

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 231 071 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

14.08.2002 Patentblatt 2002/33

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

(21) Anmeldenummer: **01810139.4**

(22) Anmeldetag: **12.02.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

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

(72) Erfinder: **Steiger, Rolf, Dr.
1724 Praroman (CH)**

(54) **Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck welches Kupfersalze enthält**

(57) Es wird ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck beschrieben, das auf einem Träger mindestens eine Tintenaufnahmeschicht bestehend aus Bindemitteln und mindestens einem nanoporösen anorganischen Oxid oder Oxid/hydroxid enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufzeichnungsmaterial Kupfer-

salze, insbesondere Salze des einwertigen Kupfers enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Aufzeichnungsmaterial Kupfer(I)-Chlorid und gegebenenfalls substituiertes Cyclohexandion.

EP 1 231 071 A1

Beschreibung**Technisches Gebiet**

- 5 **[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Stabilisatoren für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthalten.

Stand der Technik

- 10 **[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 Aufnahmемaterial 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.
- 15 **[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 nanoporöse anorganische Oxide enthalten.
- 20 **[0006]** Solche heute erhältlichen Aufzeichnungsmaterialien erfüllen nicht alle an sie gestellten Anforderungen. Insbesondere müssen die Lichtbeständigkeit und 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.
- 30 **[0007]** In der Patentanmeldung EP 0'373'573 werden Polyhydroxybenzolderivate als Stabilisatoren für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck vorgeschlagen.
- [0008]** In der Patentanmeldung EP 0'534'634 wird das Aufbringen von Salzlösungen, die ein mindestens zweiwertiges Metallkation enthalten, auf Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit gedruckter Bilder beschrieben. Als Kupfersalze werden CuCl_2 , CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ namentlich erwähnt.
- 35 **[0009]** In der Patentanmeldung JP 1-534'634 wird der Zusatz von organischen Sulfonaten oder organischen Sulfaten zusammen mit Kupfer- oder Nickelsalzen von Monocarbonsäuren zu Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit gedruckter Bilder beschrieben. Als Kupfersalze werden Kupferformiat und Kupferacetat namentlich erwähnt.
- 40 **[0010]** Zur Verbesserung der Stabilität von Aufzeichnungsmaterialien, die nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthalten, werden in der Patentanmeldung GB 2'088'777 Derivate von Phenolen und Bisphenolen vorgeschlagen.
- [0011]** In der Patentanmeldung EP 0'685'345 wird zur Verbesserung der Stabilität eines Aufzeichnungsmaterials, das nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthält, der Zusatz von Dithiocarbamaten, Thiuramen, Thio-
- 45 cyanaten oder sterisch gehinderten Aminen vorgeschlagen.
- [0012]** In der Patentanmeldung WO 00/37'574 wird der Zusatz von zweiwertigen Kupfer-, Nickel-, Kobalt- oder Mangansalzen von Carbonsäuren mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen zu Tinten und auch zu Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit gedruckter Bilder beschrieben. In den Beispielen von Tabelle 4 wurde Kupfergluconat Beschichtungsmassen zugesetzt, die Pseudo-Böhmit-Teilchen mit einer Grösse von weniger als 500 nm und ein Styrol-Acryl-Copolymer enthalten. Die Beschichtungsmassen wurden anschliessend auf durchsichtige Polyethylenterephthalatfolien gegossen. Ergebnisse bezüglich der Beständigkeit von auf solchen Aufzeichnungsmaterialien hergestellten Bildern werden nicht angegeben.
- 50 **[0013]** Alle diese vorgeschlagenen Zusätze verbessern die Stabilität von Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die meistens nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthalten, wohl bezüglich Wasserfestigkeit und Lichtbeständigkeit, im Kontakt mit verunreinigter Aussenluft aber nicht oder in ungenügendem Ausmass.
- 55 **[0014]** In der Europäischen Patentanmeldung 00810941.5 wird der Zusatz von unsubstituiertem oder substituiertem 1,3-Cyclohexandion zu Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die poröse anorganische Oxide oder Oxid/

hydroxide enthalten, zur Verbesserung der Beständigkeit gedruckter Bilder im Kontakt mit verunreinigter Aussenluft beschrieben.

[0015] Die dort vorgeschlagenen Zusätze verbessern die Stabilität von Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahl Druck, die nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthalten, im Kontakt mit verunreinigter Aussenluft aber nicht in genügendem Ausmass.

[0016] Stabilisierende Zusätze für solche Aufzeichnungsmaterialien, die nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide 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 im Aufzeichnungsmaterial über längere Zeit ihre Qualität beibehalten und auch bei längerer Lagerung des Aufzeichnungsmaterials oder der darauf hergestellten Bilder nicht unwirksam werden oder vergilben. Weiter müssen sie ungiftig und unschädlich sein.

[0017] Es besteht daher die Notwendigkeit, in Aufzeichnungsmaterialien, die nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide 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

[0018] Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserter Lagerbeständigkeit im Kontakt mit Aussenluft, die nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide 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.

