(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 1 197 345 B1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.09.2004 Patentblatt 2004/40

(51) Int Cl.[7]: **B41M 5/00**

(21) Anmeldenummer: **00810941.5**

(22) Anmeldetag: **11.10.2000**

(54) **Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck**

Recording sheet for ink jet printing

Feuille d'enregistrement pour l'impression par jet d'encre

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.04.2002 Patentblatt 2002/16

(73) Patentinhaber: **ILFORD Imaging Switzerland GmbH**
1723 Marly 1 (CH)

(72) Erfinder:
- **Baettig, Kurt**
  1724 Praroman - Le Mouret (CH)
- **Peternell, Karl**
  1700 Freiburg (CH)
- **Steiger, Rolf Dr.**
  1724 Praroman (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 674 233
EP-A- 0 685 345
EP-A- 0 967 086

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 1 197 345 B1

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Stabilisatoren für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die poröse anorganische Oxide enthalten.

Stand der Technik

[0002] Es gibt im wesentlichen zwei unterschiedliche Verfahren beim Tintenstrahldruck, nämlich den kontinuierlichen und den nichtkontinuierlichen Tintenstrahldruck.

[0003] Beim kontinuierlichen Tintenstrahldruck wird unter Druck aus einer Düse ein Tintenstrahl ausgestossen, der in einem gewissen Abstand von der Düse in einzelne Tröpfchen zerfällt. Die einzelnen Tröpfchen werden, je nachdem, ob eine Bildstelle bedruckt werden soll oder nicht, in einen Auffangbehälter abgelenkt oder auf das Aufnahmematerial aufgebracht. Dies geschieht z. B. dadurch, dass auf Grund vorgegebener digitaler Daten nicht benötigte Tröpfchen elektrisch aufgeladen und anschliessend in einem statischen elektrischen Feld in den Auffangbehälter abgelenkt werden. Auch das umgekehrte Verfahren ist möglich, bei dem ungeladene Tröpfchen in den Auffangbehälter abgelenkt werden.

[0004] Beim nichtkontinuierlichen Verfahren, dem sogenannten "Drop on demand", werden die Tintentropfen nur dann erzeugt, wenn auf Grund der digitalen Daten ein Bildpunkt dargestellt werden muss.

[0005] Heutige Tintenstrahldrucker müssen aus wirtschaftlichen Gründen immer schneller drucken können. Für solche Drucker geeignete Aufzeichnungsmaterialien müssen deshalb die Tinten besonders rasch aufnehmen können. Für diesen Zweck besonders geeignet sind Aufzeichnungsmaterialien, die poröse anorganische Oxide enthalten.

[0006] Solche heute erhältlichen Aufzeichnungsmaterialien erfüllen nicht alle an sie gestellten Anforderungen. Insbesondere muss die Lagerbeständigkeit der auf diesen Materialien hergestellten Bilder verbessert werden. Solche Bilder sind im Kontakt mit Aussenluft, die normalerweise Schwefeldioxid und, insbesondere aber im Sommer, photochemisch entstandene Verunreinigungen wie beispielsweise Ozon und Stickstoffoxide enthält, nicht besonders stabil. Sie werden im Kontakt mit der Aussenluft nämlich innerhalb kurzer Zeitspannen sehr stark verändert oder sogar zerstört. Diese Phänomene werden beispielsweise im Hardcopy Supplies Journal, 6 (7), 35 (2000) beschrieben.

[0007] Zur Verbesserung der Stabilität von Aufzeichnungsmaterialien, die anorganische Oxide enthalten, werden zum Beispiel im Patent GB 2'088'777 Derivate von Phenolen und Bisphenolen vorgeschlagen.

[0008] In der Patentanmeldung EP 0'685'345 wird zur Verbesserung der Stabilität eines Aufzeichnungsmaterials, das poröse anorganische Oxide enthält, der Zusatz von Dithiocarbamaten, Thiuramen, Thiocyanaten oder sterisch gehinderten Aminen vorgeschlagen.

[0009] In der Patentanmeldung EP 0'967'086 wird der Zusatz von aliphatischen Hydroxycarbonsäuren mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen zu Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die poröse anorganische Oxide enthalten, vorgeschlagen, um die Lichtbeständigkeit zu verbessern.

[0010] In der Patentanmeldung EP 0'373'573 werden Polyhydroxybenzolderivate als Stabilisatoren für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck vorgeschlagen.

[0011] In der Patentanmeldung EP 0'674'233 wird der Zusatz von Furanderivaten, zyklischen Ketonen, Lactonen, zyklischen Ketonen, zyklischen Alkoholen, zyklischen Anhydriden, Säureestern und Phosphinoxiden als Stabilisatoren für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck vorgeschlagen.

[0012] Alle diese vorgeschlagenen Zusätze verbessern die Stabilität von Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die poröse anorganische Oxide enthalten, im Kontakt mit verunreinigter Aussenluft kaum.

[0013] Stabilisierende Zusätze für solche Aufzeichnungsmaterialien, die poröse anorganische Oxide enthalten, müssen genügend löslich und mit den anderen Komponenten der mehrheitlich wässrigen Beschichtungsmassen gut verträglich sein. Sie müssen farblos sein oder dürfen höchstens leicht gefärbt sein. Ebenso müssen die Zusätze über längere Zeit ihre Qualität beibehalten und auch bei längerer Lagerung des Aufzeichnungsmaterials oder der darauf hergestellten Bilder nicht vergilben. Weiter müssen sie ungiftig und unschädlich sein.

[0014] Es besteht daher die Notwendigkeit, in Aufzeichnungsmaterialien, die poröse anorganische Oxide enthalten, neben dem Tintenaufnahmevermögen, der Tintenaufnahmegeschwindigkeit, der Bildqualität, der Wasserfestigkeit, der Lichtbeständigkeit usw. vor allem die Lagerbeständigkeit im Kontakt mit Aussenluft, die Verunreinigungen wie beispielsweise Ozon, Stickstoffoxide oder Schwefeldioxid enthalten kann, zu verbessern.

Zusammenfassung der Erfindung

[0015] Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserter Lagerbeständigkeit im Kontakt mit Aussenluft, die poröse anorganische Oxide enthalten, bei denen das darauf aufgezeichnete Bild in

Aufsicht oder Durchsicht betrachtet wird und welche aus einem Träger und mindestens einer darauf aufliegenden Tintenaufnahmeschicht bestehen.

