

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 974 471 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.01.2000 Patentblatt 2000/04

(51) Int. Cl.⁷: B41M 5/00

(21) Anmeldenummer: 98810711.6

(22) Anmeldetag: 23.07.1998

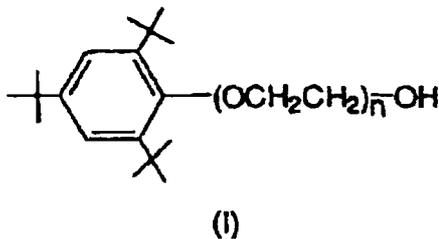
(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• Steiger, Rolf, Dr.
1724 Praroman (CH)
• Peternell, Karl
1700 Freiburg (CH)

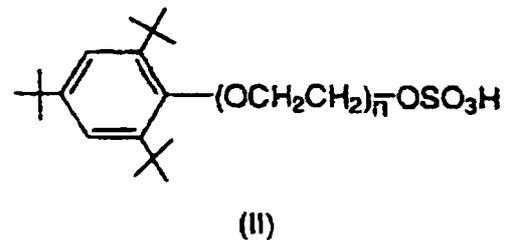
(71) Anmelder:
ILFORD Imaging Switzerland GmbH
1723 Marly 1 (CH)

(54) Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck

(57) Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das auf einem Träger mindestens eine Tintenaufnahmeschicht und eine gelatinehaltige Absorptionsschicht enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht zwischen dem Träger und der Tintenaufnahmeschicht angeordnet ist und eine micellbildende Verbindung ausgewählt aus Salzen von verzweigten oder unverzweigten Alkylsulfaten der Formel $C_nH_{2n+1}OSO_3H$, worin n einen Wert zwischen 5 und 25 annimmt; Salzen von verzweigten oder unverzweigten Alkylphosphaten der Formel $C_nH_{2n+1}OPO_3H_2$, worin n einen Wert zwischen 5 und 25 annimmt; substituierten Phenolen der allgemeinen Formel(I)



worin n einen Wert zwischen 18 und 50 annimmt; oder Salzen von substituierten Phenolen der allgemeinen Formel (II)



worin n einen Wert zwischen 5 und 55 annimmt; enthält.

EP 0 974 471 A1

Beschreibung

Technisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung bezieht sich auf Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, bei dem unten benutzt werden, die aus mindestens einem Farbstoff und einer Tintenflüssigkeit bestehen, sowie Beschichtungsmassen zur Herstellung solcher Materialien. Insbesondere bezieht sie sich auf Aufzeichnungsmaterialien, bei denen das darauf aufgezeichnete Bild in Aufsicht oder Durchsicht betrachtet wird und welche aus einem Träger und mindestens zwei darauf aufgetragenen Schichten bestehen.

10

Stand der Technik

[0002] Beim Tintenstrahldruck werden Tröpfchen einer Aufzeichnungsflüssigkeit (Tinte) auf die Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials mittels unterschiedlicher Methoden aufgetragen. Es gibt grundsätzlich zwei verschiedene Verfahrensvarianten, den kontinuierlichen und den nichtkontinuierlichen Tintenstrahldruck.

15

Beim kontinuierlichen Tintenstrahldruck wird ein Tintenstrahl unter Druck aus einer Düse ausgestossen, der sich in einem gewissen Abstand von der Düse aufgrund der Oberflächenspannung in einzelne mikroskopisch kleine Tröpfchen auflöst. Die einzelnen Tröpfchen werden elektrisch aufgeladen und durch Ablenkplatten, die durch die digitalen Signale gesteuert werden, auf die Tintenaufnahmeschicht plaziert oder in einen Auffangbehälter abgelenkt.

20

Beim nichtkontinuierlichen Tintenstrahldruck, dem sogenannten "Drop-on-Demand"-Verfahren, löst das Bildsignal einen Impuls aus, der das Tröpfchen aus der Düse ausstösst. Heute wird bei den Tintenstrahldruckern vorwiegend das thermische Verfahren (Thermal Ink Jet oder Bubble Jet) verwendet. Dabei aktiviert das Bildsignal ein Heizelement, wodurch in der wässrigen Tinte eine Dampfblase entsteht, die das Tröpfchen aus einer Düse ausstösst. In neuester Zeit wird wieder vermehrt der piezoelektrische Effekt benutzt, um die Tröpfchen mechanisch aus einer Düse auszustossen.

25

Die heute erhältlichen Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck erfüllen nicht alle an sie gestellten Anforderungen, insbesondere besteht die Notwendigkeit, das Tintenaufnahmevermögen, die Tintenaufnahmegeschwindigkeit, die Trocknungsgeschwindigkeit, die Bildqualität sowie die Licht- und Wasserbeständigkeit weiter zu verbessern.

30

An Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, insbesondere für sogenannte "Photo-Feel"-Materialien, werden hohe Ansprüche gestellt. "Photo-Feel" bedeutet, dass sich ein solches Tintenstrahldruckbild wie ein Bild auf einem photographischen Silberhalogenidmaterial anfühlt. Das erzeugte Bild muss die folgenden Eigenschaften aufweisen:

35

- Hohe Auflösung
- Hohe Farbdichte
- Gute Farbwiedergabe
- Gute Wischfestigkeit
- Gute Wasserfestigkeit
- "Photo-Feel"
- Hohe Lichtechtheit
- Keine Klebrigkeit

40

[0003] Um dies zu erreichen, müssen die folgenden Bedingungen erfüllt werden:

45

1. Die Tinte muss vom Aufzeichnungsmaterial rasch absorbiert werden, um kurze Trocknungszeiten zu erreichen.
2. Die aufgespritzten Tintentröpfchen müssen auf dem Aufzeichnungsmaterial möglichst kreisförmig und genau begrenzt auseinanderlaufen.
3. Die Tintenausbreitung im Aufzeichnungsmaterial darf nicht zu hoch sein, damit der Durchmesser der Farbpunkte nicht mehr als unbedingt nötig vergrössert wird.
4. Ein Tintenpunkt darf beim Überlappen mit einem vorher aufgetragenen Tintenpunkt diesen nicht beeinträchtigen oder verwischen.
5. Das Aufzeichnungsmaterial muss eine Oberfläche aufweisen, die eine hohe Dichte und Brillanz der Farben ermöglicht und den "Photo-Feel" zeigt.
6. Das Aufzeichnungsmaterial muss vor und nach dem Bedrucken hervorragende physikalische Eigenschaften aufweisen.

