



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 913 266 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.05.1999 Patentblatt 1999/18

(51) Int. Cl.⁶: **B41M 5/00**

(21) Anmeldenummer: **98119667.8**

(22) Anmeldetag: **17.10.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

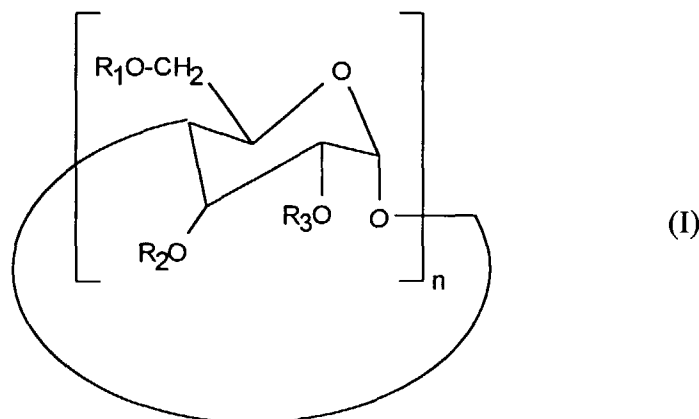
(30) Priorität: **30.10.1997 DE 19747884**

(71) Anmelder: **Agfa-Gevaert AG**
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• **Hagemann, Jörg Dr.**
51061 Köln (DE)
• **Helling, Günter Dr.**
51519 Odenthal (DE)
• **Herrmann, Stefan Dr.**
53123 Bonn (DE)
• **Strobach, Jürgen Dipl.-Ing.**
51515 Kürten (DE)
• **Weber, Beate Dr.**
42799 Leichlingen (DE)

(54) Inkjet-Aufzeichnungsmaterial

(57) Ein Inkjet-Aufzeichnungsmaterial, das einen Träger, wenigstens eine auf den Träger aufgetragene Schicht und in der wenigstens eine Schicht wenigstens eine Verbindung der Formeln (I) oder (II) enthält:

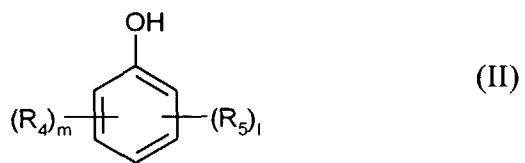


worin

R₁, R₂, R₃ Wasserstoff Alkyl oder Acyl und

n 6, 7 oder 8 bedeuten;

EP 0 913 266 A2



worin

R_4 Alkyl,

R_5 Acyl, Acylamino, Acyloxy, Aryl, Aryloxy oder Alkoxy,

l 0, 1 oder 2 und

m ein Zahl von 1 bis 5 bedeuten,

wobei die Reste R_4 und R_5 zusammen mindestens 4 C-Atome haben,
zeichnet sich durch verbesserte Wischfestigkeit aus.

Beschreibung

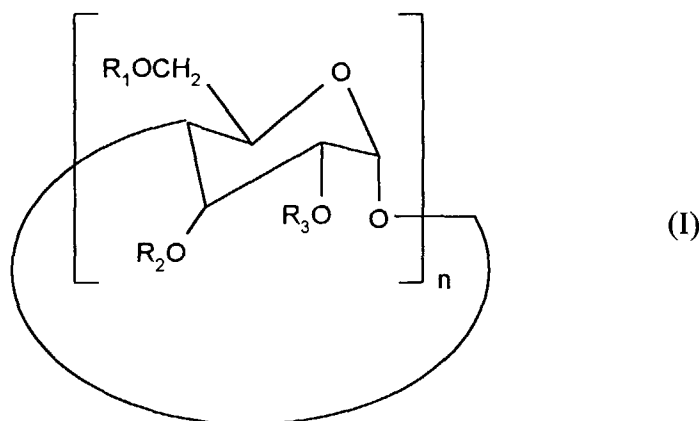
[0001] Die Erfindung betrifft ein Inkjet-Aufzeichnungsmaterial mit verbesserten Eigenschaften.

[0002] Das Inkjet-Verfahren ist bekannt (siehe beispielsweise das Kapitel Ink Jet Printing von R.W. Kenyon in „Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems“, Herausgeber Peter Gregory, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall 1996, Seiten 113 bis 138, und die darin zitierte Literatur).

[0003] Dabei werden Inkjet-Bilder durch Aufspritzen einer Farbstofflösung oder Farbstoffdispersion in einem feinen bildmäßig modulierten Strahl auf ein Aufzeichnungsmaterial erzeugt. Aufzeichnungsmaterialien besserer Qualität weisen auf einem Trägermaterial eine Bildempfangsschicht auf, die ein Mittel enthält, mit der der Inkjet-Farbstoff diffusions- und wischfest gebunden werden soll. So ist aus EP 609 930 bekannt, eine Tintenempfangsschicht auf dem Träger vorzusehen, die wenigstens ein Beizenmittel enthält, das ein Polymer oder Copolymer mit einer kationischen Gruppe ist. Der weitere Stand der Technik zur Inkjet-Materialien wird in dem genannten Dokument ausführlich diskutiert. Die bisher erzielten Ergebnisse sind dennoch nicht ausreichend.