[0019] Es wurde nun gefunden, dass der Zusatz von Kupfersalzen nicht nur die Lichtbeständigkeit, sondern überraschenderweise auch die Lagerbeständigkeit von Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahl Druck, die nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthalten, beim Kontakt mit verunreinigter Aussenluft wesentlich verbessert. 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.

[0020] Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahl Druck enthalten in den aufgetragenen Schichten neben dem nanoporösen anorganischen Oxid oder Oxid/hydroxid und den Kupfersalzen eines oder mehrere Bindemittel. Die Kupfersalze können in die Tintenaufnahmeschicht, die das nanoporöse anorganische Oxid oder Oxid/hydroxid enthält, eingebracht werden, oder in eine andere Schicht des Aufzeichnungsmaterials.

[0021] Besonders wirksam sind die Salze des einwertigen Kupfers, insbesondere CuCl.

[0022] Es ist von Vorteil, neben den Salzen des ein- oder zweiwertigen Kupfers zusätzlich noch unsubstituiertes oder substituiertes 1,3-Cyclohexandion in das Aufzeichnungsmaterial einzubringen.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

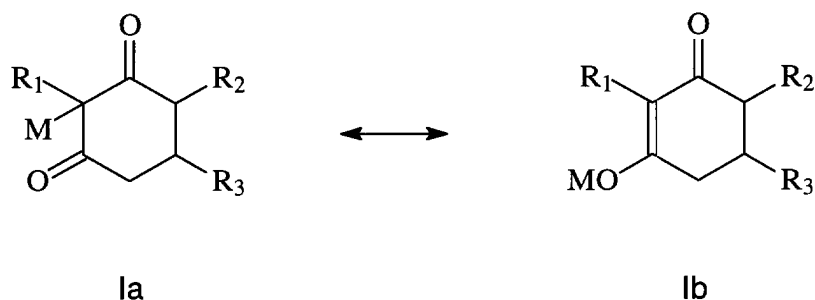
[0023] Die Erfindung beschreibt ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl Druck, das auf einem Träger eine oder mehrere Schichten aufweist, die, neben mindestens einem nanoporösen anorganischen Oxid oder Oxid/hydroxid und Bindemitteln in einer Tintenaufnahmeschicht, Kupfersalze enthalten. Das nanoporöse anorganische Oxid oder Oxid/hydroxid und die Kupfersalze können in der gleichen oder in verschiedenen Schichten enthalten sein.

[0024] Beispiele geeigneter Kupfer(II)-Salze sind Kupfer(II)-Chlorid, Kupfer(II)-Sulfat, Kupfer(II)-Nitrat und Kupfer(II)-Perchlorat.

[0025] Besonders wirksam sind aber die Salze des einwertigen Kupfers wie Kupfer(I)-Chlorid, Kupfer(I)-Bromid und Kupfer(I)-Sulfit-Monohydrat.

[0026] Ein solches Aufzeichnungsmaterial enthält eine oder mehrere der oben erwähnten Verbindungen. Ihre Menge beträgt 1 mg bis 1'000 mg/m², vorzugsweise 10 mg bis 200 mg/m² dieser Verbindungen.

[0027] Es ist besonders bevorzugt, wenn zusätzlich zu den Kupfersalzen noch Verbindungen der Formeln 1a (Diketonform) und 1b (Enolform), wie in der Europäischen Patentanmeldung 00810941.5 beschrieben worden ist, zu Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahl Druck, die ein nanoporöses anorganisches Oxid oder Oxid/hydroxid enthalten, zugesetzt werden,



worin in der Formel Ib (Enolatform)

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;

R₁ 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 COOR₄ ausgewählt werden, worin R₄ für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht;

und

R₂, R₃ 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 COOR₅ ausgewählt werden, worin R₅ für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht.

[0028] Vorzugsweise werden 50 mg bis 600 mg/m² dieser Verbindungen zum Aufzeichnungsmaterial zugesetzt.

[0029] Als nanoporöses anorganisches Oxid oder Oxid/hydroxid können kolloidales Siliziumdioxid, kolloidales Aluminiumoxid oder kolloidales Aluminiumoxid/hydroxid verwendet werden. Bevorzugt sind kolloidales Aluminiumoxid, kolloidales Aluminiumoxid/hydroxid oder positiv geladenes Siliziumdioxid. Besonders bevorzugt als kolloidales Aluminiumoxid ist Y-Al₂O₃ und als kolloidales AlOOH mit Salzen der seltenen Erden umgesetztes AlOOH, wie es in der Patentanmeldung EP 0'875'394 beschrieben worden ist. Dieses nanoporöse 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 Al₂O₃. Besonders bevorzugt als nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid ist Pseudo-Böhmmit, ein Agglomerat von Aluminiumoxid/hydroxid der Formel Al₂O₃ · n H₂O (n= 1 bis 1.5), oder mit Salzen der seltenen Erden umgesetzter Pseudo-Böhmmit, wie ebenfalls in der Patentanmeldung EP 0'875'394 beschrieben worden ist. Dieser nanoporöse Pseudo-Böhmmit 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 Al₂O₃.