50

55 **[0004]** Es handelt sich zum Teil um sich widersprechende Anforderungen, z. B. bedeutet eine zu schnelle Tintenaufnahme häufig eine Beeinträchtigung der Wischfestigkeit. Ebenfalls bringt eine "Photo-Feel"-Oberfläche die Gefahr mit sich, dass bedruckte Bilder in Zeigetaschen kleben. Beim Nasskleben bildet sich zwischen der Oberfläche des Bildes und der Zeigetasche bei der Lagerung ein Flüssigkeitsfilm aus Tintenbestandteilen, was zu Fleckigkeit, Farbstoffüber-

tragung auf die Folie und im Extremfall sogar zu einem Abriss der auf den Träger gegossenen Schichten bei der Trennung führen kann. Beim Trockenkleben, das nur bei Abwesenheit des Nassklebens von Bedeutung ist, erhöht sich die Haftung zwischen dem Bild und der Zeigetasche, was sich in einem Knistergeräusch bei der Trennung und Schichtverletzungen äussert.

- 5 Die zunehmende Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Tintenstrahldruckern, die immer höhere Aufzeichnungsgeschwindigkeiten ermöglichen, wirkt sich bei der Erfüllung der oben genannten Anforderungen erschwerend aus. Ausgehend von den an das Aufzeichnungsmaterial gestellten Forderungen werden trotzdem Wege gesucht, die zu einem Bild mit möglichst hoher Farbdichte bei möglichst hoher Wischfestigkeit, kurzer Trocknungszeit und "Photo-Feel" ohne Folienkleben führen. Die besten Eigenschaften werden mit Aufzeichnungsmaterialien erreicht, bei denen auf
- 10 einem Träger neben mindestens einer Tintenaufnahmeschicht mindestens eine Absorptionsschicht aufgebracht ist. Aufzeichnungsmaterialien mit "Photo-Feel" besitzen im allgemeinen einen Träger, der keine Flüssigkeit aufnehmen kann, wie Polyesterfilm oder polyethylenbeschichtetes Papier. Dies hat jedoch lange Trocknungszeiten zur Folge. Eines der Erfordernisse für eine rasche Trocknung ist, dass die Tintenflüssigkeit schnell von der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials wegfließen kann und unterhalb der Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials fixiert wird.
- 15 Es stellt sich daher die Aufgabe, ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck anzugeben, das gleichzeitig einen hohen Glanz, "Photo-Feel" ohne Folienkleben und eine kurze Trocknungszeit für die Tintenflüssigkeit aufweist, sowie hohe Farbdichte und gute Auflösung zeigt.

Zusammenfassung der Erfindung

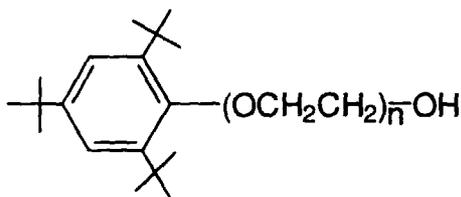
- 20 **[0005]** Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Aufzeichnungsmaterial, das zwischen einem Träger und einer oder mehreren Tintenaufnahmeschichten neben allfälligen Hilfsschichten mindestens eine gelatinehaltige Absorptionsschicht zur Fixierung der Tintenflüssigkeit aufweist, die micellbildende Verbindungen in einer Menge von 10 Gewichtsprozent bis 50 Gewichtsprozent bezogen auf Gelatine enthält.
- 25 Die Erfindung bezieht sich auf Aufzeichnungsmaterialien, die in beiden Tintenstrahldruck-Verfahren verwendet werden können. Ein Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die neben einem hohen Tintenaufnahmevermögen verbunden mit einer raschen Tintenaufnahme eine hervorragende Bildqualität aufweisen, eine kurze Trocknungszeit besitzen und "Photo-Feel" zeigen.
- 30 Ein weiteres Ziel der Erfindung ist, solche Aufzeichnungsmaterialien mit "Photo-Feel" herzustellen, dass die einzelnen bedruckten Blätter auch bei hoher Luftfeuchtigkeit nicht zusammenkleben, in Zeigetaschen ohne Nass- oder Trockenkleben gelagert werden können und die Bildqualität auch bei langer Lagerung nicht beeinträchtigt wird. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung bezieht sich auf verbesserte Aufzeichnungsmaterialien mit ausgezeichneter Bildqualität, hohem Tintenaufnahmevermögen und kurzer Trocknungszeit. Insbesondere werden Aufzeichnungsmaterialien mit "Photo-Feel" für den Tintenstrahldruck gesucht, bei denen die darauf hergestellten Bilder eine
- 35 gute Wischfestigkeit aufweisen und bei denen das Bild auch im Kontakt mit Wasser oder Licht nicht verändert oder zerstört wird. Die Erfindung wird in der folgenden ausführlichen Beschreibung näher erläutert.