[0004] Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines Inkjet-Aufzeichnungsmaterials, mit dem insbesondere wischfeste Inkjetbilder erzeugt werden.

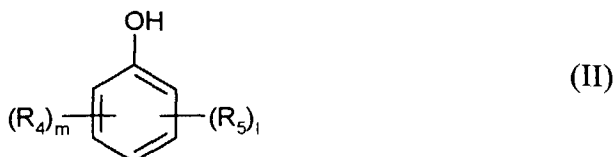
[0005] Diese Aufgabe wird mit einem Inkjet-Aufzeichnungsmaterial gelöst, das einen Träger und wenigstens eine auf dem Träger aufgetragene Schicht aufweist und das dadurch gekennzeichnet ist, daß in wenigstens einer Schicht wenigstens eine Verbindung der Formeln (I) oder (II) enthalten ist.



worin

R_1, R_2, R_3 Wasserstoff Alkyl oder Acyl und

n 6, 7 oder 8 bedeuten;



worin

R_4 Alkyl,

R_5 Acyl, Acylamino, Acyloxy, Aryl, Aryloxy oder Alkoxy,

l 0, 1 oder 2 und

m eine Zahl von 1 bis 5 bedeuten,

5 wobei die Reste R_4 und R_5 zusammen mindestens 4 C-Atome haben.

[0006] Der Acylrest kann von einer aliphatischen, olefinischen oder aromatischen Carbon-, Kohlen-, Carbamin-, Sulfon-, Aminosulfon-, Phosphon-, Phosphor- oder Phosphorigsäure abgeleitet sein.

10 [0007] Alkyl kann geradkettig, verzweigt oder cyclisch und unsubstituiert oder substituiert sein, wobei als Substituenten Hydroxy, Alkoxy, Aryloxy, Halogen, Carboxy, Sulfo und Aryl in Betracht kommen. Alkyl hat insbesondere 1 bis 18 C-Atome.

[0008] Die Substituenten R_1 , R_2 , R_3 können gleich oder unterschiedlich sein. Sind sie unterschiedlich, ist ihre Position innerhalb des Moleküls der Formel (I) häufig nicht sicher bestimmbar. Die nachfolgende Aufstellung gibt daher nur wider, in welchen Verhältnissen sie im Molekül vorkommen.

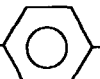
15 [0009] Vorzugsweise bedeuten R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, die durch Hydroxy oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein kann, eine Alkyl- oder Alkenylcarbonylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine Alkyl- oder Arylsulfonylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen.

[0010] Vorzugsweise bedeuten R_4 C_1 - bis C_{12} -Alkyl, und R_5 Alkoxy, Acyl, Acylamino oder Acyloxy mit 2 bis 20 C-Atomen.

[0011] l ist vorzugsweise 0 oder 1.

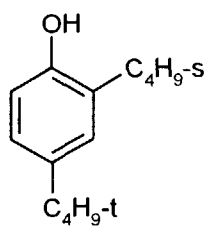
20 [0012] Die Verbindungen der Formeln (I) und (II) werden insbesondere insgesamt in einer Menge von 50 bis 5 000 mg/m² Aufzeichnungsmaterial, vorzugsweise 200 bis 2 000 mg/m² eingesetzt.

[0013] Geeignete Verbindungen der Formel (I) sind:

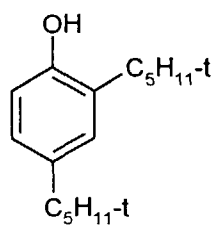
Verbindung	n	R_1, R_2, R_3
I-1	6	H
I-2	7	H
I-3	8	H
I-4	6	H/ CH_3 (2:3)
I-5	7	H/ CH_3 (2:3)
I-6	8	H/ CH_3 (2:3)
I-7	6	-CO- CH_3
I-8	7	H, -COCH=CH ₂ (4:1)
I-9	8	H, -SO ₂ -  -CH ₃ (3:1)
I-10	6	-CH ₂ CH ₂ OH
I-11	7	H, -CH ₂ CH(OH)CH ₂ OCH ₃ (2:1)
I-12	8	H, -COC ₁₁ H ₂₃ (1:5)

[0014] Geeignete Verbindungen der Formel (II) sind:

