeigt, dass bei einem nachfolgenden Bedrucken eines erfindungsgemäß hergestellten Papiers eine gleichmäßig hohe Farbdichte dadurch erzielt werden kann, dass im Oberflächenbehandlungsmedium zusätzlich ein Pigment gewählt aus der Gruppe gemahlenes, gefälltes oder modifiziertes CaCO_3 , Kieselgel, Al_2O_3 , Kaolin, Titandioxid oder Mischungen davon eingesetzt wird. Die Oberflächenbehandlung mit einem Pigment alleine erhöht die Farbdichte im Inkjetdruck gegenüber einem unbehandelten Papier, die erfindungsgemäße zusätzliche Verwendung von MgSO_4 führt zu einer darüber hinaus gehenden Verbesserung der Farbdichte, so dass der Einsatz dieser erfindungsgemäßen Kombination sowohl bei Papieren, welche ein Pigment enthalten, als auch Papieren, welche kein Pigment enthalten, zu überraschend vorteilhaften und unerwarteten Ergebnissen führt.

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

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

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

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

In einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung und um insbesondere eine gleichmäßig und gut bedruckbare Oberflächenschicht des insbesondere pigmentierten Papiers zu erzielen, wird das erfindungsgemäße Verfahren so geführt, dass der Gesamtfeststoffgehalt des Oberflächenbehandlungsmediums zwischen 15 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-% gewählt wird. Indem der Gesamtfeststoffgehalt des Oberflächenbehandlungsmediums zwischen 15 bis 70 Gew.%, insbesondere zwischen 30 und 50 Gew.-% gewählt wird, kann ein gleichmäßiger Strich des Basispapiers erzielt werden und zusätzlich die Dicke der Oberflächenschicht, welche durch Aufbringen des Oberflächenbehandlungsmediums auf das Basispapier erzielt werden kann, beliebig und insbesondere auf ein Minimalerfordernis eingestellt werden.

Mit einer derartigen Verfahrensführung gelingt es daher gemäß einer bevorzugten Weiterbildung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung, ein insbesondere pigmentiertes Papier zu erzielen, welche dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Gewicht einer trockenen Oberflächenbeschichtung 1 bis 10 (g/m^2 Seite), insbesondere etwa 4 (g/m^2 Seite) aufweist, erzielt wird. Ein derartiges Gewicht einer trockenen Oberflächenbeschichtung entspricht dem Gewicht, welches herkömmlich auf Druckereipapieren aufgebracht wird und kann gemäß der vorliegenden Erfindung mit einer extrem einfachen Verfahrensführung, in welcher lediglich Magnesiumsulfat in dem Oberflächenbehandlungsmedium zwingend enthalten sein muss, erzielt werden.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich insbesondere weiters auf ein gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestelltes Papier, welches vorzugsweise für den Tintenstrahlendruck einsetzbar ist. Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung ist ein derartiges Papier vorzugsweise im Wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass ein Kontaktwinkel von Wasser, insbesondere destilliertem Wasser mit dem Papier zwischen 15° und 70° , insbesondere

zwischen 25° und 50° beträgt. Überraschenderweise hat es sich gezeigt, dass das mit dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte Papier über einen extrem weiten Bereich von Kontaktwinkeln von Wasser mit Papier einsetzbar ist und es trotz dieser großen Bandbreite von verwendbaren Kontaktwinkeln möglich ist, ein Auslaufen der Farbe bzw. ein Verbleichen der Farbe mit Sicherheit hintanzuhalten, was vor allem auf den überaus guten Trockeneffekt des eingesetzten MgSO_4 zurückzuführen ist.