40 Ausführliche Beschreibung der Erfindung

- [0006]** Die Erfindung beschreibt Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die zwischen einem Träger und einer Tintenaufnahmeschicht neben allfällig notwendigen Hilfsschichten mindestens eine gelatinehaltige Absorptionsschicht aufweisen, die micellbildende Verbindungen enthält.
- 45 Als micellbildende Verbindungen werden Salze von verzweigten oder unverzweigten Alkylsulfaten der Formel $C_nH_{2n+1}OSO_3H$, worin n einen Wert zwischen 5 und 25 annimmt; Salze von verzweigten oder unverzweigten Alkylphosphaten der Formel $C_nH_{2n+1}OPO_3H_2$, worin n einen Wert zwischen 5 und 25 annimmt; substituierte Phenole der allgemeinen Formel (I)
- 50

55

5

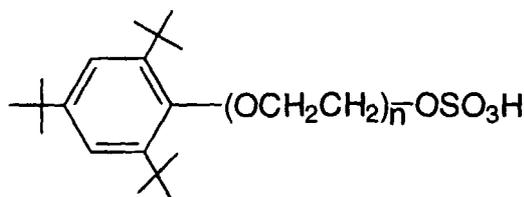


10

(I)

worin n einen Wert zwischen 18 und 50 annimmt;
oder Salze von substituierten Phenolen der allgemeinen Formel (II)

15



20

(II)

25

worin n einen Wert zwischen 5 und 55 annimmt; verwendet.

Bevorzugt sind Salze von unverzweigten Alkylsulfaten der Formel $C_nH_{2n+1}OSO_3H$, worin n einen Wert zwischen 8 und 16 annimmt, sowie Salze von unverzweigten Alkylphosphaten der Formel $C_nH_{2n+1}OPO_3H_2$, worin n einen Wert zwischen 8 und 20 annimmt.

30

Besonders bevorzugt ist das Alkylsulfat der Formel $C_{12}H_{25}OSO_3^-M^+$, worin M ein Metallkation wie Na, K, Mg/2, Ca/2, Ba/2, La/3 usw. bedeutet.

[0007] Die Absorptionsschicht enthält die micellbildenden Verbindungen in einer Menge von 10 bis 50 Gewichtsprozent bezogen auf Gelatine. Bevorzugt werden Mengen von 15 bis 45 Gewichtsprozent bezogen auf Gelatine. Besonders bevorzugt werden Mengen von 20 bis 40 Gewichtsprozent bezogen auf Gelatine.

35

Als hauptsächliches Bindemittel enthalten die Absorptionsschichten Gelatine. Es können alle bekannten Gelatintypen verwendet werden, wie saure Schweinehautgelatine oder alkalische Knochengelatine, sauer oder basisch hydrolysierte Gelatinen, wie auch substituierte Gelatinen, z. B. phthalierte, acetylierte oder carbamoylierte Gelatine, oder mit Trimellithsäureanhydrid umgesetzte Gelatine. Bevorzugt als Gelatine ist eine alkalisch abgebaute Knochengelatine.

40

Die Absorptionsschicht kann neben Gelatine noch andere Polymere wie z. B. Kasein, Stärke, Gummi arabicum, Natrium- oder Kaliumalginat, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose, α -, β - oder γ -Cyclodextrin, Polyvinylalkohol, Copolymere von Vinylalkohol und Vinylamin, Polyvinylpyrrolidon usw. in Mengen bis 30 Gewichtsprozent bezogen auf Gelatine enthalten.

Die Absorptionsschicht besitzt vorteilhaft eine Trockenschichtdicke zwischen 3 μm und 20 μm . Besonders bevorzugt ist eine Trockenschichtdicke zwischen 5 μm und 15 μm .

45

Ein erfindungsgemässes Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck enthält in der Regel auf einem Träger oberhalb der Absorptionsschicht mindestens eine Tintenaufnahmeschicht sowie gegebenenfalls weitere Hilfsschichten.

Eine grosse Vielfalt an Trägern ist bekannt und wird auch eingesetzt. So können alle Träger, die bei der Herstellung von photographischen Materialien verwendet werden, eingesetzt werden. Verwendet werden z. B. transparente Träger aus Celluloseestern wie Cellulosetriacetat, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, oder Celluloseacetat / butyrat, Polyester wie Polyethylenterephthalat, Polyamide, Polycarbonate, Polyimide, Polyolefine, Polyvinylacetale, Polyether, Polyvinylchlorid und Polyvinylsulfone. Bevorzugt werden Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat wegen ihrer ausgezeichneten Dimensionsstabilität. Bei den in der photographischen Industrie eingesetzten opaken Trägern können z. B. Barytpapier, mit Polyolefinen beschichtete Papiere, weissopake Polyester wie z. B. Melinex[®] der Firma ICI eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind polyolefinbeschichtete Papiere oder weissopaker Polyester.

55

Es ist vorteilhaft, diese Träger, insbesondere Polyester, vor dem Beguss mit einer Substrierschicht zu versehen, um die Haftung der Tintenaufnahmeschichten auf dem Träger zu verbessern. Solche Substrierschichten sind in der photographischen Industrie wohlbekannt und enthalten z. B. Terpolymere aus Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Acrylsäure oder

aus Vinylidenchlorid, Methylacrylat und Itaconsäure.

Ebenfalls als Träger können unbeschichtete Papiere verschiedener Typen verwendet werden, die in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften grosse Unterschiede aufweisen können. Pigmentierte Papiere und „cast coated“ Papiere können ebenfalls verwendet werden, wie auch Metallfolien z. B. aus Aluminium.

Die Tintenaufnahmeschicht kann entweder eine Monoschicht oder eine Mehrschicht sein. Sie kann Bindemittel, farbfixierende Verbindungen, Pigmente, Füllstoffe und andere Hilfsmittel wie beispielsweise Dispergatoren, Härtungsmittel, Entschäumer oder pH-Regulatoren enthalten. Bei den Tintenaufnahmeschichten handelt es sich meistens um hydrophile Beschichtungen, die besonders gut für die Aufnahme der wässrigen Tinten geeignet sind.