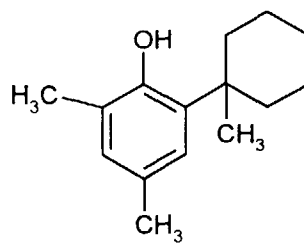
II-1



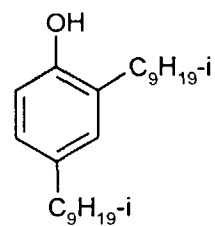
II-2



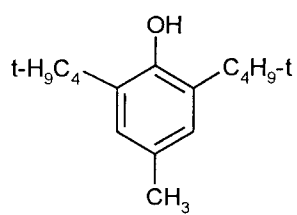
II-3



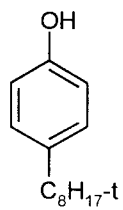
II-4



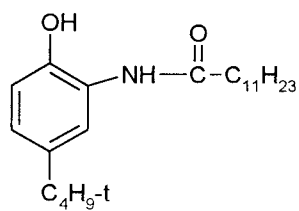
II-5



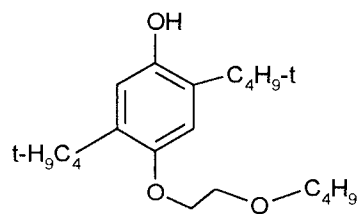
II-6



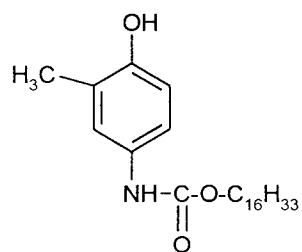
II-7



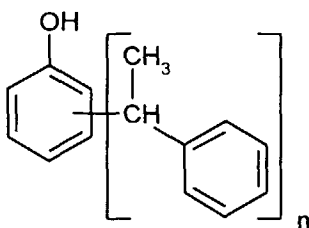
II-8



II-9

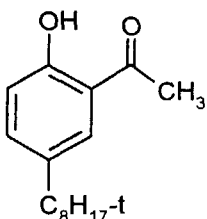


II-10

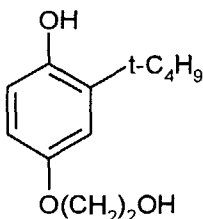


Mischung verschiedener Isomeren mit $n = 1, 2$ und 3

II-11



II-12



[0015] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hat das Inkjet-Aufzeichnungsmaterial auf wenigstens einer Seite des Trägers wenigstens zwei Schichten wobei wenigstens eine Verbindung der Formel (I) oder (II) in einer Schicht näher zum Träger als die am weitesten vom Träger entfernte Schicht enthalten ist.

[0016] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält wenigstens eine Schicht ein Mittel, das Inkjet-Farbstoffe diffusions- und wischfest bindet.

[0017] Geeignete Mittel hierfür sind z.B. kationische Beizen, farbstoffkomplexierende Verbindungen, Aluminiumhydroxid.

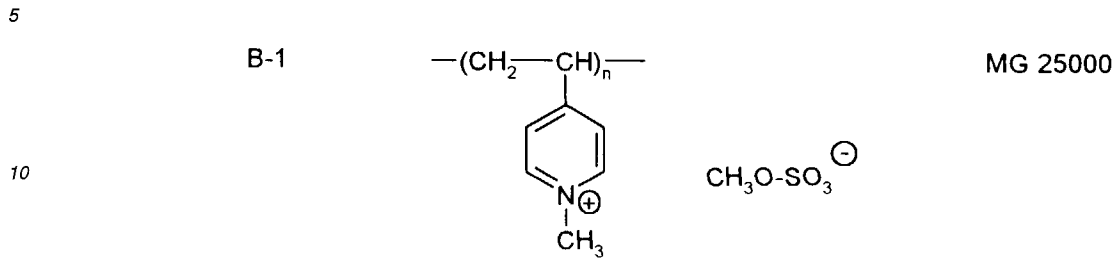
[0018] Kationische Beizen sind bevorzugt, weil als Inkjet-Farbstoffe üblicherweise Azofarbstoffe mit sauren Gruppen verwendet werden.

[0019] Geeignete kationische Beizen sind z.B. Verbindungen aus den Klassen der Polyvinylpyridine, gegebenenfalls quaterniert, der Polyvinylimidazole, gegebenenfalls quaterniert, der Poly-(di-)allylammoniumverbindungen, der Polydialkylaminoalkyl-(meth-)acrylate, gegebenenfalls quaterniert, der Polydialkylammoniumalkyl(meth-)acrylamide, gegebenenfalls quaterniert, der Polyvinylbenzyl- oder trialkylammoniumverbindungen, der Polyester mit quartären Ammoniumgruppen, der Polyamide mit quartären Ammoniumgruppen, der Polyurethane mit quartären Ammoniumgruppen, der Polymere aus N,N,N-Trialkyl-N-(meth)acrylamidobenzylammoniumverbindungen. Bevorzugte Beizen sind Copolymerisate aus wenigstens 45 Gew.-% Vinylpyrrolidon und wenigstens 20 Gew.-% eines Monomeren mit quartärem Stickstoffatom.

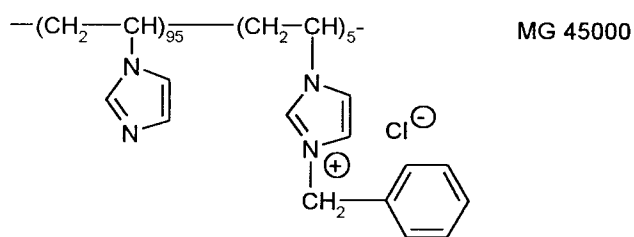
[0020] Die kationischen Beizen können wasserlöslich oder wasserdispergierbar sein. Die kationischen Beizen haben ein mittleres Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von vorzugsweise wenigstens 2000, insbesondere wenigstens 20.000.

[0021] Als Beizen können auch Phosphoniumgruppen enthaltende Verbindungen (EP 609 930) eingesetzt werden, sowie gemahlene kationische Ionenaustauscherharze, die feinverteilt in die Beizschicht eingebracht werden.