[0030] Bei Tintenaufnahmeschichten für den Tintenstrahldruck hat sich herausgestellt, dass nur der Zusatz von nanoporösen Substanzen, deren mittels der BET-Isotherme bestimmtes Porenvolumen ≥ 20 ml / 100 g ist, die Aufnahmegeschwindigkeit und die Aufnahmekapazität wässriger Tinten wesentlich erhöht. Nur solche anorganischen Oxide oder Oxid/hydroxide sollen als "nanoporös" betrachtet werden.

[0031] Das Aufzeichnungsmaterial kann neben den nanoporösen anorganischen Oxiden oder Oxid/hydroxiden zusätzlich noch andere, nach der obigen Definition nicht nanoporöse, anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthalten. Das Aufzeichnungsmaterial kann gleichzeitig auch mehrere, verschiedene nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide in der gleichen oder in verschiedenen Schichten enthalten. Eine besonders günstige Kombination ist mit Salzen der seltenen Erden umgesetztes AlOOH in einer unteren Schicht und positiv geladenes Siliziumdioxid in einer oberen Schicht.

[0032] Die Bindemittel sind im allgemeinen wasserlösliche Polymere. 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 Kaliumalginate, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, α-, β- oder γ-Cyclodextrin usw. Wenn eines der wasserlöslichen Polymere Gelatine ist, so 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.

Ein bevorzugtes natürliches Bindemittel ist Gelatine.

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 Monomere mit Ethylenoxid; Polyurethane; Polyacrylamide; wasserlösliche Nylonpolymere; Polyester; Polyvinylactame; Acrylamidpolymere; substituierter 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. Bevorzugte synthetische Bindemittel sind Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon oder ihre Mischungen.

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

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

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.

Die Vernetzer und Härter werden auf Grund der zu vernetzenden wasserlöslichen 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 beispielsweise 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 Siliziumdioxid. Auch inerte organische Partikel 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.

Die Aufzeichnungsmaterialien können ausser den erfindungsgemässen Kupfersalzen weitere lösliche Metallsalze enthalten, beispielsweise Erdalkalisalze oder Salze der seltenen Erden.

In den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien ist mindestens eine Tintenaufnahmeschicht nebst allfälligen Hilfsschichten auf einen Träger aufgebracht.

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 Celluloseestern wie Cellulosetriacetat, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, oder Celluloseacetat/butytrat, Polyester wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylenaphthalat, Polyamide, Polycarbonate, Polyimide, Polyolefine, Polyvinylacetale, Polyether, Polyvinylchlorid und Polyvinylsulfone. Bevorzugt werden Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat oder Polyethylenaphthalat 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.

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 Hochglanzpa-

piere können ebenfalls verwendet werden, wie auch Metallfolien beispielsweise aus Aluminium.

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

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

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

Es ist auch möglich, die Kupfersalze in einem getrennten Vorgang auf das Aufzeichnungsmaterial, das nanoporöse anorganische Oxide enthält, aufzubringen.

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.

Zur Verbesserung der Lichtecktheit können UV-Absorber, wie 2-Hydroxybenzotriazole, 2-Hydroxy-benzophenone, Triazin-Derivate oder Zimtsäure-Derivate. 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.

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.

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-Einschlussverbindungen oder als Latex, der die Verbindung enthält, in die Giesslösung einzubringen.

Normalerweise hat das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial eine Trockenschichtdicke von 0.5 bis 100 µm, insbesondere aber von 5 bis 50 µm.

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.

Es ist auch möglich, die Kupfersalze durch Eintauchen eines Aufzeichnungsmaterials in eine Lösung des Kupfersalzes in das Aufzeichnungsmaterial einzubringen oder es aufzusprühen, beispielsweise mit Hilfe eines Tintenstrahldruckers.

[0033] 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-Methylpyrrolidon, Cyclohexylpyrrolidon, Carbonsäuren und deren Ester, Ether, Alkohole, organische Sulfoxide, Sulfolan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Cellosolve, Polyurethane, Acrylate usw.

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 verwendeten 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.

Zusätzlich können die Tinten weitere Zusätze enthalten wie oberflächenaktive Substanzen, optische Aufheller, UV-Ab-

sorber, Lichtstabilisatoren, Konservierungsmittel, Fällmittel wie mehrfach geladene Metallverbindungen und polymere Verbindungen.

Die vorhin erwähnten Kupfersalze können auch in die Tinten eingebracht werden.