Farbfixierende Verbindungen sind beispielsweise quaternäre Ammoniumpolymere wie z. B. Salze von Polyammoniummethacrylat oder Polydiallylmethylammonium oder Salze mit mindestens zweiwertigen Metallkationen, insbesondere Metallsalze der Seltenen Erden.

Als Bindemittel können wasserlösliche Polymere verwendet. Besonders bevorzugt sind filmbildende Polymere.

Die wasserlöslichen Polymere umfassen z. B. natürliche oder daraus hergestellte modifizierte Verbindungen wie Albumin, Gelatine, Kasein, Stärke, Gummi arabicum, Natrium- oder Kaliumalginat, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, α -, β - oder γ -Cyclodextrin usw. Wenn eines der wasserlöslichen Polymere Gelatine ist, so können alle bekannten Gelatinetypen verwendet werden, wie saure Schweinehautgelatine oder alkalische Knochengelatine, sauer oder basisch hydrolysierte Gelatinen, wie auch substituierte Gelatinen, z. B. phthalierte, acetylierte oder carbamoylierte Gelatine, oder mit Trimellithsäureanhydrid umgesetzte Gelatine. Ein bevorzugtes natürliches Bindemittel ist Gelatine.

Synthetische Bindemittel sind z. B. Polyvinylalkohol, vollständig oder teilweise verseifte Verbindungen von Copolymeren aus Vinylacetat und anderen Monomeren; Homopolymere oder Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure usw.; Homopolymere oder Copolymere aus sulfonierten Vinylmonomeren wie z. B. Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure usw. Ebenfalls können Homopolymere oder Copolymere aus Vinylmonomeren von (Meth)acrylamid; Homopolymere oder Copolymere anderer Monomere mit Ethylenoxid; Polyurethane; Polyacrylamide; wasserlösliche Nylonpolymere; Polyvinylpyrrolidon; Polyester; Polyvinylactame; Acrylamidpolymere; substituiertes Polyvinylalkohol; Polyvinylacetale; Polymere aus Alkyl- und Sulfoalkylacrylaten und -methacrylaten; hydrolysierte Polyvinylacetate; Polyamide; Polyvinylpyridine; Polyacrylsäure; Copolymere mit Maleinsäureanhydrid; Polyalkylenoxide; Copolymere mit Methacrylamid und Copolymere mit Maleinsäure eingesetzt werden. Alle diese Polymere können auch als Mischungen verwendet werden. Ein bevorzugtes synthetisches Bindemittel ist Polyvinylalkohol.

Diese Polymere können mit wasserunlöslichen natürlichen oder synthetischen hochmolekularen Verbindungen gemischt werden, insbesondere mit Acryllatices oder Styrolacryllatices.

Als Bindemittel eignen sich auch in organischen Lösungsmitteln lösliche Polymere wie Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat, Polyacrylnitril, Polymethylmethacrylat, Melaminharze und ähnliche.

Die oben erwähnten Polymere mit vernetzbaren Gruppen können mit Hilfe eines Vernetzers oder Härters zu praktisch wasserunlöslichen Schichten umgesetzt werden. Solche Vernetzungen können kovalent oder ionisch sein. Die Vernetzung oder Härtung der Schichten erlaubt eine Veränderung der physikalischen Schichteigenschaften, wie z. B. der Flüssigkeitsaufnahme, oder der Widerstandsfähigkeit gegen Schichtverletzungen.

Die Vernetzer und Härter werden auf Grund der zu vernetzenden Polymere ausgesucht.

Organische Vernetzer und Härter umfassen z. B. Aldehyde (wie Formaldehyd, Glyoxal oder Glutaraldehyd); N-Methylolverbindungen (wie Dimethylolharnstoff oder Methylol-Dimethylhydantoin); Dioxane (wie 2,3-Dihydroxydioxan); reaktive Vinylverbindungen (wie 1,3,5-Trisacryloyl-Hexahydro-s-Triazin oder Bis-(Vinylsulfonyl)methylether), reaktive Halogenverbindungen (wie 2,4-Dichloro-6-Hydroxy-s-Triazin); Epoxide; Aziridine; Carbamoylpyridinverbindungen oder Mischungen zweier oder mehrere dieser erwähnten Vernetzer.

Anorganische Vernetzer und Härter umfassen z. B. Chromalaun, Aluminiumalaun oder Borsäure.

Die Schichten können auch reaktive Substanzen enthalten, die unter Einwirkung von UV-Licht, Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen oder Wärme die Schichten vernetzen.

Die Schichten können weiter durch den Zusatz von Füllstoffen modifiziert werden. Mögliche Füllstoffe sind z. B. Kaolin, Ca- oder Ba-Carbonate, Siliziumdioxid, Titandioxid, Bentonite, Zeolite, Aluminiumsilikat, Calciumsilikat oder kolloidales Siliciumdioxid. Auch inerte organische Partikel wie z. B. Kunststoffkügelchen können verwendet werden. Diese Kügelchen können aus Polyacrylaten, Polyacrylamiden, Polystyrol oder verschiedenen Copolymeren aus Acrylaten und Styrol bestehen.

[0008] Die verschiedenen Schichten des Aufzeichnungsmaterials im den im allgemeinen aus wässrigen Lösungen oder Dispersionen, die alle nötigen Komponenten enthalten, gegossen. In vielen Fällen werden Netzmittel als Begu-
hilfsmittel zugesetzt, um das Giessverhalten und die Schichtgleichmässigkeit zu verbessern.