[0016] Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Lagerbeständigkeit im Kontakt mit Aussenluft wesentlich verbessert werden kann, wenn dem erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterial unsubstituiertes oder substituiertes 1,3-Cyclohexandion zugesetzt wird. Die auf solchen erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien hergestellten Bilder zeigen im Kontakt mit Aussenluft, die Verunreinigungen wie beispielsweise Ozon, Stickstoffoxide oder Schwefeldioxid enthält, bedeutend weniger Farbänderungen und / oder Farbverluste als die entsprechenden Bilder auf Aufzeichnungsmaterialien, die keine solchen Zusätze enthalten.

[0017] Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck enthalten in den aufgetragenen Schichten neben dem porösen anorganischen Oxid und dem unsubstituierten oder substituierten 1,3-Cyclohexandion eines oder mehrere Bindemittel. Das unsubstituierte oder substituierte 1,3-Cyclohexandion kann in die Tintenaufnahmeschicht, die das poröse anorganische Oxid enthält, eingebracht werden, oder in eine andere Schicht des Aufzeichnungsmaterials.

[0018] Bevorzugt als Zusatz sind 1,3-Cyclohexandion und 2-Methyl-1,3-cyclohexandion. Weiterer Verbindungen wie Reduktionsmittel, organische Thioverbindungen und anorganische Thiocyanate oder phenolische Verbindungen können zu den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien hinzugefügt werden.

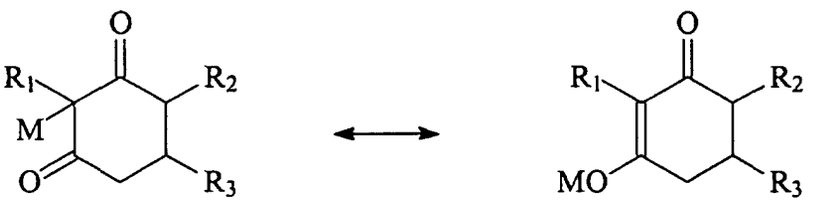
[0019] Zusätzlich kann zum unsubstituierten oder substituierten 1,3-Cyclohexandion, dem Reduktionsmittel und den organischen Thioverbindungen oder anorganischen Thiocyanaten noch ein Reduktionskatalysator zugesetzt werden.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0020] Die Erfindung beschreibt ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das auf einem Träger eine oder mehrere Schichten aufweist, die, neben einem porösen anorganischen Oxid und Bindemitteln in einer Tintenaufnahmeschicht, unsubstituiertes oder substituiertes 1,3-Cyclohexandion enthalten. Das poröse anorganische Oxid und das unsubstituierte oder substituierte 1,3-Cyclohexandion können in der gleichen oder in verschiedenen Schichten enthalten sein.

[0021] Solche 1,3-Cyclohexandione wurden schon als Zusatz zu Polyvinylchlorid zur Verhinderung der Vergilbung oder als Hitzestabilisator im Patent US 4'252'698 und der Patentanmeldung JP 51-111'852 vorgeschlagen.

[0022] Gegenstand vorliegender Erfindung ist der Zusatz von tautomeren Verbindungen der Formeln Ia (Diketonform) und Ib (Enolform) zu Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die ein poröses anorganisches Oxid enthalten,



Ia Ib

worin in der Formel Ib (Enolform)

- M für ein Wasserstoffkation, ein Metallkation wie Li, Na oder K, ein Triethanolaminkation oder ein Ammoniumkation steht, das gegebenenfalls einen oder mehrere Alkylreste oder substituierte Alkylreste mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen aufweist;
- R_1 für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen steht, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus CN, COOH, OH und $COOR_4$ ausgewählt werden, worin R_4 für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht
  und
- R_2, R_3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen stehen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus CN, COOH, OH und $COOR_5$ ausgewählt werden, worin R_5 für einen Alkyl-rest mit 1 bis 12 C-Atomen steht.

[0023] Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln Ia und Ib,
worin in der Formel Ib (Enolform)

M für ein Wasserstoff-, ein Li-, Na-, K-, Ammonium- oder Triethanolamin-Kation steht;
R_1 für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen oder für einen mit $COOR_4$ substituierten Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen steht, worin R_4 für einen Alkylrest mit 1 oder 2 C-Atomen steht

und

R_2, R_3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 2 C-Atomen oder einen mit $COOR_5$ substituierten Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen stehen, worin R_5 für einen Alkylrest mit 1 oder 2 C-Atomen steht.

[0024] Besonders bevorzugt als Zusatz sind 1,3-Cyclohexandion und 2-Methyl-1,3-cyclohexandion.

[0025] Ein solches Aufzeichnungsmaterial enthält eine oder mehrere der oben erwähnten Verbindungen. Ihre Menge beträgt 1 mg bis 5'000 mg/m^2, vorzugsweise 50 mg bis 600 mg/m^2 dieser Verbindungen.

[0026] Zusammen mit den Verbindungen der Formeln Ia und Ib können noch Reduktionsmittel wie beispielsweise Ascorbinsäure oder Phenylphosphinsäure im Aufzeichnungsmaterial eingesetzt werden.

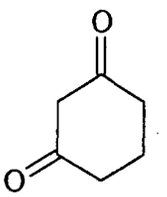
[0027] Zusammen mit den Verbindungen der Formeln Ia und Ib können noch organische Thioverbindungen, wie beispielsweise Thioglykole oder Thiocarbonsäuren, insbesondere Thiodiethylenglykol oder Thiodipropionsäure, oder anorganische Thiocyanate, wie Ammoniumthiocyanat, eingesetzt werden.

[0028] Besonders vorteilhaft ist es, wenn zusätzlich zu den Reduktionsmitteln, den organischen Thioverbindungen oder den anorganischen Thiocyanaten noch ein Reduktionskatalysator wie beispielsweise Mandelsäure zugesetzt wird.

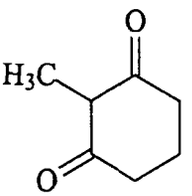
[0029] Bevorzugt werden die Verbindungen der Formeln Ia und Ib zusammen mit phenolischen Verbindungen wie beispielsweise 2,6-Dihydroxybenzoesäure eingesetzt.