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

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

Beispiele

Vergleichsbeispiel C - 1

Herstellung der Giesslösung

[0034] 85.5 g Disperal® (Aluminiumoxid/hydroxid, erhältlich bei CONDEA GmbH, Hamburg, Deutschland) wurden bei einer Temperatur von 40° C in 220 g wässriger Milchsäurelösung (0.7 %) dispergiert und danach wurden 76.95 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %, Hydrolysegrad 98 - 99 %, Molekulargewicht 85'000 bis 146'000, erhältlich bei ALDRICH Chemie, Buchs, Schweiz) zugegeben. Das Endgewicht der Giesslösung wurde mit deionisiertem Wasser auf 449.7 g eingestellt und die Lösung 3 Minuten mit Ultraschall behandelt.

Guss

[0035] 149.9 g/m² dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m² des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 22.2 g nanoporöses anorganisches Oxid, berechnet als Al₂O₃, und 2.56 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 1

Herstellung der Giesslösung

[0036] Zur Giesslösung aus Vergleichsbeispiel C - 1 wurden bei einer Temperatur von 40° C 0.3 g CuCl (erhältlich bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) als Festsubstanz zugegeben.

Guss

[0037] 150 g/m² dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m² des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 22.2 g nanoporöses anorganisches Oxid, berechnet als Al₂O₃, 2.56 g Polyvinylalkohol und 100 mg CuCl.

Vergleichsbeispiel C - 2

Herstellung von mit Lanthan dotiertem Aluminiumoxid/hydroxid (2.2 Molprozent bezogen auf Al₂O₃)

[0038] 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 LaCl₃ (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

[0039] In der Giesslösung aus Vergleichsbeispiel C - 1 wurde an Stelle von Disperal® die gleiche Menge von mit Lanthan dotiertem Aluminiumoxid/hydroxid verwendet.

Guss

[0040] 149.9 g/m² dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht

EP 1 231 071 A1

bracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m² des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 22.2 g nanoporöses anorganisches Oxid, berechnet als Al₂O₃, und 2.56 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 2

Herstellung der Giesslösung

[0041] Zur Giesslösung aus Vergleichsbeispiel C - 2 wurden bei einer Temperatur von 40° C 0.3 g CuCl als Festsubstanz zugegeben.

Guss

[0042] 150 g/m² dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m² des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 22.2 g nanoporöses anorganisches Oxid, berechnet als Al₂O₃, 2.56 g Polyvinylalkohol und 100 mg CuCl.

Beispiel 3

Herstellung der Giesslösung

[0043] Die Giesslösung aus Vergleichsbeispiel C - 2 wurde auf ein Endgewicht von 447 g eingestellt und anschliessend wurden bei einer Temperatur von 40° C 3 g einer Lösung (10 %) von CuSO₄ (erhältlich bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) zugegeben.

Guss

[0044] 150 g/m² dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m² des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 22.2 g nanoporöses anorganisches Oxid, berechnet als Al₂O₃, 2.56 g Polyvinylalkohol und 100 mg CuSO₄.

Vergleichsbeispiele C - 3a bis C - 3e

Herstellung der Giesslösung

[0045] Zu den Giesslösungen aus Beispiel 3 wurden bei einer Temperatur von 40° C an Stelle der Lösung von Kupfer (II)-Sulfat je 3 g der in Tabelle 1 aufgeführten Metallsalzlösungen (10 %) zugegeben:

Tabelle 1

Vergleichsbeispiel	Substanz
C - 3a	ZnCl ₂
C - 3b	FeCl ₃
C - 3c	FeSO ₄
C - 3d	Ni(NO ₃) ₂
C - 3e	Zr(SO ₄) ₂

ZnCl₂, FeCl₃, FeSO₄ und Ni(NO₃)₂ sind bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz, erhältlich. Zr(SO₄)₂ ist bei ALDRICH Chemie, Buchs, Schweiz, erhältlich.

Güsse

[0046] Je 150 g/m² dieser Giesslösungen wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m² des begossenen

Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen je 22.2 g nanoporöses anorganisches Oxid, berechnet als Al_2O_3 , 2.56 g Polyvinylalkohol und 100 mg des entsprechenden Metallsalzes.

Beispiel 4

Herstellung der Giesslösung

[0047] Zur Giesslösung aus Vergleichsbeispiel C - 2 wurden bei einer Temperatur von 40° C 0.3 g CuCl (erhältlich bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) und 600 mg Cyclohexandion (erhältlich bei Acros Organics, Geel, Belgien), beides als Festsubstanzen, zugegeben.

Guss

[0048] 150.2 g/m² dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m² des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 22.2 g nanoporöses anorganisches Oxid, berechnet als Al_2O_3 , 2.56 g Polyvinylalkohol, 100 mg CuCl und 200 mg Cyclohexandion.

Vergleichsbeispiel C - 5

Herstellung einer wässrigen Dispersion von positiv geladenem Siliziumdioxid

[0049] 60 g Aerosil 200 (erhältlich bei DEGUSSA AG, Frankfurt/Main, Deutschland) wurden bei einer Temperatur von 25° C unter Rühren in 216 g wässriger Essigsäure (2.87 %) unter Rühren mit Ultraschall dispergiert. Danach wurden 9.86 g einer wässrigen Aluminiumchlorhydratlösung (47.7 %, aus Aluminiumchlorhydrat der Formel $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2.5 \text{ H}_2\text{O}$ hergestellt, das als Locron bei Clariant AG, Muttenz, Schweiz, erhältlich ist) zugegeben und es wurde 3 Stunden gerührt. Anschliessend wurde das Endgewicht auf 300 g eingestellt.