Neben ihrer Wirkung während des Giessvorgangs können diese Verbindungen auch einen Einfluss auf die Bildqualität haben und können deshalb dementsprechend ausgewählt werden. Obwohl solche oberflächenaktiven Verbindungen in der Erfindung nicht beansprucht werden, bilden sie trotzdem einen wesentlichen Bestandteil der Erfindung.

Zusätzlich zu den schon erwähnten Bestandteilen können die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien zusätz-

liche Verbindungen enthalten, um seine Eigenschaften weiter zu verbessern, so z. B. optische Aufheller zur Verbesserung des Weissgrades, wie z. B. Stilbene, Cumarine, Triazine, Oxazole oder weitere dem Fachmann bekannte Verbindungen.

5 Zur Verbesserung der Lichtechtheit können UV-Absorber, wie z. B. Benzotriazole, Benzophenone, Thiazolidone, Oxazole, Thiazole oder weitere dem Fachmann bekannte Verbindungen verwendet werden. Die Menge des UV-Absorbers beträgt 200 - 2000 mg / m², vorzugsweise 400 - 1000 mg / m². Der UV-Absorber kann in jede Schicht des erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterials eingebracht werden, besonders vorteilhaft ist aber, wenn er in die oberste Schicht eingebracht wird.

10 Es ist weiter bekannt, dass die im Tintenstrahldruck hergestellten Bilder durch den Zusatz von Stabilisatoren und Antioxidantien geschützt werden können. Beispiele solcher Verbindungen sind sterisch gehinderte Phenole, sterisch gehinderte Amine, Chromanole usw. Die erwähnten Verbindungen können als wässrige Lösungen zu den Giesslösungen zugesetzt werden. Falls die Verbindungen nicht genügend wasserlöslich sind, können sie durch andere, bekannte Verfahren in die Giesslösungen eingebracht werden. So können die Verbindungen z. B. in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel wie z. B. niedere Alkohole, Glykole, Ketone, Ester, Amide gelöst werden. Es ist auch mög-

15 lich, die Verbindungen als feinkörnige Dispersionen, als Ölemulsionen, als CyclodextranEinschlussverbindungen oder als Latex, der die Verbindung enthält, in die Giesslösung einzubringen.

[0009] Die Giesslösungen können auf verschiedene Arten auf den Träger aufgebracht werden. Die Giessverfahren schliessen z. B. den Extrusionsguss, den Luftmesserguss, den Schlitzguss, den Kaskadenguss und den Vorhangguss ein. Die Giesslösungen können auch mit einem Sprühverfahren aufgebracht werden. Die verschiedenen Schichten

20 können nacheinander oder gemeinsam aufgebracht werden. Ein Träger kann auch beidseitig mit diesen Tintenaufnahmeschichten begossen werden. Es ist auch möglich, auf der Rückseite eine antistatische Schicht oder eine Schicht zur Verbesserung der Planlage aufzubringen. Das gewählte Giessverfahren schränkt die Erfindung aber in keiner Art und Weise ein.

[0010] Tinten für den Tintenstrahldruck bestehen im wesentlichen aus einer flüssigen Trägersubstanz und einem

25 darin gelösten oder dispergierten Farbstoff oder Pigment. Die flüssige Trägersubstanz für Tintenstrahldrucktinten ist im allgemeinen Wasser oder eine Mischung aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Glykole mit höherem Molekulargewicht, Glycerin, Dipropylenglykol, Polyethylenglykol, Amide, Polyvinylpyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, Cyclohexylpyrrolidon, Carbonsäuren und deren Ester, Ether, Alkohole, organische Sulfoxide, Sulfolan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Cellosolve, Acrylate, Polyurethane usw.

30 Die nichtwässrigen Tintenbestandteile dienen allgemein als Feuchthalter, Hilfslösungsmittel, Viskositätsregler, Eindringhilfsmittel oder Trocknungsbeschleuniger. Die organischen Verbindungen besitzen meistens einen Siedepunkt, der über dem von Wasser liegt. Tinten für den kontinuierlichen Tintenstrahldruck können weiter anorganische oder organische Salze zur Erhöhung der Leitfähigkeit enthalten. Beispiele solcher Salze sind Nitrate, Chloride, Phosphate, und die wasserlöslichen Salze wasserlöslicher organischer Säuren wie Acetate, Oxalate und Citrate. Die Farbstoffe oder Pigmente, die zur Herstellung der zusammen mit den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien verwend-

35 baren Tinten eingesetzt werden können, beinhalten praktisch alle bekannten Klassen dieser farbigen Verbindungen. Typische Beispiele verwendeter Farbstoffe oder Pigment sind in der Patentanmeldung EP 0'559'324 aufgeführt. Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien können mit fast allen dem Stand der Technik entsprechenden Tinten verwendet werden.

40 Zusätzlich können die Tinten weitere Zusätze enthalten wie oberflächenaktive Substanzen, optische Aufheller, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, Konservierungsmittel und polymere Verbindungen. Die Beschreibung der unten dient nur als Illustration und ist in Bezug auf die Erfindung in keiner Weise einschränkend.

Bilderstellung

45 **[0011]** Auf die weiter hinten beschriebenen erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahldrucker HP 660C mit Originaltinten zehnstufige Farbkeile gedruckt, wobei in Stufe 1 die Grundfarben Blaugrün, Purpur, Gelb, Rot, Grün und Blau in maximaler Dichte gedruckt wurden und anschliessend in den Stufen 2 bis 10 die fehlenden Farben in Schritten von 10 % hinzugeedruckt wurden, so dass in Stufe 10 überall das 3K-Schwarz (Mischung von Gelb, Purpur und Blaugrün) erhalten wurde.