[0030] Verbindungen der Formeln Ia und Ib sind zum Teil bekannt und teilweise im Handel erhältlich oder können nach bekannten Methoden (die beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Band 7/2b, Seite 1617 ff (1976) beschrieben werden) hergestellt werden.

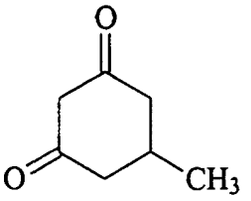
[0031] Beispiele von besonders zur Verwendung in Aufzeichnungsmaterialien geeigneten Verbindungen der Formeln Ia und Ib sind solche der Formeln (1), (2), (3), (4), (5) und (6)



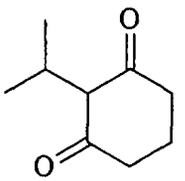
(1)



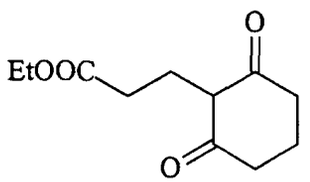
(2)



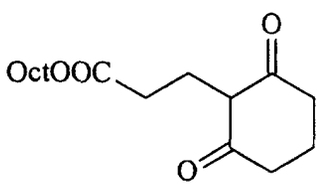
(3)



(4)



(5)



(6)

[0032] Die erfindungsgemässen Zusätze können entweder als wässrige, saure Lösungen oder beispielsweise in Form ihrer Li-, Na- oder K-Salze, ihres Salzes mit Triethanolamin oder ihres Ammonium-Salzes in neutraler oder basischer Lösung in das Aufzeichnungsmaterial eingebracht werden, wobei das Ammoniumsalz substituiert sein kann.

[0033] Falls die Verbindungen nicht genügend wasserlöslich sind, können sie durch andere, bekannte Verfahren zu den Giesslösungen zugesetzt werden. So können die Verbindungen beispielsweise in einem aus einer Mischung von Wasser und wasserlöslichen oder mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise niedere Mono- oder Bis-Alkohole, Ketone, Ester, Amide gelöst oder emulgiert werden.

[0034] Als poröses anorganisches Oxid können kolloidales Siliziumoxid, kolloidales Aluminiumoxid oder kolloidales

Aluminiumoxid/hydroxid verwendet werden. Bevorzugt sind kolloidales Aluminiumoxid oder kolloidales Aluminiumoxid/hydroxid. Besonders bevorzugt als kolloidales Aluminiumoxid ist γ-Al_2O_3 und als kolloidales AlOOH mit Salzen der seltenen Erden umgesetztes AlOOH, wie es in der Patentanmeldung EP 0'875'394 beschrieben worden ist. Dieses poröse Aluminiumoxid/hydroxid enthält ein oder mehrere Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente, bevorzugt in einer Menge zwischen 0.4 und 2.5 Molprozent bezogen auf Al_2O_3. Besonders bevorzugt als Aluminiumoxid/hydroxid ist Pseudo-Böhmit, ein Agglomerat von Aluminiumoxid/hydroxid der Formel $Al_2O_3 \bullet n\ H_2O$ (n= 1 bis 1.5), oder mit Salzen der seltenen Erden umgesetzter Pseudo-Böhmit, wie ebenfalls in der Patentanmeldung EP 0'875'394 beschrieben worden ist. Dieser poröse Pseudo-Böhmit enthält ein oder mehrere Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente, bevorzugt in einer Menge zwischen 0.4 und 2.5 Molprozent bezogen auf Al_2O_3.

[0035] Die Bindemittel sind im allgemeinen wasserlösliche Polymere. Besonders bevorzugt sind filmbildende Polymere.

[0036] 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 hydrolisierte Gelatinen, wie auch substituierte Gelatinen, z. B. phthalierte, acetylierte oder carbamoylierte Gelatine, oder mit Trimellithsäureanhydrid umgesetzte Gelatine.

[0037] Ein bevorzugtes natürliches Bindemittel ist Gelatine.

[0038] Synthetische Bindemittel können ebenfalls verwendet werden und umfassen beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, 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 Monomerer mit Ethylenoxid; Polyurethane; Polyacrylamide; wasserlösliche Nylonpolymere; Polyester; Polyvinyllactame; Acrylamidpolymere; substituierter Polyvinylalkohol; Polyvinylacetale; Polymere aus Alkyl- und Sulfoalkylacrylaten und -methacrylaten; hydrolisierte 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.

[0039] Bevorzugte synthetische Bindemittel sind Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon oder ihre Mischungen.

[0040] Diese Polymere können mit wasserunlöslichen natürlichen oder synthetischen hochmolekularen Verbindungen gemischt werden, insbesondere mit Acryllatices oder Styrolacryllatices.

[0041] Obwohl wasserunlösliche Bindemittel nicht explizit beansprucht werden, so sollen wasserunlösliche Polymere trotzdem als Systembestandteil angesehen werden.

[0042] 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 beispielsweise der Flüssigkeitsaufnahme, oder der Widerstandsfähigkeit gegen Schichtverletzungen.

[0043] Die Vernetzer und Härter werden auf Grund der zu vernetzenden wasserlöslichen Polymere ausgesucht.

[0044] 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.

[0045] Anorganische Vernetzer und Härter umfassen beispielsweise Chromalaun, Aluminiumalaun oder Borsäure.

[0046] Die Schichten können auch reaktive Substanzen enthalten, die unter Einwirkung von UV-Licht, Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen oder Wärme die Schichten vernetzen.

[0047] 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 Siliziumdioxid. Auch inerte organische Partikeln wie beispielsweise Kunststoffkügelchen können verwendet werden. Diese Kügelchen können aus Polyacrylaten, Polyacrylamiden, Polystyrol oder verschiedenen Copolymeren aus Acrylaten und Styrol bestehen. Die Füllstoffe werden auf Grund des beabsichtigten Gebrauchs der hergestellten Bilder ausgewählt. Einige dieser Füllstoffe können in transparenten Materialien nicht verwendet werden. Sie können aber positive Wirkungen in Aufsichtsmaterialien besitzen. Sehr oft erreicht man mit dem Einsatz solcher Füllstoffe eine gewünschte matte Oberfläche.