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

Ausführungsbeispiel 1

Auf ein Testpapier sowie ein Vergleichspapier aus einem ungeleimten Rohpapier mit 100 g/m^2 Flächengewicht wurden mit einer Rakel wässrige Lösungen von poly-DADMAC (Polydiallyldimethylammoniumchlorid) sowie im Falle eines Testpapiers gemäß der Erfindung Magnesiumsulfat und im Falle eines Vergleichspapiers Calciumchlorid aufgetragen. Die Konzentrationen wurden dabei so gewählt, dass bei einem beidseitigen Nassauftrag von je 12 (g/m^2 Seite) der Gehalt an polyDADMAC 4,7 kg/t, an CaCl_2 bzw. MgSO_4 3 bis 10 kg/t beschichtetem Papier betrage. Tatsächlich wurde jedoch nur eine Seite mit 12 g/m^2 Nassauftrag der entsprechenden Lösung beschichtet und getrocknet. Anschließend wurde die beschichtete Seite mit einem HP Photosmart B9180 Drucker mit den Einstellungen "Standard / Normalpapier" unter Verwendung von Pigmenttinten bedruckt. Mit einem X-Rite DensiEye 700 Farbdensitometer wurden die Farbdichten von Volltonflächen von Cyan (C), Magenta (M), Gelb (Y) und Schwarz (K) sowie den binären Mischfarben Rot (100 M + 100 Y), Grün (100 C + 100 Y) und Blau (100 C + 100 M) gemessen. In Fig. 1 ist der Durchschnitt der 7 gemessenen Farbdichten gegen den Salzgehalt (berechnet auf beidseitigen Auftrag) aufgetragen.

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

Ausführungsbeispiel 2

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

Referenzbeispiel 1

Auf einer Papiermaschine wurde ein geleimtes Papier mit 90 g/m² Flächengewicht aus einer Zellstoffsuspension enthaltend als Füllstoff 18 Gew.-% präzipitiertes Calciumcarbonat (PCC) bezogen auf den Trockengehalt der Suspension, gebildet. Als Leimungsmittel wurde Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA) verwendet, und die Leimungsmenge wurde so eingestellt, dass der 60 s Cobb Wert des fertigen Papiers 30 g/m² betrug. In einer Filmpresse wurde ein Oberflächenflächenbehandlungsmedium, bestehend aus einer wässrigen Lösung von 10 Gew.-% enzymatisch abgebauter Maisstärke und 1,8 Gew.-% CaCl₂ so aufgebracht, dass der Gehalt an CaCl₂ in dem fertigen Papier 6 kg/t betrug. Die Rauigkeit wurde auf einen für Naturpapiere üblichen Wert von 200 ml/min nach Bendtsen eingestellt.

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

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

Auswertung MgSO4 & Referenz

HP Photosmart Pro B9180 mit Standard Pigmenttinten

Einstellungen: standard, Normalpapier

Tabelle 1

Muster	Dichte Cyan	Dichte Magenta	Dichte Gelb	Dichte Rot	Dichte Grün	Dichte Blau	Dichte Schwarz	Dichte Ø	Dichte Durchschlag Schwarz 100 %
Ausführungsbsp. 2	0,81	1,15	1,33	1,14	0,98	1,02	1,66	1,15	0,13
Referenzbeispiel 1	0,76	1,12	1,36	1,12	0,93	0,99	1,77	1,15	0,13

Canon Pixma MP 610 mit Standard Farbstofftinten

Einstellungen: hoch, Foto Glanzpapier

Muster	Dichte Cyan	Dichte Magenta	Dichte Gelb	Dichte Rot	Dichte Grün	Dichte Blau	Dichte Schwarz	Dichte Ø	Dichte Durchschlag Schwarz 100 %
Ausführungsbsp. 2	0,87	1,17	1,25	1,32	1,17	1,16	1,54	1,21	0,16
Referenzbeispiel 1	0,79	1,13	1,03	1,24	1,05	1,10	1,51	1,12	0,15

Epson Stylus S21 adaptiert mit Kodak Versamark Farbstofftinten (FV2000 Serien)