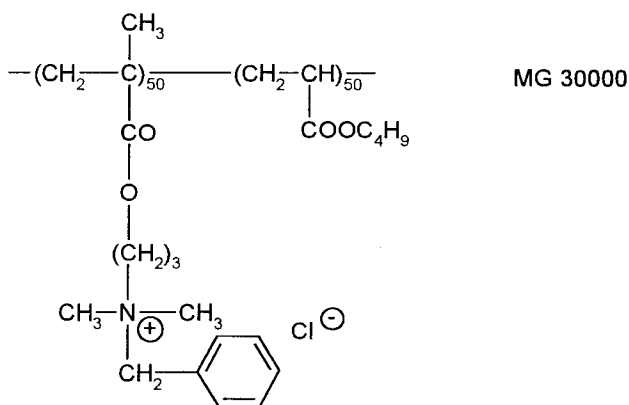
[0022] Nachfolgend sind einige Beispiele dargestellt.



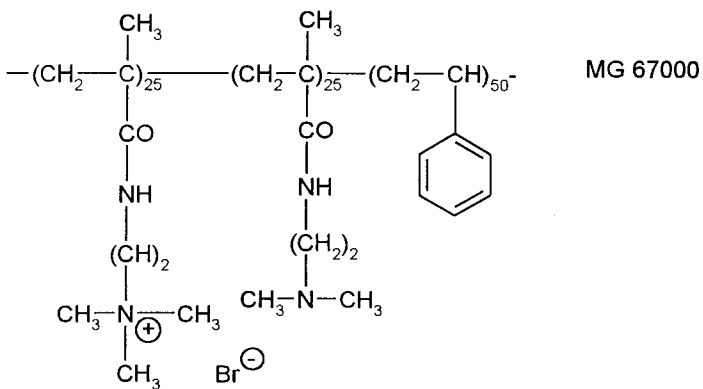
B-2



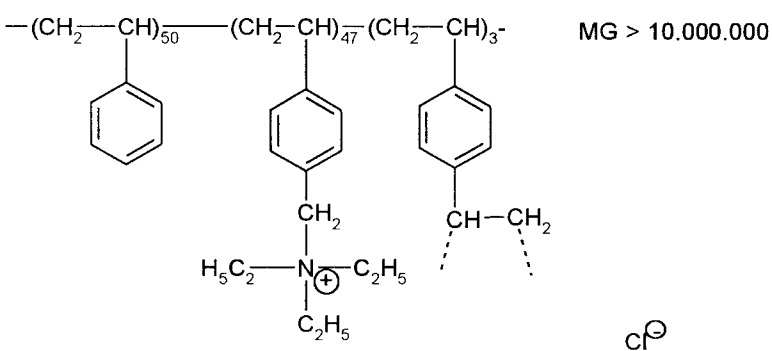
B-3

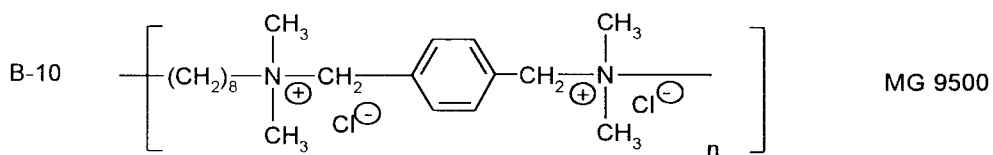
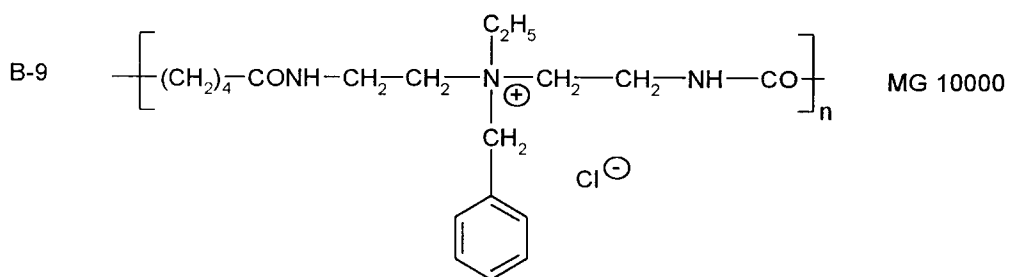
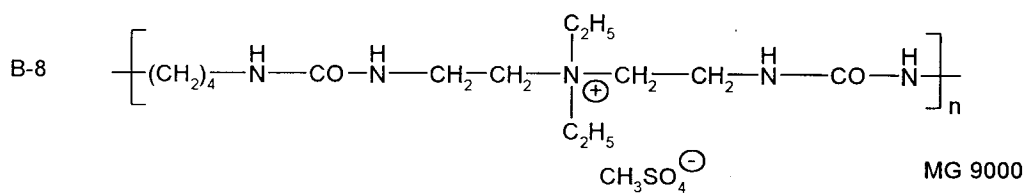
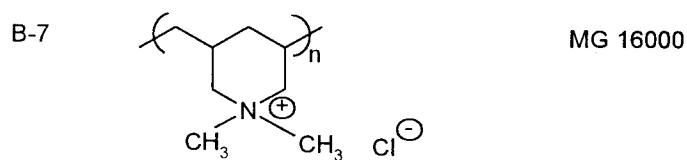
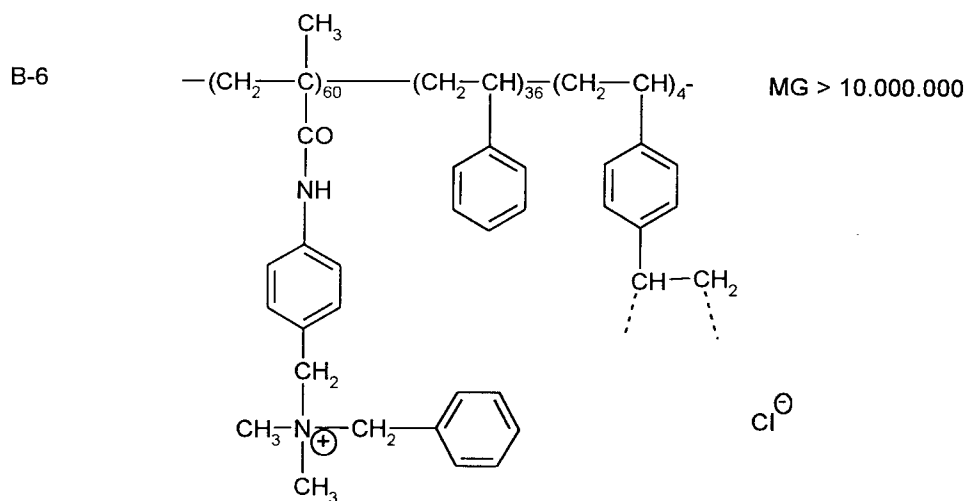