[0048] Die Aufzeichnungsmaterialien können weiter lösliche Metallsalze enthalten, z. B. Erdalkalisalze oder Salze der seltenen Erden.

[0049] In den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien ist mindestens eine Tintenaufnahmeschicht nebst all-

fälligen Hilfsschichten auf einen Träger aufgebracht.

[0050] 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 beispielsweise transparente Träger aus Celluloseestem wie Cellulosetriacetat, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, oder Celluloseacetat/butyrat, Polyester wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylennaphthalat, Polyamide, Polycarbonate, Polyimide, Polyolefine, Polyvinylacetale, Polyether, Polyvinylchlorid und Polyvinylsulfone. Bevorzugt werden Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat oder Polyethylennaphthalat wegen ihrer ausgezeichneten Dimensionsstabilität. Bei den in der photographischen Industrie eingesetzten opaken Trägern können beispielsweise Barytpapier, mit Polyolefinen beschichtete Papiere, weissopake Polyester wie z. B. Melinex® der Firma DuPont eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind polyolefinbeschichtete Papiere oder weissopaker Polyester.

[0051] 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.

[0052] 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 Hochglanzpapiere können ebenfalls verwendet werden, wie auch Metallfolien z. B. aus Aluminium.

[0053] Die Schichten können ebenfalls auf textile Fasermaterialien aus beispielsweise Polyamiden, Polyester, Baumwolle, Viskose und Wolle aufgebracht werden.

[0054] Der erfindungsgemässe Zusatz kann in jede Schicht des Aufzeichnungsmaterials eingebracht werden.

[0055] Die erfindungsgemässen Tintenaufnahmeschichten werden im allgemeinen aus wässrigen Lösungen oder Dispersionen, die alle nötigen Komponenten enthalten, gegossen. In vielen Fällen werden Netzmittel als Begusshilfsmittel 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.

[0056] Zusätzlich zu den schon erwähnten Bestandteilen können die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien zusätzliche Verbindungen enthalten, um seine Eigenschaften weiter zu verbessern, so beispielsweise optische Aufheller zur Verbesserung des Weissgrades, wie Stilbene, Cumarine, Triazine, Oxazole oder weitere dem Fachmann bekannte Verbindungen.

[0057] Zur Verbesserung der Lichtechtheit können UV-Absorber, wie 2-Hydroxybenztriazole, 2-Hydroxy-benzophenone, Triazin-Derivate oder Zimtsäure-Derivate. Die Menge des UV-Absorbers beträgt 200 - 2000 mg/m^2, vorzugsweise 400 - 1000 mg/m^2. Der UV-Absorber kann in jede Schicht des erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterials eingebracht werden, besonders vorteilhaft ist aber, wenn er in die oberste Schicht eingebracht wird.

[0058] Es ist weiter bekannt, dass die im Tintenstrahldruck hergestellten Bilder durch den Zusatz von Radikalfängern, Stabilisatoren, Reduktionsmitteln und Antioxidantien geschützt werden können. Beispiele solcher Verbindungen sind sterisch gehinderte Phenole, sterisch gehinderte Amine, Chromanole, Ascorbinsäure, Phosphinsäuren und deren Derivate, schwefelhaltige Verbindungen wie Sulfide, Mercaptane, Thiocyanate, Thioamide oder Thioharnstoffe.

[0059] 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 beispielsweise in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel wie niedere Alkohole, Glykole, Ketone, Ester oder Amide gelöst werden. Es ist auch möglich, die Verbindungen als feinkörnige Dispersionen, als Ölemulsionen, als Cyclodextran-Einchlussverbindungen oder als Latex, der die Verbindung enthält, in die Giesslösung einzubringen.

[0060] Normalerweise hat das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial eine Trockenschichtdicke von 0,5 bis 100 μm, insbesondere aber von 5 bis 50 μm.

[0061] Die Giesslösungen können auf verschiedene Arten auf den Träger aufgebracht werden. Die Giessverfahren schliessen beispielsweise den Extrusionsguss, den Luftmesserguss, den Schlitzguss, den Kaskadenguss und den Vorhangguss ein. Die Giesslösungen können auch mit einem Sprühverfahren aufgebracht werden. Die Tintenaufnahmeschichten können aus mehreren Einzelschichten bestehen, die einzeln nacheinander oder gemeinsam aufgebracht werden können. Ein Träger kann auch beidseitig mit 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.

[0062] Es ist auch möglich, das unsubstituierte oder substituierte 1,3-Cyclohexandion durch Eintauchen eines Aufzeichnungsmaterials in eine Lösung des unsubstituierten oder substituierten 1,3-Cyclohexandions in das Aufzeichnungsmaterial einzubringen.

[0063] Tinten für den Tintenstrahldruck bestehen im wesentlichen aus einer flüssigen Trägersubstanz und einem 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-Methylyrrolidon, Cyclohexylpyrrolidon, Carbonsäuren und deren Ester, Ether, Alkohole, organische Sulfoxide, Sulfolan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Cellosolve, Polyurethane, Acrylate usw.

[0064] 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 verwendbaren Tinten eingesetzt werden können, enthalten 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.

[0065] Zusätzlich können die Tinten weitere Zusätze enthalten wie oberflächenaktive Substanzen, optische Aufheller, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, Konservierungsmittel, Fällmittel wie mehrfach geladene Metallverbindungen und polymere Verbindungen.

[0066] Es ist sehr vorteilhaft, wenn unsubstituiertes oder substituiertes 1,3-Cyclohexandion in die Tinten eingebracht wird.

[0067] Die Beschreibung der Tinten dient nur als Illustration und ist in bezug auf die Erfindung in keiner Weise einschränkend

[0068] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher beschrieben, ohne dass sie dadurch in irgendeiner Weise eingeschränkt würde.

Beispiele

Beispiel 1 (Vergleich)

Herstellung der Giesslösung

[0069] 19,0 g Disperal®(Aluminiumoxid/hydroxid, erhältlich bei CONDEA GmbH, Hamburg, Deutschland) wurden bei einer Temperatur von 40° C in 51 g wässriger Milchsäurelösung (0.67 %) dispergiert und danach wurden 17,1 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %, Hydrolysegrad 98 - 99 %, Molekulargewicht 85'000 bis 146'000, erhältlich bei ALDRICH Chemie, Buchs, Schweiz) zugegeben. Das Endgewicht wurde mit deionisiertem Wasser auf 100 g eingestellt und die Lösung 3 Minuten mit Ultraschall behandelt.