50 Die so bedruckten Aufzeichnungsmaterialien wurden 1 Stunde bei Raumtemperatur getrocknet, anschliessend 16 Stunden bei 22° C und 60 % relativer Luftfeuchtigkeit konditioniert, in Zeigetaschen der Firma 3M gelegt und die Luft zwischen der Schutzfolie und dem Aufzeichnungsmaterial mittels eines Walzenpaares entfernt.

[0012] Zur Prüfung der hier beschriebenen erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien und zum Vergleich mit

55 Aufzeichnungsmaterialien des Standes der Technik wurde die beiden folgenden Verfahren verwendet:

Nasskleben

5 [0013] Es wurde optisch bestimmt, bei welcher Anzahl der Farbfelder erhöhte Adhäsion oder Verklebung zwischen Aufzeichnungsmaterial und Schutzfolie entstanden war. Die Skala reicht von 0 (kein Kontakt, kein Folienkleben, sehr gut) bis 70 (überall Kontakt, sehr starkes Nasskleben, sehr schlecht).

Trockenkleben

10 [0014] Die Zeigetaschen und das darin eingelegte Bild wurden durch leichten Zug voneinander getrennt. Das Ausmass des Trockenklebens wird in einer Skala von 1 (kein Trockenkleben) bis 4 (sehr starkes Trockenkleben) angegeben. In Anwesenheit von Nasskleben kann Trockenkleben nicht beurteilt werden.

Beispiele

15 **Beispiel 1**

[0015] Auf einen transparenten Polyesterträger wurde das folgende Doppelschichtsystem AF (A = Absorptionsschicht unten, F = Tintenaufnahmeschicht oben) (Tabelle 1) gegossen und anschliessend 60 Minuten bei 30° C getrocknet. Als Netzmittel wurde Olin 10 G, erhältlich bei Olin Corporation, Norwalk, USA, verwendet. Als Gelatine wurde eine alkalisch abgebaute Knochengelatine, erhältlich bei Deutsche Gelatinefabriken, Eberbach, Deutschland, verwendet. Als Methylhydroxypropylcellulose wurde eine Mischung von Culminal 100 und Culminal 50, beide erhältlich bei Aqualon, Wilmington, U.S.A., verwendet. Der pH-Wert der Giesslösung für die Schicht A wurde auf 7.5, derjenige für die Schicht F auf 9.0 eingestellt.

25 Tabelle 1

Komponente	A	F
Gelatine (St 66060) (g / m ²)	7.0	2.09
Natriumlaurylsulfat (g / m ²)	1.4	
Methylhydroxypropylcellulose (g / m ²)		3.13
Netzmittel (g / m ²)	0.15	0.04

35 **Vergleichsbeispiele C - 1, C - 2 und C - 3**

[0016] Vergleichsbeispiel C - 1 besitzt als Absorptionsschicht A eine reine Gelatineschicht mit 8.4 g / m² Gelatine und als Tintenaufnahmeschicht F die gleiche Schicht wie in Beispiel 1. Dieses Vergleichsbeispiel enthält kein Natriumlaurylsulfat.

Vergleichsbeispiel C - 2 benützt als Absorptionsschicht A eine Schicht mit der gleichen Zusammensetzung wie die Tintenaufnahmeschicht F mit 3.36 g / m² Gelatine und 5.04 g / m² Methylhydroxypropylcellulose und als Tintenaufnahmeschicht F die gleiche Schicht wie in Beispiel 1, d. h. die beiden Schichten haben die gleiche Zusammensetzung (wie F von Beispiel 1). Auch dieses Vergleichsbeispiel enthält kein Natriumlaurylsulfat.

45 Vergleichsbeispiel C - 3 benützt als Tintenaufnahmeschicht F eine Schicht mit der gleichen Zusammensetzung wie die Absorptionsschicht A mit 4.35 g / m² Gelatine und 0.87 g / m² Natriumlaurylsulfat und als Absorptionsschicht A die gleiche Schicht wie in Beispiel 1, d. h. die beiden Schichten haben die gleiche Zusammensetzung (wie A von Beispiel 1).

[0017] Für diese Aufzeichnungsmaterialien wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Prüfergebnisse erhalten:

50 Tabelle 2

Beispiel	Nasskleben	Trockenkleben
1	0	1
C - 1	66	
C - 2	65	

EP 0 974 471 A1

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Beispiel	Nasskleben	Trockenkleben
C - 3	64	

5

[0018] Aus Tabelle 2 ist sofort zu entnehmen, dass nur das erfindungsgemässe Beispiel 1 kein Nasskleben zeigt. Alle Vergleichsbeispiele C - 1, C - 2 und C - 3 zeigen alle ein sehr starkes Nasskleben. Das erfindungsgemässe Beispiel 1 zeigt auch kein Trockenkleben.

10 **Beispiel 2**

[0019] Auf einen transparenten Polyesterträger wurde das folgende Doppelschichtsystem AF (A = Absorptionsschicht unten, F = Tintenaufnahmeschicht oben) (Tabelle 3) gegossen und anschliessend 60 Minuten bei 30° C getrocknet. Als Gelatine wurde eine alkalisch abgebaute Knochengelatine, erhältlich bei Deutsche Gelatinefabriken, Eberbach, Deutschland, verwendet. Der verwendete Polyvinylalkohol, erhältlich bei ALDRICH Chemie, Buchs, Schweiz besass einen Hydrolysegrad zwischen 98 und 99 % und ein Molekulargewicht von 85'000 bis 146'000. Der pH-Wert der beiden Giesslösungen wurde auf 6.0 eingestellt.

20

Tabelle 3

Komponente	A	F
Gelatine (St 69454) (g / m ²)	7.0	
Natriumlaurylsulfat (g / m ²)	1.4	
Polyvinylalkohol (g / m ²)		5.4
Olin 10 G (g / m ²)	0.15	0.04

25

30 **Vergleichsbeispiele C - 4 und C - 5**

[0020] Vergleichsbeispiel C - 4 besitzt als Absorptionsschicht A eine reine Gelatineschicht mit 8.4 g / m² Gelatine und als Tintenaufnahmeschicht F die gleiche Schicht wie in Beispiel 2. Dieses Vergleichsbeispiel enthält kein Natriumlaurylsulfat.