B-4

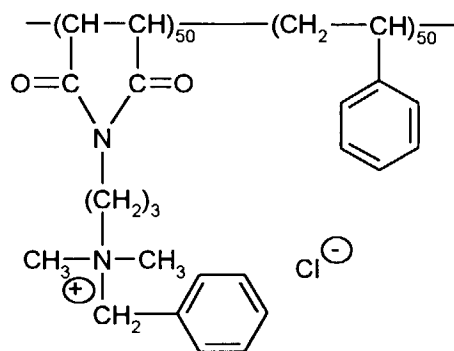


B-5



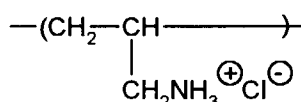


B-11



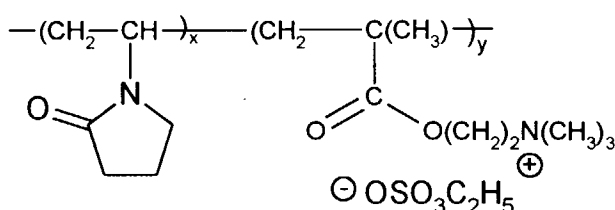
MG 50000

B-12



MG 100000

B-13


 $M_w = 1.000.000; \quad x = 70 \text{ Gew.}\% ; \quad y = 30 \text{ Gew.}\%$

[0023] Die gepunkteten Bindungen in B-5 und B-6 stehen für eine Vernetzung des Moleküls mit weiteren gleichartigen Ketten.

[0024] Die Mittel, die die Inkjet-Farbstoffe diffusions- und wischfest binden, werden bevorzugt in einer Menge von 10 bis 3 000 mg/m² Inkjet-Material, vorzugsweise 50 bis 1 000 mg/m² eingesetzt.

[0025] Geeignete Bindemittel für die aufgetragenen Schichten sind z.B. Gelatine und Gelatinederivate, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Cellulose und Cellulosederivate, Albumin, Casein, Stärke und Stärkederivate, Na-Alginat, Polyacrylamid, Polyethylenimin, Polyvinylpyridiniumhalogenid und wasserlösliche Polyurethane und Polyester. Die Bindemittel sollen härtbar sein.

[0026] Gelatine oder Abmischungen von Gelatine mit Gelatinederivaten, z.B. Phthaloylgelatine, Cellulosederivaten, z.B. Hydroxyethylcellulose oder Polyvinylpyrrolidon sind bevorzugt.

[0027] Weiterhin kann das Inkjet-Aufzeichnungsmaterial Abstandshalter, UV-Absorber, Farbstoffstabilisatoren, optische Aufheller, Netzmittel, Emulgatoren und Biozide enthalten.

[0028] Geeignete Abstandhalter sind insbesondere kugelförmig, haben einen mittleren Durchmesser von 1 bis 50 µm, insbesondere von 5 bis 20 µm und besitzen eine enge Korngrößenverteilung.

[0029] Geeignete Abstandhalter bestehen z.B. aus Polymethylmethacrylat, Polystyrol, Polyvinyltoluol, Siliciumdioxid und unlöslicher Stärke.

[0030] Der Träger hat vorzugsweise eine Stärke von 80 bis 250 µm; im Falle von polyester- oder polyolefinlaminierterm Papier hat das Papier insbesondere eine Stärke von 80 bis 220 µm, die Polyester bzw. die Polyolefinschichten insbesondere eine Stärke von jeweils 5 bis 30 µm. Polyethylen ist als Polyolefin, Polyethylenterephthalat als Polyester bevorzugt.