Guss

[0070] 150 g/m^2 dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m^2 des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 22,2 g anorganisches Oxid, berechnet als Al_2O_3, und 2,56 g Polyvinylalkohol.

Beispiele 2 - 12

Herstellung der Zusatzlösungen (Tabelle 1)

[0071] Je 100 g der Zusatzlösungen wurden hergestellt, indem die entsprechende Substanz oder das entsprechende Substanzgemisch in einem geeigneten Lösungsmittel aufgelöst und die erhaltene Lösung anschliessend filtriert wurde. Bei Lösungsmittelgemischen bezieht sich das Mengenverhältnis auf das Gewicht.

Tabelle 1

Beispiel	Substanz	Menge (g)	Lösungsmittel
2	1,3-Cyclohexandion	5.0	Wasser / Methanol 3 : 1
3	2-Methyl-1,3-cyclohexandion	5.0	Wasser / Methanol 1 : 2

Tabelle 1 (fortgesetzt)

Beispiel	Substanz	Menge (g)	Lösungsmittel
4	1,3-Cyclohexandion	2.5	Wasser / Methanol 1 : 2
	2-Methyl-1,3-cyclohexandion	2.5	
5	1,3-Cyclohexandion	5.0	Wasser/Methanol 3 : 1
	Ascorbinsäure	5.0	
6	1,3-Cyclohexandion	5.0	Wasser / Methanol 3 : 1
	Ascorbinsäure	5.0	
	Mandelsäure	2.0	
7	1,3-Cyclohexandion	5.0	Wasser / Methanol 3 : 1
	Thiodiethylenglykol	5.0	
8	1,3-Cyclohexandion	5.0	Wasser / Methanol 3: 1
	Thiodiethylenglykol	5.0	
	Mandelsäure	2.0	
9	1,3-Cyclohexandion	5.0	Wasser / Methanol 1 : 1
	Thiodipropionsäure	5.0	
10	1,3-Cyclohexandion	5.0	Wasser / Methanol 3 : 1
	Phenylphosphinsäure	5.0	
11	1,3-Cyclohexandion	5.0	Wasser / Methanol 3 : 1
	Ammoniumthiocyanat	1.0	
12	1,3-Cyclohexandion	5.0	Wasser/Methanol 3 : 1
	Phenylphosphinsäure	5.0	
	Mandelsäure	2.0	

[0072] 1,3-Cyclohexandion und 2-Methyl-1,3-cyclohexandion sind bei Acros Organics, Geel, Belgien erhältlich. Ascorbinsäure, Mandelsäure, Thiodiethylenglykol, Thiodipropionsäure, Phenylphosphinsäure, 2,6-Dihydroxybenzoesäure und Ammoniumthiocyanat sind bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz erhältlich.

Herstellung der Giesslösungen

[0073] Je 19,0 g Disperal® wurden bei einer Temperatur von 40° C in 51 g wässriger Milchsäurelösung (0.67 %) und 2,7 g der entsprechenden Zusatzlösung dispergiert und danach wurden 17,1 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) zugegeben. Das Endgewicht wurde mit deionisiertem Wasser auf 100 g eingestellt und die Lösung 3 Minuten mit Ultraschall behandelt.

Güsse

[0074] Je 150 g/m^2 dieser Giesslösungen wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m^2 des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 22,2 g anorganisches Oxid, berechnet als Al_2O_3, und 2,56 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 13 (Vergleich mit Substanz aus der Patentanmeldung EP 0'685'345)

Herstellung der Zusatzlösung

[0075] 100 g der Zusatzlösung von N,N-Dimethyldithiocarbamidsäure wurden hergestellt, indem 5,0 g des Natrium-

salzes der N,N-Dimethyldithiocarbamidsäure (erhältlich bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) in 95 g Wasser aufgelöst und die erhaltene Lösung anschliessend filtriert wurde.

Herstellung der Giesslösung

[0076] 19,0 g Disperal® wurden bei einer Temperatur von 40° C in 51 g wässriger Milchsäurelösung (0.67 %) und 2,7 g der Zusatzlösung von N,N-Dimethyldithiocarbamidsäure dispergiert und danach wurden 17,1 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) zugegeben. Das Endgewicht wurde mit deionisiertem Wasser auf 100 g eingestellt und die Lösung 3 Minuten mit Ultraschall behandelt.

Guss

[0077] 150 g/m^2 dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m^2 des begossenen Trägers enthält neben anderen Giesszusätzen 22,2 g anorganisches Oxid, berechnet als Al_2O_3, und 2,56 g Polyvinylalkohol.

[0078] Güsse mit den in den relevanten Dokumenten des Standes der Technik erwähnten Zusätzen 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol (Patent GB 2'088'777), Natriumthiocyanat (Patentanmeldung EP 0'685'345) und 3,4-Dimethoxybenzoesäure (Patentanmeldung EP 0'373'573) konnten nicht hergestellt werden, da in den mit diesen Zusätzen hergestellten Giesslösungen Ausfällungen auftraten oder die Viskosität viel zu hoch war.

Beispiel 14 (Vergleich)

Herstellung einer wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2

[0079] 25 g Aerosil 200 (erhältlich bei DEGUSSA AG, Frankfurt/Main, Deutschland) wurden bei einer Temperatur von 25° C unter Rühren in 60 g wässriger Milchsäure (0.67 %) unter Rühren mit Ultraschall dispergiert. Danach wurden 6,85 g einer wässrigen Aluminiumchlorhydratlösung (47.7 %, aus Aluminiumchlorhydrat der Formel $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2.5\ H_2O$ hergestellt, das als Locron bei Clariant AG, Muttenz, Schweiz, erhältlich ist) zugegeben und es wurde 3 Stunden gerührt. Anschliessend wurden 6,5 g Kaliumhydroxidlösung (10 %) zugesetzt und das Endgewicht auf 100 g eingestellt.

Herstellung der Giesslösung

[0080] 48 g dieser wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2 wurden bei einer Temperatur von 40° C unter Rühren mit 8 g Wasser verdünnt und mit 27,6 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) gemischt. Die Lösung wurde nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

Guss

[0081] 100 g/m^2 dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m^2 des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 12 g positiv geladenes SiO_2 und 2,8 g Polyvinylalkohol.