Herstellung der Giesslösung

[0050] 60 g dieser wässrigen Dispersion von positiv geladenem Siliziumdioxid wurden bei einer Temperatur von 40° C unter Rühren mit 4.6 g Wasser verdünnt und mit 30.4 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (10 %) vermischt. Die Lösung wurde nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

Guss

[0051] 100 g/m² dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m² des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 12 g positiv geladenes Siliziumdioxid und 2.28 g Polyvinylalkohol.

Beispiel 5

Herstellung der Giesslösung

[0052] Zu 100 g der Giesslösung aus Vergleichsbeispiel C - 5 wurden bei einer Temperatur von 40° C unter Rühren 50 mg CuCl als Festsubstanz zugegeben.

Guss

[0053] 100.05 g/m² dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m² des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 12 g positiv geladenes Siliziumdioxid, 2.28 g Polyvinylalkohol und 50 mg CuCl.

Vergleichsbeispiel C - 6

Herstellung einer wässrigen Dispersion von Aluminiumoxid

- 5 **[0054]** 96.6 g Alu C (Gehalt 96.6 % an Al_2O_3 , erhältlich bei DEGUSSA AG, Frankfurt/-Main, Deutschland) wurden bei einer Temperatur von 25° C unter Rühren in 507.5 g wässriger Essigsäure (3.45 %) mit Ultraschall dispergiert. Nach 30 Minuten wurde das Gewicht mit deionisiertem Wasser auf 700 g eingestellt.

Herstellung der Giesslösung

- 10 **[0055]** 58 dieser wässrigen Dispersion von Al_2O_3 wurden unter Rühren mit 10.5 g deionisiertem Wasser verdünnt und mit 23.2 g einer Lösung von Polyvinylalkohol (7.5 %) vermischt. Die Lösung wurde nach Einstellung des Endgewichts mit deionisiertem Wasser auf 100 g mit Ultraschall behandelt.

Guss

- 15 **[0056]** 125 g/m² dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m² des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 18.13 g Al_2O_3 und 2.28 g Polyvinylalkohol.

20

Beispiel 6

Herstellung der Giesslösung

- 25 **[0057]** Zu 100 g der Giesslösung aus Vergleichsbeispiel C - 6 wurden bei einer Temperatur von 40° C unter Rühren 80 mg CuCl als Festsubstanz zugegeben.

Guss

- 30 **[0058]** 125 g/m² dieser Giesslösung wurden bei 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei 30° C getrocknet. 1 m² des begossenen Trägers enthält neben den anderen Giesszusätzen 18.13 g Al_2O_3 , 2.28 g Polyvinylalkohol und 100 mg CuCl.

Beispiel 7

35

Untere Schicht

- [0059]** Die untere Schicht ist identisch mit der gegossenen Schicht von Beispiel 2.

Herstellung der Giesslösung für die obere Schicht

- 40 **[0060]** Zu 60 g der wässrigen Dispersion von positiv geladenem Siliziumdioxid aus Beispiel C - 5 wurden bei einer Temperatur von 40° C unter guter Rührung 1.154 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.

45

Obere Schicht

- [0061]** 24 g/m² dieser Giesslösung wurden auf die untere Schicht gegossen.

50

Guss

- [0062]** 1 m² des begossenen Trägers enthält insgesamt 25.08 g nanoporöse anorganische Oxide, 100 mg CuCl und 277 mg Cyclohexandion.

- 55 **[0063]** Die folgenden Verfahren wurde zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Aussenluft und der Lichtbeständigkeit der hier beschriebenen Aufzeichnungsmaterialien verwendet:

1. Aussenluft-Beständigkeit

[0064] Auf die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahldrucker EPSON STYLUS™ COLOR 750 im PQ-Glossy-Film-Modus (720 dpi) mit Originaltinten Graufelder der ungefähren Dichte 1.60 mit dem Dreifarbenschwarz gedruckt.

[0065] 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. Der Dichteverlust durch die Lichteinwirkung allein ist bei dieser Lichtmenge sehr klein.

Der Dichteverlust des Blaugrünfarbstoffs wurde mit einem X-Rite®-Densitometer hinter einem Rotfilter gemessen. Er wird als prozentualer Dichteverlust des Blaugrüns ausgehend von der ursprünglichen Dichte angegeben.

2. Lichtbeständigkeit

[0066] Auf die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahldrucker EPSON STYLUS™ COLOR 750 im PQ-Glossy-Film-Modus (720 dpi) mit Originaltinten Farbfelder der ungefähren Dichte 1.60 in den Farben Dunkles Purpur, Dunkles Blaugrün und Blau sowie Farbfelder der ungefähren Dichte 0.50 in den Farben Helles Purpur und Helles Blaugrün gedruckt.