[0031] Zur Verhinderung der Krümmung des Inkjet-Aufzeichnungsmaterials kann der Träger auf der der Empfangsschicht gegenüberliegenden Seite ebenfalls mit wenigstens einer Bindemittelschicht beschichtet sein. Vorzugsweise handelt es sich dabei um das gleiche Bindemittel bzw. Bindemittelgemisch wie auf der Empfangsseite.

[0032] Geeignete UV-Absorber sind in Research Disclosure 24239 (1984), 37254, Teil 8 (1995), S. 292, 37038, Teil X (1995), S. 85 und 38957, Teil VI (1996), S.607 sowie EP 306 083 und 711 804 beschrieben. Diese Verbindungen wer-

den vorzugsweise in der bzw. den am weitesten vom Träger entfernten Schichten eingebracht.

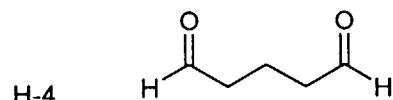
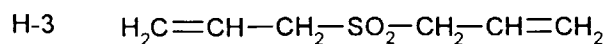
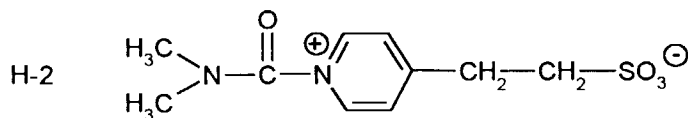
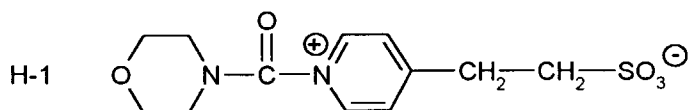
[0033] Weitere geeignete Bildstabilisatoren sind aus Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292 und 38957, Teil X (1996), S.621 ff. sowie DE 43 37 862, EP 373 573, GB 2 088 777, EP 685 345 und EP 704 316 bekannt.

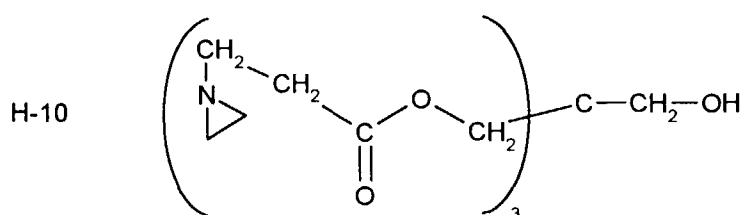
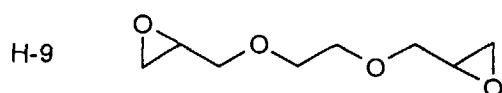
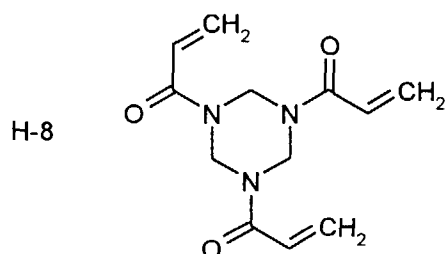
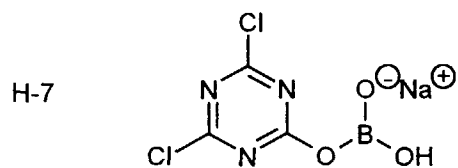
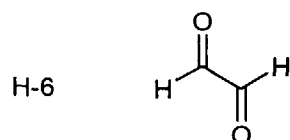
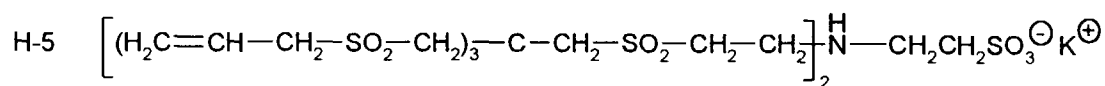
[0034] Geeignete optische Aufheller sind in Research Disclosure 37 254, Teil 8 (1995), S. 292 ff und 38 957, Teil VI. (1996), S. 607 ff beschrieben. Diese Mittel werden vorzugsweise in einer Schicht unterhalb der am weitesten vom Träger entfernten Schicht, besonders bevorzugt in einer Schicht unterhalb der Empfangsschicht oder in der Unterlage eingebracht.

[0035] Die Bindemittel in den einzelnen Schichten, insbesondere Gelatine, können auch durch geeignete Verbindungen, sogenannte Härtungsmittel, vernetzt werden, um die Wasserfestigkeit und Kratzfestigkeit der Schichten zu verbessern.

[0036] Geeignete Härtungsmittel sind in Research Disclosure 37 254, Teil 9 (1995), S. 294; 37 038 Teil XII (1995), S. 86 und 38 957, Teil II B (1996), S. 599 ff beschrieben.

[0037] Beispiele für Härter sind:





[0038] Es werden üblicherweise 0,005 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das härtbare Bindemittel, eingesetzt, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%.