Beispiele 15 - 17

Herstellung der Giesslösungen

[0082] Je 48 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2 aus Beispiel 14 wurden bei einer Temperatur von 40° C unter Rühren mit 27,6 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) und 4 g der entsprechenden Zusatzlösung (Zusatzlösung aus Beispiel 2 für Beispiel 15; Zusatzlösung aus Beispiel 3 für Beispiel 16 und Zusatzlösung aus Beispiel 4 für Beispiel 17) gemischt. Die Lösungen wurden nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

Güsse

[0083] Je 100 g/m^2 dieser Giesslösungen wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m^2 des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 12 g positiv geladenes SiO_2 und 2,8 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 18 (Vergleich)

Herstellung einer wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2

[0084] 40 Aerosil 200 wurden bei einer Temperatur von 20° C unter Rühren in 141,6 g wässriger Milchsäure (1 %) unter Rühren mit Ultraschall dispergiert. Danach wurden 6,57 g Aluminiumchlorhydrat der Formel $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2.5\ H_2O$ zugegeben und es wurde 3 Stunden bei einer Temperatur von 20° C gerührt. Anschliessend wurden 8,8 g Kaliumhydroxidlösung (10 %) unter guter Rührung zugesetzt und 30 Minuten später das Endgewicht auf 200 g eingestellt. Die Lösung enthält 20 Gewichtsprozent an positiv geladenem SiO_2.

Herstellung von mit Lanthan dotiertem Aluminiumoxid/hydroxid (2.2 Molprozent bezogen auf Al_2O_3)

[0085] 50 g des Aluminiumoxid/hydroxids Disperal® wurden unter guter mechanischer Rührung bei 20° C in 948 g bidestilliertem Wasser während 15 Minuten dispergiert. Danach wurde die Temperatur auf 90° C erhöht und anschliessend wurde 15 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt. Dann wurden 2,04 g $LaCl_3$ (erhältlich bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) als Festsubstanz zugegeben und es wurde während 120 Minuten weitergerührt. Der Festkörper wurde abfiltriert, dreimal mit bidestilliertem Wasser gewaschen und bei 110° C getrocknet.

Herstellung der Giesslösung für die untere Schicht

[0086] 19,76 g des wie oben beschrieben hergestellten getrockneten Festkörpers wurden unter Rühren bei einer Temperatur von 40° C zu einem Gemisch aus 52,38 g deionisiertem Wasser und 0,38 g wässriger Milchsäure (90 %) zugegeben. Anschliessend wurden 17,8 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) zugegeben, die Lösung mit Ultraschall behandelt und das Gesamtgewicht mit deionisiertem Wasser auf 100 g eingestellt.

Herstellung der Giesslösung für die obere Schicht

[0087] Zu 40 g dieser wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2 wurden 18,4 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) zugegeben. Die Lösung wurde mit deionisiertem Wasser auf ein Endgewicht auf 100 g eingestellt.

Guss

[0088] 263,2 g/m^2 der Giesslösung für die untere Schicht wurden bei 40° C auf einen durchsichtigen Polyesterträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet.
[0089] Auf diesen mit der unteren Schicht begossenen Polyesterträger wurden bei 40° C 24,0 g/m^2 der Giesslösung für die obere Schicht aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet.
[0090] 1 m^2 des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 50 g mit Lanthan dotiertes Aluminiumoxid/hydroxid (2.2 Molprozent bezogen auf Al_2O_3), 1,92 g positiv geladenes SiO_2 und 5,13 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 19

Herstellung der Giesslösung für die obere Schicht

[0091] Zu 40 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem SiO_2 aus Beispiel 18 wurden bei einer Temperatur von 40° C unter guter Rührung 1,15 g 1,3-Cyclohexandion zugegeben. Danach wurden 18,4 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) zugegeben. Die Lösung wurde mit deionisiertem Wasser auf ein Endgewicht auf 100 g eingestellt.

Giesslösung für die untere Schicht und Guss

[0092] Die Giesslösung für die untere Schicht und der Guss wurden wie in Beispiel 18 beschrieben hergestellt.
[0093] Das folgende Verfahren wurde zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Aussenluft der hier beschriebenen Aufzeichnungsmaterialien verwendet:
[0094] Auf die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahldrucker EPSON STYLUS™ COLOR 750 im Transparent-Modus (720 dpi) mit Originaltinten Farbfelder mit dem Dreifarbenschwarz gedruckt.
[0095] Die bedruckten Muster wurden bei durchschnittlichem Tageslicht von 1000 - 2000 Lux offen auf einem Tisch mit moderater Zirkulation von Aussenluft während 2 Wochen liegen gelassen.
[0096] Der Dichteverlust wurde mit einem X-Rite® - Densitometer gemessen. Er wird als prozentualer Dichteverlust des Dreifarbenschwarz mit 50 % Dichte im Rotkanal ausgehend von der ursprünglichen Dichte angegeben.

Ergebnisse

[0097] Die unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterialien, die das poröse anorganische Aluminiumoxid/hydroxid Disperal® enthalten, sind in Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2

Beispiel	Vergilbung	Farbdichteverlust in %
1	nein	36
2	nein	6
3	nein	22
4	nein	12
5	nein	8
6	nein	9
7	nein	5
8	nein	6
9	schwach	6
10	nein	8
11	nein	8
12	nein	6
13	nein	28

[0098] Den Ergebnissen aus Tabelle 2 kann sofort entnommen werden, dass Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die das poröse anorganische Aluminiumoxid/hydroxid Disperal® und die erfindungsgemässen Zusätze enthalten (Beispiele 2 - 12), viel geringere Dichteverluste im Rotkanal (starke Zerstörung des Cyanfarbstoffs verbunden mit einer Farbänderung der schwarzen Farbfelder von schwarz nach braun-orange) zeigen als ein entsprechendes Aufzeichnungsmaterial, das keinen solchen Zusatz (Beispiel 1) oder einen schon bekannten Zusatz (Beispiel 13) enthält. Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien zeigen keine oder höchstens eine schwache Vergilbung.