Einstellungen: Entwurf, Epson glossy

Muster	Dichte Cyan	Dichte Magenta	Dichte Gelb	Dichte Rot	Dichte Grün	Dichte Blau	Dichte Schwarz	Dichte Ø	Dichte Durchschlag Schwarz 100 %
Ausführungsbsp. 2	0,69	0,98	0,88	1,32	0,78	1,20	1,09	0,99	0,22
Referenzbeispiel 1	0,46	0,52	0,70	0,76	0,64	1,03	0,90	0,71	0,21*

Epson SX218 adaptiert mit Océ Jetstream 1000 Farbstofftinten

Einstellungen: Foto, Epson Photo

Muster	Dichte Cyan	Dichte Magenta	Dichte Gelb	Dichte Rot	Dichte Grün	Dichte Blau	Dichte Schwarz	Dichte Ø	Dichte Durchschlag Schwarz 100 %
Ausführungsbsp. 2	1,13	0,98	1,22	1,19	1,20	1,39	1,11	1,17	0,19
Referenzbeispiel 1	0,89	0,87	1,11	1,16	0,98	1,12	1,04	1,02	0,18

* schlägt punktuell durch

000000

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

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Papier, insbesondere von mit Tintenstrahl-druck bedruckbarem Papier, bei welchem auf ein Basispapier, enthaltend Cellulosefasern sowie gegebenenfalls Füllstoffe, einen optischen Aufheller, Retentionshilfsmittel oder Färbemittel bzw. Pigmente, eine wässrige Lösung enthaltend; wenigstens ein wasserlösliches Salz eines zweiwertigen Metalls sowie gegebenenfalls eine oder mehrere Substanzen gewählt aus einem Bindemittel, einem Pigment, einem Oberflächenleimungsmittel und/oder kationischen Polymer aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass aus einer Pulpe enthaltend als Hauptbestandteil Cellulose, zwischen 0 und 50 Gew.-%, insbesondere 10 und 30 Gew.-% CaCO_3 als Füllstoff sowie gegebenenfalls einen optischen Aufheller oder ein Retentionshilfsmittel, ein nicht geleimtes Basispapier gebildet wird und dass das Basispapier mit einem flüssigen Oberflächenbehandlungsmedium enthaltend zwischen 1 und 20 kg/t Papier MgSO_4 sowie gegebenenfalls ein kationisches Polymer beschichtet wird und dass das Papier gegebenenfalls einem Nachbehandlungsschritt unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Nachbehandlungsschritt das Papier einem Kalandern oder Glätten unterworfen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Papier bis zu einer Glätte zwischen 60 und 150 Bekk s. geglättet bzw. kalandert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Basispapier mit MgSO_4 sowie einem kationischen Polymer gewählt aus der Gruppe der Polyaminepichlorhydrid-, Dicyandiamid-, Polydiallyldimethylammoniumchlorid-, Polyaluminiumchlorid-Polymere, Polyethylenamine, Polyvinylamine und Polyacrylamide beschichtet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das kationische Polymer in einer Menge von 1 bis 12 kg/t Papier in dem Oberflächenbehandlungsmedium eingesetzt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als flüssiges Oberflächenbehandlungsmedium 1 bis 20 kg/t Papier, insbesondere 6 bis 10 kg/t Papier MgSO_4 und 1 bis 12 kg/t Papier, insbesondere 4 kg/t Papier Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Polymer eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die MgSO_4 Lösung als 0,5 bis 20 gew.-%ige, insbesondere 1 bis 5 gew.-%ige wässrige Lösung eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Bindemittel, wie eine native oder modifizierte Stärke, ein Polyvinylalkohol, eine Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon oder Mischungen davon eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass dem Bindemittel, insbesondere der Stärke ein Quervernetzungsmittel, wie ein Zirkoniumsalz zugesetzt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein disulphonierter, tetrasulphonierter, hexasulphonierter optischer Aufheller oder ein Distyrylbiphenyl Aufheller eingesetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller sowohl in dem Basispapier als auch dem Oberflächenbehandlungsmedium eingesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Pigment gewählt aus der Gruppe gemahlenes, gefälltes oder modifiziertes CaCO_3 , Kieselgel, Al_2O_3 , Kaolin, Titandioxid oder Mischungen davon eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtfeststoffgehalt des Oberflächenbehandlungsmediums zwischen 15 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-% gewählt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gewicht einer trockenen Oberflächenbeschichtung 1 bis 10 (g/m^2 Seite), insbesondere etwa 4 (g/m^2 Seite) gewählt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass dem Oberflächenbehandlungsmedium zusätzlich ein Viskositätsregler, wie ein Polyacrylat zugesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gleitmittel, insbesondere Calciumstearat dem Oberflächenbehandlungsmedium zugesetzt wird.