35 Vergleichsbeispiel C - 5 benützt als Absorptionsschicht A eine Schicht mit der gleichen Zusammensetzung wie die Tintenaufnahmeschicht F mit 8.4 g / m² Polyvinylalkohol und als Tintenaufnahmeschicht F die gleiche Schicht wie in Beispiel 2, d. h. die beiden Schichten haben die gleiche Zusammensetzung (wie F von Beispiel 2). Auch dieses Vergleichsbeispiel enthält kein Natriumlaurylsulfat.

[0021] Für diese Aufzeichnungsmaterialien wurden die in Tabelle 4 aufgeführten Prüfergebnisse erhalten:

40

Tabelle 4

Beispiel	Nasskleben	Trockenkleben
2	0	4
C - 4	64	
C - 5	69	

45

50 [0022] Aus Tabelle 4 ist sofort zu entnehmen, dass das erfindungsgemässe Beispiel 2 viel weniger Nasskleben aufweist als die Vergleichsbeispiele C - 4 und C - 5.

Beispiel 3

55 [0023] Auf einen transparenten Polyesterträger wurde das folgende Doppelschichtsystem AF (A = Absorptionsschicht unten, F = Tintenaufnahmeschicht oben) (Tabelle 5) gegossen und anschliessend 60 Minuten bei 30° C getrocknet. Als Gelatine wurden eine alkalisch abgebaute Knochengelatine (St 69454) und eine sauer abgebaute Schweinehautgelatine (St 71862), beide erhältlich bei Deutsche Gelatinefabriken, Eberbach, Deutschland, verwendet. Als Carboxyme-

EP 0 974 471 A1

thylcellulose wurde Blanose 7L1, erhältlich bei Aqualon, Wilmington, U.S.A., verwendet. Der pH-Wert der Giesslösung für die Schicht A wurde auf 7.5, derjenige für die Schicht F auf 7.0 eingestellt.

5

Tabelle 5

Komponente	A	F
Gelatine (St 69454) (g / m ²)	7.0	
Gelatine (St 71862) (g / m ²)		1.325
Natriumlaurylsulfat (g / m ²)	1.4	
Carboxymethylcellulose (g / m ²)		3.90
Olin 10 G (g / m ²)	0.15	0.05

10

15

Vergleichsbeispiel C - 6

[0024] Vergleichsbeispiel C - 6 besitzt als Absorptionsschicht A eine reine Gelatineschicht mit 8.4 g / m² Gelatine und als Tintenaufnahmeschicht F die gleiche Schicht wie in Beispiel 3. Dieses Vergleichsbeispiel enthält kein Natriumlaurylsulfat.

20

[0025] Für diese Aufzeichnungsmaterialien wurden die in Tabelle 6 aufgeführten Prüfergebnisse erhalten:

25

Tabelle 6

Beispiel	Nasskleben	Trockenkleben
3	0	3
C - 6	69	

30

[0026] Aus Tabelle 6 ist sofort zu entnehmen, dass das erfindungsgemässe Beispiel 3 kein Nasskleben aufweist im Gegensatz zum Vergleichsbeispiel C - 6.

Beispiel 4

35

[0027] Auf einen transparenten Polyesterträger wurde das folgende Doppelschichtsystem AF (A = Absorptionsschicht unten, F = Tintenaufnahmeschicht oben) (Tabelle 7) gegossen und anschliessend 60 Minuten bei 30° C getrocknet. Als Hydroxyethylcellulose wurde Tylose H10G4, erhältlich bei Hoechst, Ludwigshafen, Deutschland, verwendet. Der pH-Wert der Giesslösung für die Schicht A wurde auf 7.5, derjenige für die Schicht F auf 7.0 eingestellt.

40

Tabelle 7

Komponente	A	F
Gelatine (St 69454) (g / m ²)	7.0	1.853
Natriumlaurylsulfat (g / m ²)	1.4	
Hydroxyethylcellulose (g / m ²)		3.367
Olin 10 G (g / m ²)	0.15	0.04

45

50

Vergleichsbeispiel C - 7

[0028] Vergleichsbeispiel C - 7 besitzt als Absorptionsschicht A eine reine Gelatineschicht mit 8.4 g / m² Gelatine und als Tintenaufnahmeschicht F die gleiche Schicht wie in Beispiel 4. Dieses Vergleichsbeispiel enthält kein Natriumlaurylsulfat.

55

[0029] Für diese Aufzeichnungsmaterialien wurden die in Tabelle 8 aufgeführten Prüfergebnisse erhalten:

Tabelle 8

Beispiel	Nasskleben	Trockenkleben
4	0	3
C - 7	69	

5

10 **[0030]** Aus Tabelle 8 ist sofort zu entnehmen, dass das erfindungsgemässe Beispiel 4 weniger Nasskleben aufweist als das Vergleichsbeispiel C - 7.

Beispiele 5 - 8

15 **[0031]** Auf einen transparenten Polyesterträger wurden die folgenden Doppelschichtsysteme AF (A = Absorptionsschicht unten, F = Tintenaufnahmeschicht oben), wobei F die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1 hat (Tabelle 9), gegossen und anschliessend 60 Minuten bei 30° C getrocknet. Der pH-Wert der Giesslösung für die Schicht A wurde auf 7.5, derjenige für die Schicht F auf 9.0 eingestellt.