[0067] Die bedruckten Muster wurden in einem Atlas Ci35A Weather-O-Meter® mit einer 6500 W Xenon-Lampe so lange bestrahlt, bis 40 kJoule/cm² erreicht waren.

[0068] Die Dichten der Farbfelder wurden vor und nach der Bestrahlung mit einem X-Rite®-Densitometer gemessen und der Dichteverlust wird als prozentualer Dichteverlust ausgehend von der ursprünglichen Dichte angegeben.

Ergebnisse

[0069] Die unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für die Aussenluft-Beständigkeit für ein erfindungsgemässes Aufzeichnungsmaterial, das nanoporöses anorganisches Aluminiumoxid/hydroxid Disperal® enthält, sind in Tabelle 2 zusammengestellt:

Tabelle 2

Beispiel	Farbdichteverlust des Blaugrünfarbstoffs in %
1	25
C - 1	41

[0070] Den Ergebnissen in Tabelle 2 kann sofort entnommen werden, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid Disperal® und den erfindungsgemässen Zusatz Kupfer(I)-Chlorid enthält (Beispiel 1), viel geringere Dichteverluste des Blaugrünfarbstoffs zeigt als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das keinen solchen Zusatz enthält (Vergleichsbeispiel C - 1).

[0071] Auch nach 5 Monaten Lagerung unter diesen Bedingungen ist der Dichteverlust des Blaugrünfarbstoffs im Aufzeichnungsmaterial, das den erfindungsgemässen Zusatz Kupfer(I)-Chlorid enthält, immer noch viel geringer als im Aufzeichnungsmaterial, das keinen solchen Zusatz enthält.

[0072] Die unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für die Aussenluft-Beständigkeit für erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterialien, die Lanthan-modifiziertes nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthalten, sind in Tabelle 3 zusammengestellt:

Tabelle 3

Beispiel	Farbdichteverlust des Blaugrünfarbstoffs in %
2	23
3	30
4	8
C-2	40
C - 3a	44
C - 3b	55
C - 3c	54

Tabelle 3 (fortgesetzt)

Beispiel	Farbdichteverlust des Blaugrünfarbstoffs in %
C - 3d	40
C - 3e	41

[0073] Den Ergebnissen in Tabelle 3 kann sofort entnommen werden, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl-
druck, das nanoporöses Lanthan-modifiziertes Aluminiumoxid/hydroxid und als erfindungsgemässen Zusatz Kupfer(I)-Chlorid
enthält (Beispiel 2), viel geringere Dichteverluste des Blaugrünfarbstoffs zeigt als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial,
das keinen solchen Zusatz enthält (Vergleichsbeispiel C - 2). Der Dichteverlust ist besonders gering, wenn das
erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial zusätzlich noch Cyclohexandion enthält (Beispiel 4). Den Ergebnissen in
Tabelle 3 kann weiter entnommen werden, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl-
druck, das nanoporöses Lanthan-modifiziertes Aluminiumoxid/hydroxid und als erfindungsgemässen Zusatz Kupfer
(II)-Sulfat enthält (Beispiel 3), wesentlich geringere Dichteverluste des Blaugrünfarbstoffs zeigt als das entsprechende
Aufzeichnungsmaterial, das andere in der Patentanmeldung EP 0'534'634 erwähnte Salze enthält (Vergleichsbeispiele
C - 3a bis C - 3e).

[0074] Die unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für die Aussenluft-Beständigkeit für ein
erfindungsgemässes Aufzeichnungsmaterial, das positiv geladenes Siliziumdioxid enthält, sind in Tabelle 4 zusammen-
gestellt:

Tabelle 4

Beispiel	Farbdichteverlust des Blaugrünfarbstoffs in %
5	25
C-5	40

[0075] Den Ergebnissen in Tabelle 4 kann sofort entnommen werden, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tinten-
strahl-
druck, das nanoporöses positiv geladenes Siliziumdioxid und als erfindungsgemässen Zusatz Kupfer(I)-Chlo-
rid enthält (Beispiel 5), viel geringere Dichteverluste des Blaugrünfarbstoffs zeigt als das entsprechende Aufzeich-
nungsmaterial, das keinen solchen Zusatz enthält (Vergleichsbeispiel C - 5).

[0076] Die unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für die Aussenluft-Beständigkeit für ein
erfindungsgemässes Aufzeichnungsmaterial, das nanoporöses Al_2O_3 enthält, sind in Tabelle 5 zusammengestellt:

Tabelle 5

Beispiel	Farbdichteverlust des Blaugrünfarbstoffs in %
6	24
C-6	45

[0077] Den Ergebnissen in Tabelle 5 kann sofort entnommen werden, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tinten-
strahl-
druck, das nanoporöses Al_2O_3 und als erfindungsgemässen Zusatz Kupfer(I)-Chlorid enthält (Beispiel 6), viel
geringere Dichteverluste des Blaugrünfarbstoffs zeigt als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das keinen sol-
chen Zusatz enthält (Vergleichsbeispiel C - 6).