[0099] Die unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterialien, die positiv geladenes SiO_2 enthalten, sind in Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3

Beispiel	Vergilbung	Farbdichteverlust in %
14	nein	21
15	nein	12
16	nein	16
17	nein	17

[0100] Den Ergebnissen aus Tabelle 3 kann sofort entnommen werden, dass Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die positiv geladenes SiO_2 und die erfindungsgemässen Zusätze enthalten (Beispiele 15 - 17), geringere Dichteverluste im Rotkanal (starke Zerstörung des Cyanfarbstoffs verbunden mit einer Farbänderung der schwarzen Farbfelder von schwarz nach braun-orange) zeigen als ein entsprechendes Aufzeichnungsmaterial, das keinen solchen Zusatz (Beispiel 14) enthält. Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien zeigen keine schwache Vergilbung.

[0101] Die unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterialien, die mit Lanthan dotiertes Aluminiumoxid/hydroxid sowie positiv geladenes SiO_2 enthalten, sind in Tabelle 4 zusammengestellt:

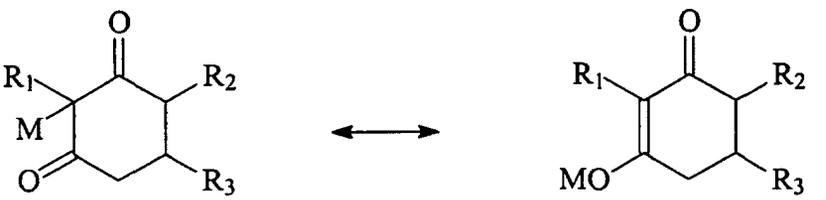
Tabelle 4

Beispiel	Vergilbung	Farbdichteverlust in %
18	nein	48
19	nein	11

[0102] Den Ergebnissen aus Tabelle 4 kann sofort entnommen werden, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das mit Lanthan dotiertes Aluminiumoxid/hydroxid sowie positiv geladenes SiO_2 und den erfindungsgemässen Zusatz von 1,3-Cyclohexandion enthält (Beispiel 19), viel geringere Dichteverluste im Rotkanal zeigt als ein entsprechendes Aufzeichnungsmaterial, das keinen solchen Zusatz (Beispiel 18) enthält. Das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial zeigte keine Vergilbung.

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das auf einem Träger mindestens eine Tintenaufnahmeschicht bestehend aus Bindemitteln und einem porösen anorganischen Oxid enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial tautomere Verbindungen der Formeln Ia (Diketonform) und Ib (Enolform)



Ia Ib

enthält,
worin in der Formel Ib (Enolform)

M für ein Wasserstoffkation, ein Metallkation oder ein Ammoniumkation steht, das gegebenenfalls einen oder mehrere Alkylreste oder substituierte Alkylreste mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen aufweist;

R_1 für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen steht, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus CN, COOH, OH und $COOR_4$ ausgewählt werden, worin R_4 für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht

und

R_2, R_3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 C-Atomen stehen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus CN, COOH, OH und $COOR_5$ ausgewählt werden, worin R_5 für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht.

2. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass**

M für ein Wasserstoff-, ein Li-, Na-, K-, Ammonium- oder Triethanolamin-Kation steht;

R_1 für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen oder für einen mit $COOR_4$ substituierten Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen steht, worin R_4 für einen Alkylrest mit 1 oder 2 C-Atomen steht

und

R_2, R_3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 2 C-Atomen oder einen mit $COOR_5$ substituierten Alkylrest mit 2 bis 4 C-Atomen stehen, worin R_5 für einen Alkylrest mit 1 oder 2 C-Atomen steht.

3. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass**

M für ein Wasserstoffkation steht;
R_1 für Wasserstoff oder einen Methylrest steht
und
R_2, R_3 für Wasserstoff stehen.

4. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich noch Reduktionsmittel, phenolische Verbindungen, organische Thioverbindungen oder anorganische Thiocyanate enthält.

5. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** es zusätzlich noch einen Reduktionskatalysator enthält.

6. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das poröse anorganische Oxid kolloidales Aluminiumoxid, kolloidales Aluminiumoxid/hydroxid ist oder positiv geladenes Siliziumdioxid ist.

7. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das poröse anorganische Oxid kolloidales γ-Al_2O_3 oder Pseudo-Böhmit ist.

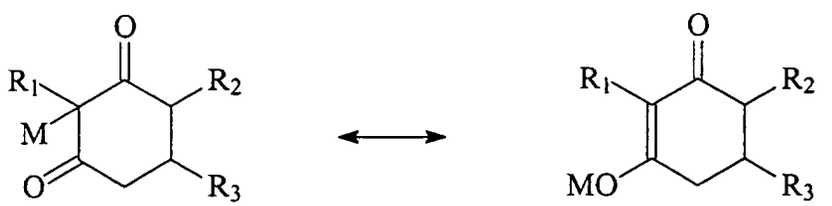
8. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das poröse anorganische Oxid mit Salzen der seltenen Erden umgesetztes AlOOH oder Pseudo-Böhmit ist, das ein oder mehrere Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente in einer Menge zwischen 0.4 und 2.5 Molprozent bezogen auf Al_2O_3 enthält.

9. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Bindemittel Gelatine, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon oder deren Mischungen verwendet werden.

10. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Träger beschichtetes oder unbeschichtetes Papier, durchsichtiger oder opaker Polyester oder textile Fasermaterialien verwendet werden.

Claims

1. Recording sheet for ink jet printing, having coated onto a support at least one ink receiving layer comprising binders and an inorganic porous oxide, **characterized in that** said recording sheet contains tautomeric compound of formulas Ia (diketo form) and Ib (enol form)



Ia Ib

wherein in formula Ib (enol form)

M represents a hydrogen cation, a metal cation or an ammonium cation optionally substituted by one or more alkyl or substituted alkyl groups each having from 1 to 18 C atoms;

R_1 represents hydrogen, alkyl with 1 to 12 C atoms or substituted alkyl with 2 to 6 C atoms, wherein the substituents are selected from the group consisting of CN, COOH, OH and $COOR_4$, where R_4 represents

alkyl with 1 to 12 C atoms

and

R_2, R_3 independently represent hydrogen, alkyl with 1 to 6 C atoms or substituted alkyl with 2 to 6 C atoms, wherein the substituents are selected from the group consisting of CN, COOH, OH and $COOR_5$, where R_5 represents alkyl with 1 to 12 C atoms.