17. Papier, insbesondere Papier für Tintenstrahldruck hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass ein Kontaktwinkel von Wasser, insbesondere destilliertem Wasser mit dem Papier zwischen 15° und 70° , insbesondere zwischen 25° und 50° beträgt.

Wien, 22. Juni 2011

Mondi AG
durch:
Cunow Patentanwälte KG

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Papier, insbesondere von mit Tintenstrahl-druck bedruckbarem Papier, bei welchem auf ein Basispapier, enthaltend Cellulosefasern sowie gegebenenfalls Füllstoffe, einen optischen Aufheller, Retentionshilfsmittel oder Färbemittel bzw. Pigmente, eine wässrige Lösung enthaltend; wenigstens ein wasserlösliches Salz eines zweiwertigen Metalls sowie gegebenenfalls eine oder mehrere Substanzen gewählt aus einem Bindemittel, einem Pigment, einem Oberflächenleimungsmittel und/oder kationischen Polymer aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass aus einer Pulpe enthaltend als Hauptbestandteil Cellulose, zwischen 0 und 50 Gew.-%, insbesondere 10 und 30 Gew.-% CaCO_3 als Füllstoff sowie gegebenenfalls einen optischen Aufheller oder ein Retentionshilfsmittel, ein nicht geleimtes Basispapier gebildet wird und dass das Basispapier mit einem flüssigen Oberflächenbehandlungsmedium enthaltend zwischen 1 und 20 kg/t Papier MgSO_4 beschichtet wird und dass das Papier gegebenenfalls einem Nachbehandlungsschritt unterworfen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Nachbehandlungsschritt das Papier einem Kalandern oder Glätten unterworfen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Papier bis zu einer Glätte zwischen 60 und 150 Bekk s. geglättet bzw. kalandert wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die MgSO_4 Lösung als 0,5 bis 20 gew.-%ige, insbesondere 1 bis 5 gew.-%ige wässrige Lösung eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Basispapier mit MgSO_4 sowie einem Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Polymer beschichtet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Polymer in einer Menge von 1 bis 12 kg/t Papier in dem Oberflächenbehandlungsmedium eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als flüssiges Oberflächenbehandlungsmedium 1 bis 20 kg/t Papier, insbesondere 6 bis 10 kg/t Papier MgSO_4 und 1 bis 12 kg/t Papier, insbesondere 4 kg/t Papier Polydiallyldimethylammoniumchlorid-Polymer eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Bindemittel, wie eine native oder modifizierte Stärke, ein Polyvinylalkohol oder Mischungen davon eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass dem Bindemittel, insbesondere der Stärke ein Quervernetzungsmittel, wie ein Zirkoniumsalz zugesetzt wird.

NACHGEREICHT

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein disulphonierter, tetrasulphonierter, hexasulphonierter optischer Aufheller oder ein Distyrylbiphenyl Aufheller eingesetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der optische Aufheller sowohl in dem Basispapier als auch dem Oberflächenbehandlungsmedium eingesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Pigment gewählt aus der Gruppe gemahlenes, gefälltes oder modifiziertes CaCO_3 oder Mischungen davon eingesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtfeststoffgehalt des Oberflächenbehandlungsmediums zwischen 15 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-% gewählt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gewicht einer trockenen Oberflächenbeschichtung 1 bis 10 (g/m^2 Seite), insbesondere etwa 4 (g/m^2 Seite) gewählt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass dem Oberflächenbehandlungsmedium zusätzlich ein Viskositätsregler, wie ein Polyacrylat zugesetzt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gleitmittel, insbesondere Calciumstearat dem Oberflächenbehandlungsmedium zugesetzt wird.