[0078] Der unter diesen Versuchsbedingungen erhaltene Dichteverluste für die Aussenluft-Beständigkeit für ein er-
findungsgemässes Doppelschicht-Aufzeichnungsmaterial, das nanoporöses Lanthan-modifiziertes Aluminiumoxid/hy-
droxid und nanoporöses positiv geladenes Siliziumdioxid enthält, ist in Tabelle 6 aufgeführt:

Tabelle 6

Beispiel	Farbdichteverlust des Blaugrünfarbstoffs in %
12	1

[0079] Dem Ergebnis in Tabelle 6 kann sofort entnommen werden, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tinten-
strahl-
druck, das nanoporöses Lanthan-modifiziertes Aluminiumoxid/hydroxid und nanoporöses positiv geladenes Si-
liziumdioxid und als erfindungsgemässen Zusatz Kupfer(I)-Chlorid und zusätzlich noch Cyclohexandion enthält, prak-
tisch keinen Dichteverlust des Blaugrünfarbstoffs mehr zeigt.

Auch nach 8 Wochen Lagerzeit beträgt der Dichteverlust des Blaugrünfarbstoffs bei diesem Aufzeichnungsmaterial nur 4 %. Das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das wohl die gleiche Menge CuCl, aber kein Cyclohexandion enthält, weist einen Dichteverlust des Blaugrünfarbstoffs von 41 % auf. Das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das kein CuCl, aber die gleiche Menge Cyclohexandion enthält, weist einen Dichteverlust des Blaugrünfarbstoffs von 55 % auf. Das entsprechende Aufzeichnungsmaterial ohne CuCl und ohne Cyclohexandion weist einen Dichteverlust des Blaugrünfarbstoffs von 60 % auf.

[0080] Die unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für die Lichtbeständigkeit für ein erfindungsgemässes Aufzeichnungsmaterial, das nanoporöses anorganisches Aluminiumoxid/hydroxid Disperal® enthält, sind in Tabelle 7 zusammengestellt:

Tabelle 7

Beispiel	Prozentualer Dichteverlust					
	Helles Purpur	Dunkles Purpur	Helles Blaugrün	Dunkles Blaugrün	Blau hinter Rotfilter	Blau hinter Grünfilter
1	8	5	14	6	4	8
C - 1	29	24	46	32	31	35

[0081] Den Ergebnissen in Tabelle 7 kann sofort entnommen werden, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid Disperal® und den erfindungsgemässen Zusatz Kupfer(I)-Chlorid enthält (Beispiel 1), viel geringere Dichteverluste in allen Farbfeldern zeigt als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das keinen solchen Zusatz enthält (Vergleichsbeispiel C - 1).

[0082] Die unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für die Lichtbeständigkeit für erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterialien, die Lanthan-modifiziertes nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthalten, sind in Tabelle 8 zusammengestellt:

Tabelle 8

Beispiel	Prozentualer Dichteverlust					
	Helles Purpur	Dunkles Purpur	Helles Blaugrün	Dunkles Blaugrün	Blau hinter Rotfilter	Blau hinter Grünfilter
2	10	7	13	6	5	8
3	17	11	40	33	16	16
4	9	6	20	8	7	9
C - 2	24	22	45	30	30	31
C - 3a	30	25	48	40	30	33
C - 3b	88	90	67	42	38	69
C - 3c	88	89	72	48	41	71
C - 3d	38	32	42	31	26	31
C - 3e	30	25	46	33	33	36

[0083] Den Ergebnissen in Tabelle 8 kann sofort entnommen werden, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das nanoporöses Lanthan-modifiziertes Aluminiumoxid/hydroxid und als erfindungsgemässen Zusatz Kupfer(I)-Chlorid enthält (Beispiele 2 und 4), viel geringere Dichteverluste in allen Farbfeldern zeigt als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das keinen solchen Zusatz enthält (Vergleichsbeispiel C - 2). Die zusätzliche Zugabe von Cyclohexandion beeinflusst die Lichtbeständigkeit nicht (Beispiel 4).

Den Ergebnissen in Tabelle 8 kann weiter entnommen werden, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das nanoporöses Lanthan-modifiziertes Aluminiumoxid/hydroxid und als erfindungsgemässen Zusatz Kupfer(II)-Sulfat enthält (Beispiel 3), geringere Dichteverluste in allen Farbfeldern zeigt als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das andere in der Patentanmeldung EP 0'534'634 erwähnte Salze enthält (Vergleichsbeispiele C - 3a bis C - 3e). Diese anderen Salze beeinflussen die Lichtbeständigkeit sogar negativ.