20

Tabelle 9

Beispiel	5	6	7	8
Komponente				
Gelatine (St 69454) (g / m ²)	7.63	7.0	6.72	6.46
Natriumlaurylsulfat (g / m ²)	0.77	1.4	1.68	1.94
Olin 10 G (g / m ²)	0.15	0.15	0.15	0.15

25

30

[0032] Für diese Aufzeichnungsmaterialien wurden die in Tabelle 10 aufgeführten Prüfergebnisse erhalten:

Tabelle 10

Beispiel	Nasskleben	Trockenkleben
5	0	4
6	0	1
7	0	1
8	0	2

35

40

45 **[0033]** Aus Tabelle 10 ist sofort zu entnehmen, dass bei allen eingesetzten Mengen von Natriumlaurylsulfat (10, 20, 25 und 30 Gewichtsprozent bezogen auf Gelatine) kein Nasskleben auftritt. Das Trockenkleben ist bei einer Menge von 20 bis 25 Gewichtsprozent Natriumlaurylsulfat, bezogen auf Gelatine, am besten.

Beispiel 9

50 **[0034]** Beispiel 9 entspricht Beispiel 5 mit der Änderung, dass an Stelle von Natriumlaurylsulfat das Natriumsalz der Hexadecylsulfonsäure, erhältlich bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz, verwendet wurde.

[0035] Für dieses Aufzeichnungsmaterialien wurde das in Tabelle 11 aufgeführte Prüfergebnis erhalten:

Tabelle 11

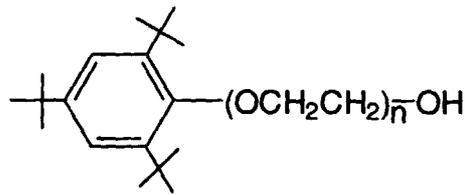
Beispiel	Nasskleben	Trockenkleben
9	0	3

55

[0036] Aus Tabelle 11 ist sofort zu entnehmen, dass auch bei Verwendung des Natriumsalzes der Hexadecylsulfonsäure kein Nasskleben auftritt.

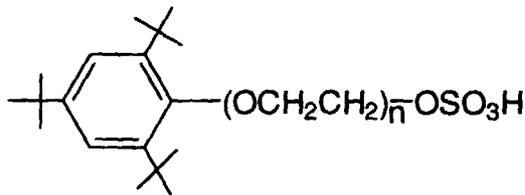
Patentansprüche

- 5
1. Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl Druck, das auf einem Träger mindestens eine Tintenaufnahmeschicht und eine gelatinehaltige Absorptionsschicht enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht zwischen dem Träger und der Tintenaufnahmeschicht angeordnet ist und eine micellbildende Verbindung ausgewählt aus
10 Salzen von verzweigten oder unverzweigten Alkylsulfaten der Formel $C_nH_{2n+1}OSO_3H$, worin n einen Wert zwischen 5 und 25 annimmt;
Salzen von verzweigten oder unverzweigten Alkylphosphaten der Formel $C_nH_{2n+1}OPO_3H_2$, worin n einen Wert zwischen 5 und 25 annimmt;
15 substituierten Phenolen der allgemeinen Formel (I)



(I)

25 worin n einen Wert zwischen 18 und 50 annimmt;
oder Salzen von substituierten Phenolen der allgemeinen Formel (II)



(II)

35 worin n einen Wert zwischen 5 und 55 annimmt;
enthält.

- 40
45 2. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht als micellbildende Verbindung unverzweigte Alkylsulfate der Formel $C_nH_{2n+1}OSO_3H$, worin n einen Wert zwischen 5 und 25 annimmt, oder unverzweigte Alkylphosphate der Formel $C_nH_{2n+1}OPO_3H_2$, worin n einen Wert zwischen 5 und 25 annimmt, enthält.
50 3. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht als micellbildende Verbindung unverzweigte Alkylsulfate der Formel $C_nH_{2n+1}OSO_3H$, worin n einen Wert zwischen 8 und 16 annimmt, enthält.
55 4. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht als micellbildende Verbindung das Alkylsulfat der Formel $C_{12}H_{25}OSO_3^-M^+$ enthält, worin M ein Metallkation wie Na, K, Mg/2, Ca/2, Ba/2, La/3, usw. bedeutet.
5. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht die

EP 0 974 471 A1

micellbildende Verbindung in einer Menge von 10 bis 50 Gewichtsprozent bezogen auf die Gelatine enthält.

- 5
6. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht die micellbildende Verbindung in einer Menge von 15 bis 45 Gewichtsprozent bezogen auf die Gelatine enthält.
7. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht die micellbildende Verbindung in einer Menge von 20 bis 40 Gewichtsprozent bezogen auf die Gelatine enthält.
- 10
8. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Absorptionsschicht eine Trockenschichtdicke zwischen 3 μm und 20 μm besitzt.
9. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Gelatine eine alkalisch abgebaute Knochengelatine ist.
- 15
10. Beschichtungsmassen zur Herstellung einer Absorptionsschicht für ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl Druck gemäss den Ansprüchen 1 bis 9.

20

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 608 763 A (NISSHIN SPINNING) 3. August 1994 * Seite 2, Zeile 44 - Seite 4, Zeile 9 * * Beispiele * ---	1,10	B41M5/00
A	DE 44 33 077 C (RENKER GMBH & CO KG) 16. November 1995 * Seite 1, Zeile 43 - Seite 2, Zeile 13 * * Beispiele * -----	1,10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			B41M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 1. Dezember 1998	Prüfer Markham, R
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 98 81 0711

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

01-12-1998

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0608763 A	03-08-1994	JP 6219042 A	09-08-1994
		DE 69400157 D	30-05-1996
		DE 69400157 T	19-09-1996
		US 5560982 A	01-10-1996
DE 4433077 C	16-11-1995	EP 0701903 A	20-03-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82