[0039] Das Material kann mittels eines Kaskaden- oder Vorhanggießers, wie er aus der Herstellung fotografischer Silberhalogenidmaterialien bekannt ist, ausgehend vom Trägermaterial und je einer Gießlösung für jede aufzubringende Schicht in einem Durchgang hergestellt werden.

[0040] Nach dem Beguß des Trägers mit der oder den Gießlösungen wird das Material getrocknet und ist dann gebrauchsfertig.

[0041] Die einzelnen Schichten haben eine Trockenschichtdicke von 0,1 bis 20 µm, vorzugsweise von 0,5 bis 5 µm.

Beispiel 1

Probe 1

- 5 **[0042]** Auf einen Träger aus beidseitig polyethylenlaminierter Papier (Dicke: 200 µm) werden in der angegebenen Reihenfolge folgende Schichten aufgebracht. (Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m²):

Schicht 1 (unten)

10 **[0043]**

1,0 g Gelatine
 0,1 g Weißtöner WT-1
 0,15 g Polyvinylpyrrolidon (Mw ~ 120 000)
 15 0,2 g Emulgator E-1

Schicht 2 (Mitte)

[0044]

20

4,0 g Gelatine
 0,2 g Beize B-13
 0,4 g Emulgator E-1

25 Schicht 3 (oben)

[0045]

0,5 g Gelatine
 30 0,5 g Phthaloylgelatine
 1 mg Härtungsmittel H-4
 0,2 g Emulgator E-1

Proben 2 bis 6

35

[0046] Die Proben 2 bis 6 wurden hergestellt wie Probe 1 mit dem Unterschied, daß der Schicht 2 die in Tabelle 1 angegebene Verbindung in einer Menge von 1,5 g/m² zugesetzt wurde.

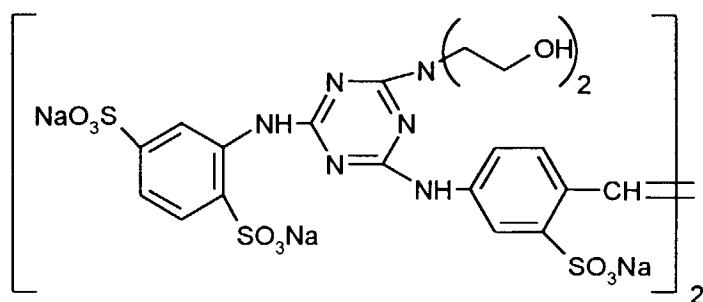
40

45

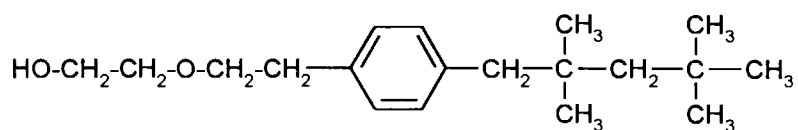
50

55

WT-1



E-1



[0047] Die getrockneten Proben werden mit einem HP 870 CXi-Drucker mit Farbfeldern in den Farben blaugrün, purpur, gelb, schwarz, rot, grün und blau bedruckt. Der Ausdruck wird mit Hilfe einer Gummiwalze auf ein Blatt weißes Kopierpapier (80 g/m²) abgedruckt. Es wird die Zeit bestimmt, nach der kein Farbübertrag mehr meßbar ist.

Tabelle 1

(V = Vergleich, E = erfindungsgemäß)		
Probe Nr.	Zusatz in Schicht 2	Trocknungszeit (min)
1 (V)	ohne	10
2 (E)	I-1	5
3 (E)	I-6	3
4 (E)	II-2	3
5 (E)	II-6	5
6 (E)	II-10	4

[0048] Die Proben werden mit den drei Grundfarben blaugrün, purpur und gelb bedruckt und anschließend mit einer 100 klux-Xenon-Lampe, deren Spektrum dem natürlichen Tageslicht ähnelt, mit einer Dosis von $10 \cdot 10^6$ lux · h bestrahlt. Gemessen wird die Dichteänderung in Prozent.

Tabelle 2

(V = Vergleich, E = erfindungsgemäß)			
Probe Nr.	ΔD (blaugrün)	ΔD (purpur)	ΔD (gelb)
1 (V)	-36	-44	-28
2 (E)	-30	-39	-25
3 (E)	-29	-40	-24

Tabelle 2 (fortgesetzt)

(V = Vergleich, E = erfindungsgemäß)			
4 (E)	-18	-25	-13
5 (E)	-19	-29	-16
6 (E)	-17	-26	-12

[0049] Wie Tabellen 1 und 2 zeigen verbessern die erfindungsgemäßen Verbindungen die Trocknungszeit deutlich. Zudem verbessern die Verbindungen der Formel (II) die Lichtstabilität der Farbstoffe.