[0084] Die unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für die Lichtbeständigkeit für ein erfindungsgemässes Aufzeichnungsmaterial, das positiv geladenes Siliziumdioxid enthält, sind in Tabelle 9 zusammenge-

stellt:

Tabelle 9

Beispiel	Prozentualer Dichteverlust					
	Helles Purpur	Dunkles Purpur	Helles Blaugrün	Dunkles Blaugrün	Blau hinter Rotfilter	Blau hinter Grünfilter
5	14	9	16	5	1	6
C - 5	62	49	28	12	17	19

[0085] Den Ergebnissen in Tabelle 9 kann sofort entnommen werden, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das nanoporöses positiv geladenes Siliziumdioxid und als erfindungsgemässen Zusatz Kupfer(I)-Chlorid enthält (Beispiel 5), viel geringere Dichteverluste in allen Farbfeldern zeigt als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das keinen solchen Zusatz enthält (Vergleichsbeispiel C - 5).

[0086] Die unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für die Lichtbeständigkeit für ein erfindungsgemässes Aufzeichnungsmaterial, das nanoporöses Al_2O_3 enthält, sind in Tabelle 10 zusammengestellt:

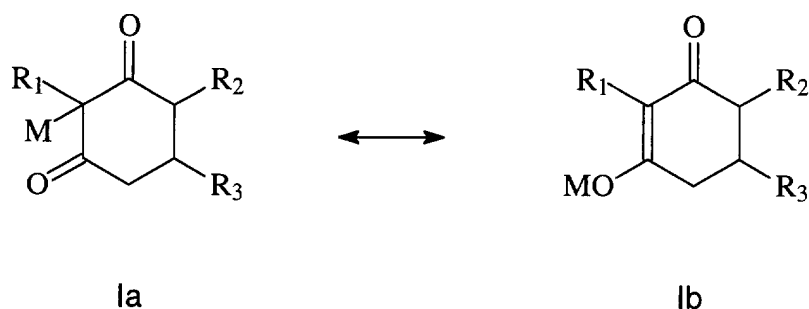
Tabelle 10

Beispiel	Prozentualer Dichteverlust					
	Helles Purpur	Dunkles Purpur	Helles Blaugrün	Dunkles Blaugrün	Blau hinter Rotfilter	Blau hinter Grünfilter
6	24	9	29	9	0	10
C-6	57	24	52	10	10	25

[0087] Den Ergebnissen in Tabelle 10 kann sofort entnommen werden, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das nanoporöses Al_2O_3 und als erfindungsgemässen Zusatz Kupfer(I)-Chlorid enthält (Beispiel 6), viel geringere Dichteverluste in allen Farbfeldern zeigt als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das keinen solchen Zusatz enthält (Vergleichsbeispiel C - 6).

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das auf einem Träger mindestens eine Tintenaufnahmeschicht bestehend aus Bindemitteln und mindestens einem nanoporösen anorganischen Oxid enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial Kupfersalze enthält.
2. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kupfersalze Salze des einwertigen Kupfers sind.
3. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Salz des einwertigen Kupfers Kupfer(I)-Chlorid ist.
4. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge der Kupfersalze zwischen 10 mg/m^2 und 200 mg/m^2 liegt.
5. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial zusätzlich noch tautomere Verbindungen der Formeln Ia (Diketonform) und Ib (Enolform)



enthält,
worin in der Formel 1b (Enolatform)

- 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;
- R₁ 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 COOR₄ ausgewählt werden, worin R₄ für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht;
- und
- R₂, R₃ 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 COOR₅ ausgewählt werden, worin R₅ für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht.

6. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nanoporöse 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 nanoporöse anorganische Oxid kolloidales γ -Al₂O₃ 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 Al₂O₃ 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.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 01 81 0139

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X,D	WO 00 37574 A (AVECIA LIMITED) 29. Juni 2000 (2000-06-29) * Seite 1, Zeile 13 - Zeile 33 * * Seite 7, Zeile 9 - Zeile 39 * * Ansprüche 1-6,9-16; Beispiel 4 *	1,4,6-10	B41M5/00
X	EP 1 034 940 A (KONICA CORPORATION) 13. September 2000 (2000-09-13) * Seite 3, Zeile 40 - Seite 4, Zeile 6 * * Seite 14, Zeile 24 - Zeile 33 * * Seite 17, Zeile 16 - Zeile 24 * * Ansprüche 1,7 *	1,4,6-10	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 091 (M-0938), 20. Februar 1990 (1990-02-20) & JP 01 301359 A (SANYO CHEM IND LTD), 5. Dezember 1989 (1989-12-05) * Zusammenfassung *	1,4,6-10	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			B41M B41J C09D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 2. Juli 2001	Prüfer Bacon, A
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 Patentedokument, 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 R2 (P14C03)

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

EP 01 81 0139

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.

02-07-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0037574 A	29-06-2000	AU 1288900 A	12-07-2000
EP 1034940 A	13-09-2000	JP 2000263928 A	26-09-2000
		JP 2000318307 A	21-11-2000
JP 01301359 A	05-12-1989	KEINE	

EPC FORM P0461

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