2. Recording sheet according to claim 1, **characterized in that**

M represents a hydrogen cation, a Li cation, a Na cation, a K cation, an ammonium or a triethanolamine cation;

R_1 represents hydrogen, alkyl with 1 to 3 C atoms or alkyl substituted by $COOR_4$ with 2 to 4 C atoms, where R_4 represents alkyl with 1 or 2 C atoms;
and

R_2, R_3 independently represent hydrogen, alkyl with 1 or 2 C atoms or alkyl with 2 to 4 C atoms substituted by $COOR_5$, where R_5 represents alkyl with 1 o 2 C atoms.

3. Recording sheet according to claim 1, **characterized in that**

M represents a hydrogen cation;

R_1 represents hydrogen or methyl
and

R_2, R_3 represent hydrogen.

4. Recording sheet according to claims 1 to 3, **characterized in that** said recording sheet contains in addition reducing agents, phenolic compounds, organic thio compounds or inorganic thiocyanates.

5. Recording sheet according to claim 4, **characterized in that** it contains in addition a reduction catalyst.

6. Recording sheet according to claims 1 to 5, **characterized in that** the porous inorganic oxide is colloidal aluminium oxide, colloidal aluminium oxide/hydroxide or positively charged silicium dioxide.

7. Recording sheet according to claims 1 to 5, **characterized in that** the porous inorganic oxide is colloidal γ-Al_2O_3 or pseudo-boehmite.

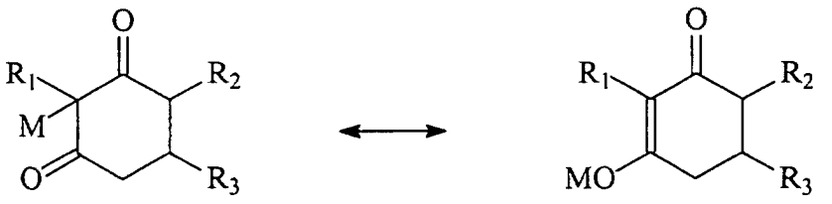
8. Recording sheet according to claims 1 to 5, **characterized in that** the porous inorganic oxide is AlOOH or pseudo-boehmite comprising one or more of the elements of the rare earth metal series of the periodic system of the elements with atomic numbers 57 to 71 in an amount of from 0.4 to 2.5 mole percent relative to Al_2O_3.

9. Recording sheet according to claims 1 to 8, **characterized in that** the binder is selected from gelatin, polyvinyl alcohol and polyvinyl pyrrolidone or mixtures thereof.

10. Recording sheet according to claims 1 to 9, **characterized in that** the support is selected from coated or uncoated paper, transparent or opaque polyester or fibrous textile materials.

Revendications

1. Feuille d'enregistrement destinée à l'impression par jet d'encre, comprenant, sur un support, au moins une couche réceptrice d'encre composée de liants et d'un oxyde minéral poreux, **caractérisée en ce que** la feuille d'enregistrement contient des composés tautomères de formules la (forme dicétone) et Ib (forme énol)



Ia Ib

où

M représente un cation d'hydrogène, un cation métallique ou un cation ammonium optionnellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle ou alkyle substitué ayant chacun de 1 à 18 atomes de carbone;

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un radical alkyle substitué ayant de 2 à 6 atomes de carbone, dans lequel les substituants sont choisis parmi le groupe constitué du radical CN, du radical COOH, du radical OH et du radical $COOR_4$, où R_4 représente un radical alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone

et

R_2, R_3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone ou un radical alkyle substitué ayant de 2 à 6 atomes de carbone dans lequel les substituants sont choisis parmi le groupe constitué du radical CN, du radical COOH, du radical OH et du radical $COOR_5$, où R_5 représente un radical alkyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone.

2. Feuille d'enregistrement selon la revendication 1, **caractérisée en ce que**

M représente un cation d'hydrogène, un cation de Li, un cation de Na, un cation de K, un cation ammonium ou un cation triéthanol-ammonium;

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1 à 3 atomes de carbone ou un radical alkyle substitué par un radical $COOR_4$ ayant de 2 à 4 atomes de carbone, où R_4 représente un radical alkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone;

et

R_2, R_3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone ou un radical alkyle substitué par un radical $COOR_5$ ayant de 2 à 4 atomes de carbone, où R_5 représente un radical alkyle ayant 1 ou 2 atomes de carbone.

3. Feuille d'enregistrement selon la revendication 1, **caractérisée en ce que**

M représente un cation d'hydrogène;

R_1 représente un atome d'hydrogène ou un radical méthyle;

et

R_2, R_3 représentent des atomes d'hydrogène.

4. Feuille d'enregistrement selon les revendications 1 à 3, **caractérisée en ce que** la feuille d'enregistrement contient en supplément des agents réducteurs, des composés phénoliques, des composés organiques thio ou des thiocyanates minéraux.

5. Feuille d'enregistrement selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** la feuille d'enregistrement contient en supplément un catalyseur de réduction.

6. Feuille d'enregistrement selon les revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** l'oxyde minéral poreux est l'oxyde d'aluminium colloïdal, l'oxyde/hydroxyde d'aluminium colloïdal ou le dioxyde de silicium chargé positivement.

7. Feuille d'enregistrement selon les revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** l'oxyde minéral poreux est le γ-Al_2O_3 colloïdal ou la pseudo-bohémite..

8. Feuille d'enregistrement selon les revendications 1 à 5, **caractérisée en ce que** l'oxyde minéral poreux est l'AlOOH ou la pseudo-bohémite modifiée avec des sels des métaux de terres rares qui contiennent les éléments ayant les numéros atomiques 57 à 71 de la classification périodique des éléments dans une quantité de 0.4 à 2.5 pour-cent molaires par rapport à l'Al_2O_3.

9. Feuille d'enregistrement selon les revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** le liant est de la gélatine, de l'alcool polyvinylique ou de la polyvinylpyrrolidone ou des mélanges de ces composés.

10. Feuille d'enregistrement selon les revendications 1 à 9, **caractérisée en ce que** le support est du papier enduit ou normal, du polyester transparent ou opaque ou des matériaux composés de fibres textiles.