Beispiel 2

Probe 1

[0050] Auf einen Träger aus beidseitig polyethylenlaminierter Papier (Dicke: 180 µm) werden folgende Schichten aufgebracht. (Die Mengenangaben beziehen sich auf 1 m²):

Schicht 1 (unten)

[0051]

2,0 g Gelatine
0,1 g Weißtöner WT-1
0,15 g Polyvinylpyrrolidon (Mw ~ 90 000)
0,2 g Beize B-13
0,2 g Emulgator E-1

Schicht 2 (Mitte unten)

[0052]

2,0 g Gelatine
0,06 g Beize B-13
0,2 g Emulgator E-1

Schicht 3 (Mitte oben)

[0053]

2,0 g Gelatine
0,04 g Beize B-13
0,2 g Emulgator E-1

Schicht 4 (oben)

[0054]

0,9 g Hydroxyethylcellulose
0,1 g Gelatine
5 mg Härtungsmittel H-1
0,2 g Emulgator E-1

Proben 8 bis 13

[0055] Die Proben 8 bis 13 wurden hergestellt wie Probe 7 mit dem Unterschied, daß den Schichten 2 und 3 die in Tabelle 3 angegebenen Verbindungen in einer Menge von jeweils 0,75 g/m² zugesetzt wurde.

[0056] Die getrockneten Proben werden wie die Proben 1 bis 6 bedruckt.

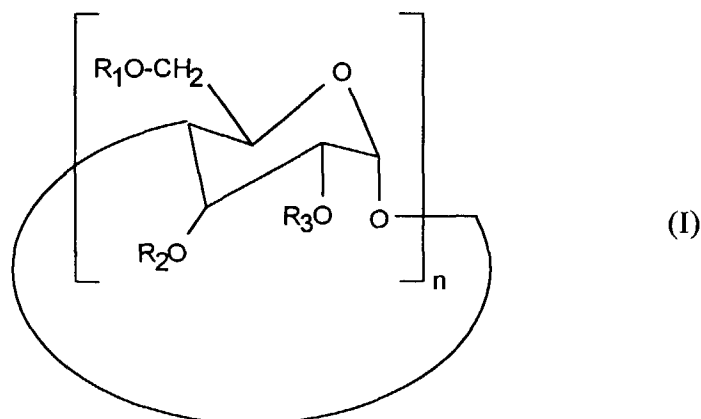
Tabelle 3

(V = Vergleich, E = erfindungsgemäß)			
	Zusätze in		
Probe Nr.	Schicht 2	Schicht 3	Trocknungszeit (min)
7 (V)	ohne	ohne	8
8 (E)	ohne	I-6	5
9 (E)	II-2	ohne	5
10 (E)	I-5	I-5	4
11 (E)	II-4	II-10	4
12 (E)	II-2	I-5	2
13 (E)	II-10	I-6	3

[0057] Wie Tabelle 3 zeigt verbessern die erfindungsgemäßen Verbindungen die Trocknungszeit merklich. Mit Vorteil können auch Mischungen verschiedener Verbindungen eingesetzt werden.

Patentansprüche

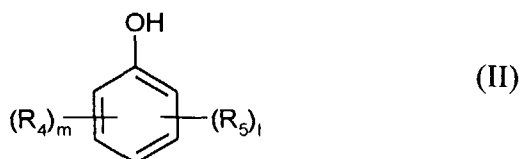
1. Inkjet-Aufzeichnungsmaterial, das einen Träger und wenigstens eine auf den Träger aufgetragene Schicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß in wenigstens einer Schicht wenigstens eine Verbindung der Formeln (I) oder (II) enthalten ist:



worin

R_1, R_2, R_3 Wasserstoff Alkyl oder Acyl und

n 6, 7 oder 8 bedeuten;



10
worin

15 R_4 Alkyl,

R_5 Acyl, Acylamino, Acyloxy, Aryl, Aryloxy oder Alkoxy,

l 0, 1 oder 2 und

20 m ein Zahl von 1 bis 5 bedeuten,

wobei die Reste R_4 und R_5 zusammen mindestens 4 C-Atome haben.

25 2. Inkjet-Material nach Anspruch 1, worin R_1 , R_2 , R_3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, die durch Hydroxy oder Alkoxy substituiert sein kann, eine Alkyl- oder Alkenylcarbonylgruppe mit 2 bis 20 C-Atomen oder eine Alkyl- oder Arylsulfonylgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen bedeuten.

30 3. Inkjet-Material nach Anspruch 1, worin

R_4 C_1 - C_{12} -Alkyl,

R_5 Alkoxy, Acyl, Acylamino oder Acyloxy und

35 l 0 oder 1 bedeuten.

4. Inkjet-Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (I) und (II) insgesamt in einer Menge von 50 bis 5 000 mg/m² eingesetzt werden.

40 5. Inkjet-Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in wenigstens einer Schicht ein Mittel enthält, das Inkjet-Farbstoffe diffusions- und wischfest bindet.

6. Inkjet-Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel, das Inkjet-Farbstoffe diffusions- und wischfest bindet, eine kationische Beize ist.

45 7. Inkjet-Material nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel, das Inkjet-Farbstoffe diffusions- und wischfest bindet, in einer Menge von 10 bis 3 000 mg/m² eingesetzt wird.

8. Inkjet-Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in wenigstens einer Schicht oder der Unterlage einen optischen Aufheller enthält.

50 9. Inkjet-Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die auf den Träger aufgetragene Schicht ein Bindemittel enthält.

55 10. Inkjet-Material nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel mit einem Härtungsmittel vernetzt ist.