Wien, 23. Mai 2012

Mondi AG
durch:
Cunow Patentanwälte KG

NACHGEREICHT

007405

1/2

23

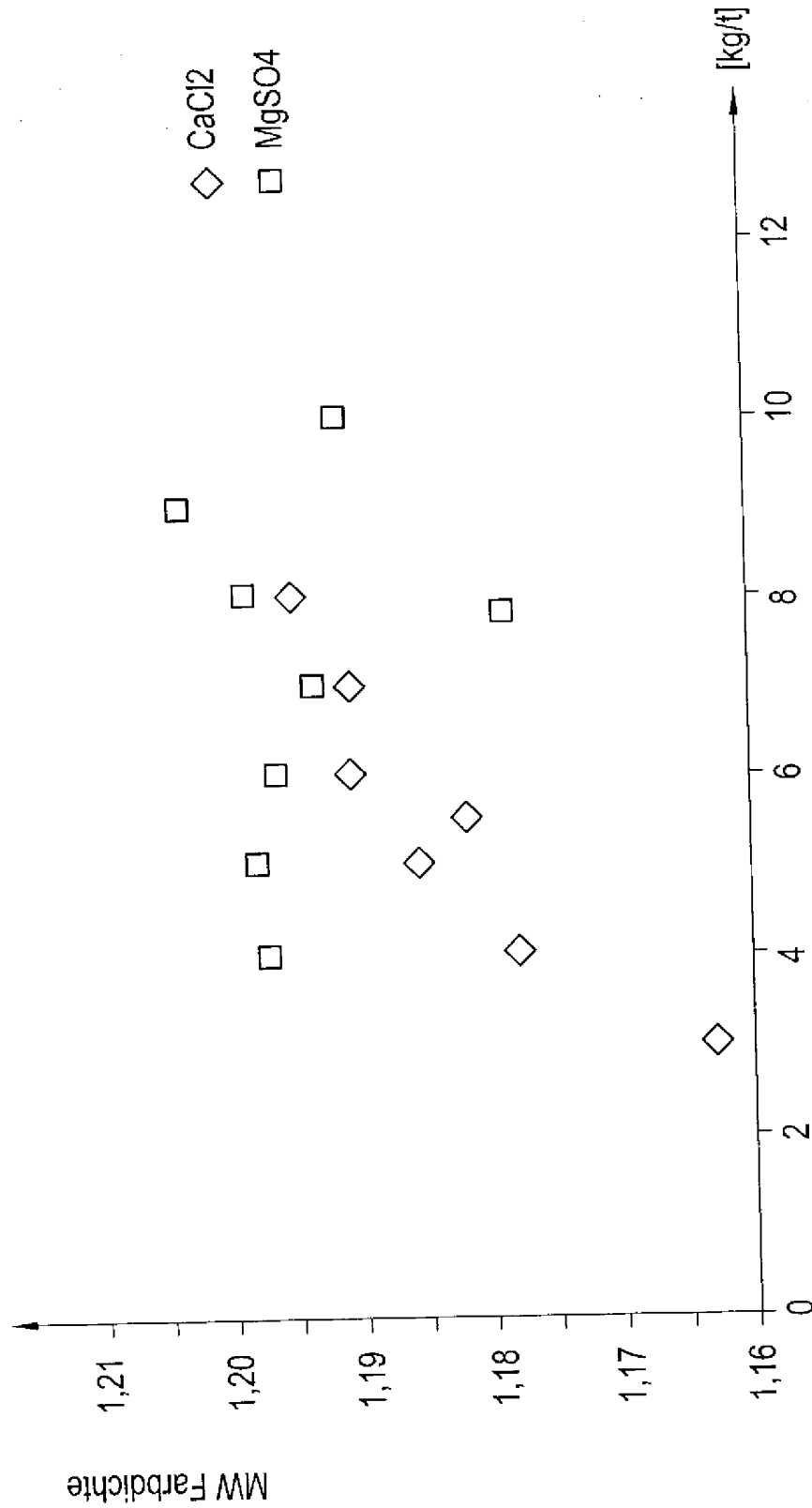


Fig. 1

NACHGEREICHT

0074:05

23

2/2

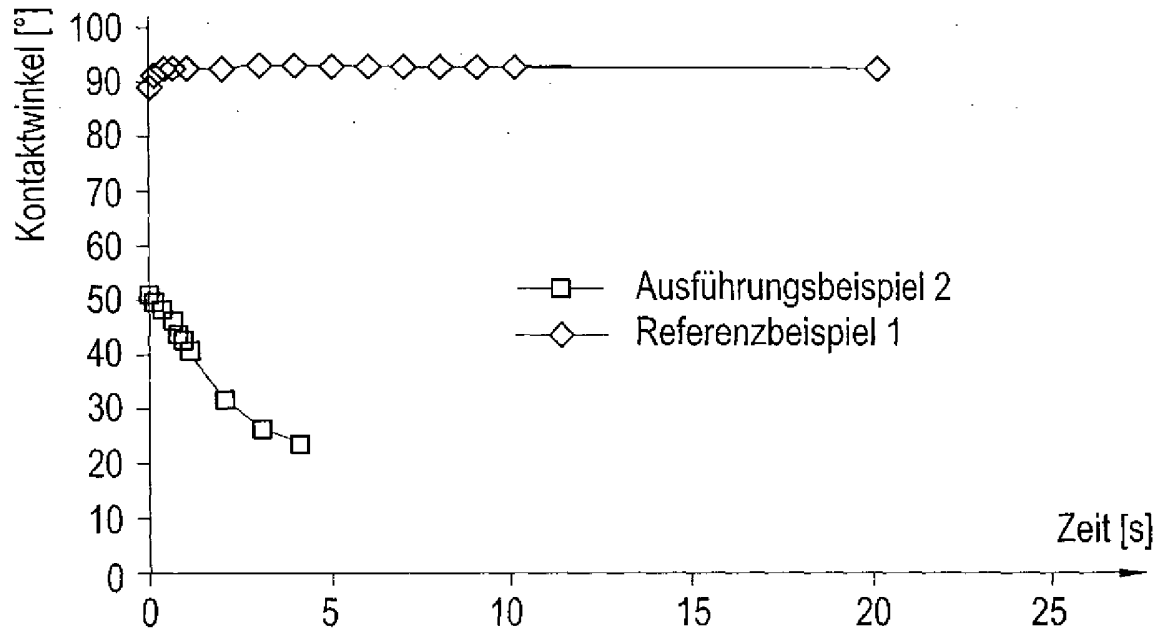


Fig. 2

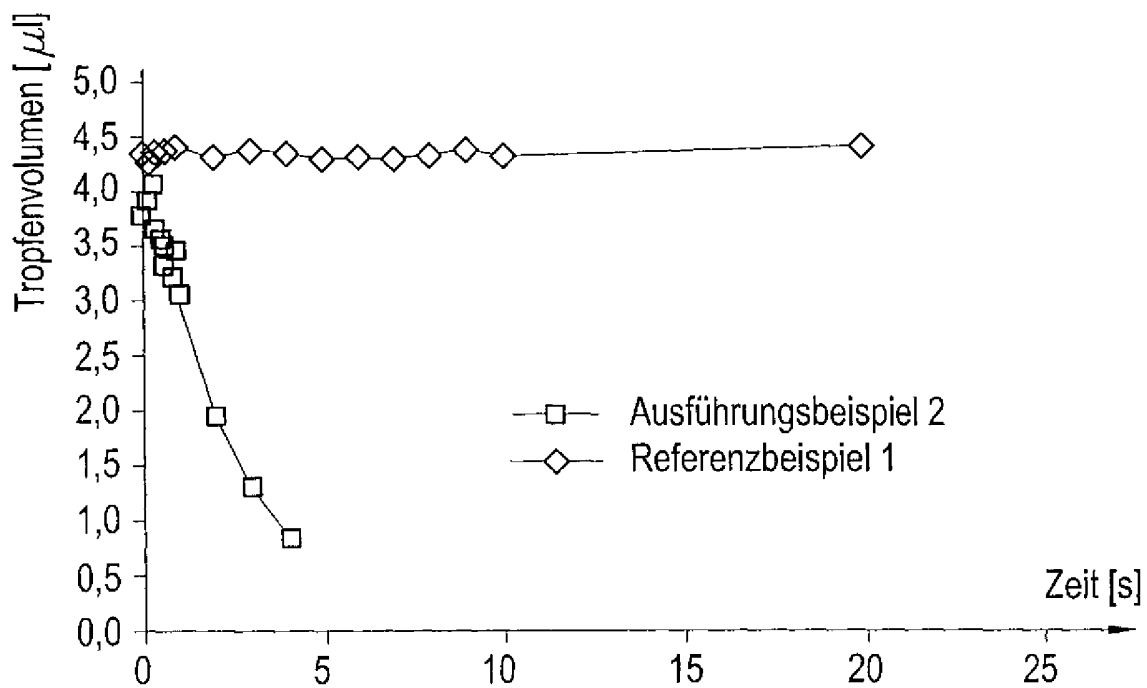


Fig. 3

NACHGEREICHT



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC: D21H 19/12 (2006.01)		
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: D21H 19/12		
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): D21H		
Konsultierte Online-Datenbank: WPI		
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 22. Juni 2011 eingereichten Ansprüchen 1-17 erstellt.		
Kategorie ¹	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	US 20090297738 A (SONG et al.) 03. Dezember 2009 (03.12.2009) Ansprüche; Seite 2, [0052] - [0060]	1-17
X	WO 199639304 A1 (REXAM COATED PRODUCTS LIMITED) 12. Dezember 1996 (12.12.1996) Patentansprüche	1-17
X	US 6350507 B1 (IWAMOTO) 26. Februar 2002 (26.02.2002) Patentansprüche; Kolumne 2, Zeilen 13 - 61; Kolumne 3, Zeilen 7-27	1-17
X	US 2005107255 A1 (CALLAND) 19. Mai 2005 (19.05.2005) Patentansprüche; Seite 1 [0007]	1-17
X	US 2011050827 A1 (ROMANO, JR. et al.) 03. März 2011 (03.03.2011) Patentansprüche; Seite 1, [0007]; Seite 2, [0016], - [0018], [0024] - [0025]	1-17
Datum der Beendigung der Recherche: 3. Jänner 2012		☒ Fortsetzung siehe Folgeblatt Prüfer(in): PAMMINGER W.
¹ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		

Fortsetzung des Recherchenberichts - Blatt 2/2

Kategorie ¹⁾	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	JP 2005271522 A (MITKY) 06. Oktober 2005 (06.10.2005) (Zusammenfassung WPI) World Patents Index [online], London, U.K.: Derwent Publications, Ltd. [ermittelt am 29.12.2011], Questel/Orbit, Paris, France, DW200575, Accession No. 2005- 728525	1-17
X	JP 2000309160 A (SHIH) 07. November 2000 (07.11.2000) (Zusammenfassung WPI) World Patents Index [online], London, U.K.: Derwent Publications, Ltd. [ermittelt am 2007-04-02], Questel/Orbit, Paris, France, DW200134, Accession No. 2001- 320319	1-17
X	JP 9290556 A (MITY) 11. November 1997 (11.11.1997) (Zusammenfassung WPI) World Patents Index [online], London, U.K.: Derwent Publications, Ltd. [ermittelt am 29.12.2011], Questel/Orbit, Paris, France, DW199804, Accession No. 1998- 036604	1-17