



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 454 761 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
08.09.2004 Patentblatt 2004/37

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

(21) Anmeldenummer: **04004285.5**

(22) Anmeldetag: **26.02.2004**

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

(72) Erfinder:
• **Lavery, Aidan J.**
Aylesbury Bucks HP 22 6RT (GB)
• **Barcock, Richard A.**
Aylesbury Bucks HP 20 2TH (GB)
• **Cusick, Chris**
Pulaski NY 13142 (US)

(30) Priorität: **06.03.2003 DE 10309705**

(71) Anmelder: **Felix Schoeller jr Foto- und
Spezialpapiere GmbH & Co. KG**
49086 Osnabrück (DE)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patent- und Rechtsanwälte
Bleichstrasse 14
40211 Düsseldorf (DE)

(54) **Ink-jet Aufzeichnungsblatt mit verbesserter Ozon- und Lichtstabilität**

(57) Ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer Bildaufzeichnungsschicht weist auf der oberen Seite der Bildaufzeichnungsschicht eine Schutzschicht auf, die eine organische schwefelhaltige mit Metallionen Komplexe bildende Verbindung und eine Borsäureverbindung enthält und wobei die Bildaufzeichnungsschicht und/oder die Schutzschicht eine organische Verbindung der Formel MeX oder MeX_2 enthält, in der Me ein Übergangsmetall

der Gruppe VIb, VIIb, VIIIb, Ib und IIb des Periodensystems ist und X das Anion einer Carbonsäure mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet; das Aufzeichnungsmaterial verfügt über eine verbesserte Ozon- und Lichtstabilität sowie eine höhere Widerstandsfähigkeit gegenüber der sogenannten Farbverschiebung (Colour gamut).

EP 1 454 761 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren mit einem Träger, einer Bildaufzeichnungsschicht und einer Schutzschicht.

[0002] Beim Tintenstrahl-Druckverfahren (Ink-Jet) werden winzige Tintentröpfchen mit Hilfe verschiedener, bereits mehrfach beschriebener Techniken auf ein Aufzeichnungsmaterial gebracht und von diesem aufgenommen. An das Aufzeichnungsmaterial werden unterschiedliche Anforderungen gestellt wie hohe Farbdichte der gedruckten Punkte, hohe Tinteaufnahme-fähigkeit, kurze Trocknungszeit und damit verbundene ausreichende Wischfestigkeit, eine nicht über das notwendige Ausmaß hinausgehende Farbstoffdiffusion in Querrichtung der gedruckten Punkte (Bleed) sowie geringe Farbkoaleszenz und hohe Wasserfestigkeit. Weitere Anforderungen, insbesondere für fotoähnliche Drucke, sind gleichmäßiger Druckglanz und Oberflächenglanz des Aufzeichnungsmaterials.

[0003] Infolge großer Fortschritte in der Ink-Jet-Technologie hinsichtlich der Bildqualität und Druckgeschwindigkeit bei den Druckern ist der Markt für Ink-Jet-Farbdrucker enorm gewachsen. Es wird erwartet, dass sich in den nächsten Jahren der Bereich der digitalen Fotografie, insbesondere der Tintenstrahl-Materialien mit Fotoqualität, weiterhin stark entwickelt. Um eine fotografische Bildqualität bei Tintenstrahldrucken zu erreichen, ist das Erzielen einer hohen Bildbeständigkeit eine der wichtigsten Entwicklungsaufgaben. Dies führt zu neuen Entwicklungen sowohl bei den Bildempfangsmaterialien als auch bei den auf Farbstoffen basierenden Tinten.

[0004] Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien können in zwei Klassen eingeteilt werden, nämlich solche mit in Wasser quellenden Aufzeichnungsschichten, die Bindemittel wie Gelatine oder Polyvinylalkohol enthalten, und solche mit mikroporösen Schichten.

[0005] Solche mit in Wasser quellenden Schichten haben den Vorteil, dass sie glänzen und sehr hohe Farbdichten nach dem Druck aufweisen. Sie bieten eine gute Ozonstabilität, da die quellbaren Schichten als Barriere das Eindringen von Ozon in das Material verhindern. Das Material weist jedoch Nachteile hinsichtlich der Bildqualität (Bleed, Farbkoaleszenz) und der Trocknungszeit auf.

[0006] Die mikroporösen Systeme, die wegen der Hohlräume in der aufgetragenen Schicht die Tinte während des Druckens rasch absorbieren können, weisen eine hervorragende Bildqualität aufgrund der guten Farbfixierung auf. Sie besitzen eine kurze Trocknungszeit und Probleme mit der Koaleszenz und Bleed treten nicht auf. Die mit Hilfe solcher mikroporösen Aufzeichnungsmaterialien erzeugten Bilder sind aber nicht lichtstabil und reagieren empfindlich auf die in der Luft enthaltenen Gase, insbesondere Ozon. Das Gas kann leicht in die Mikroporen der Aufzeichnungsschichten eindringen und möglicherweise, unterstützt durch die katalytische Wirkung der in den Schichten enthaltenen Pigmente, die Doppelbindungen der Farbstoffe angreifen. Die Reaktionsfähigkeit gegenüber Ozon kann durch Feuchtigkeit bei erhöhter Temperatur noch verstärkt werden.

[0007] Zu den derzeit vorgeschlagenen Lösungen des Problems gehört das Laminieren des gedruckten Bilds mit einem Polyesterfilm oder die Verwendung von Tinten, die Alkalimetall-Zusätze und Ammonium- oder Aminsatzgruppen enthalten. Diese Lösungen weisen zwar positive Aspekte auf, sind jedoch nicht frei von Nachteilen. Zu den Nachteilen gehört einerseits die Erhöhung der Produktionskosten, verursacht durch den Laminierungsschritt, andererseits neigen die metallhaltigen Verbindungen dazu, signifikante Farbtonverschiebungen zu verursachen, die sich als Farbtrübung bemerkbar machen.

[0008] Durch Zugabe von Reduktionsmitteln oder Ozonfängern wie Natriumthiosulfat oder Natriumthiocyanat wird eine ausreichende Ozon- und Gasstabilität erreicht. Die Lichtstabilität, besonders für den Magenta Farbbereich, wird aber deutlich verschlechtert.

[0009] Bekannte Additive zur Verbesserung der Lichtstabilität wie UV-Absorber, Radikal-Quencher und Antioxidantien werden einzeln oder als Mischung zur Bildaufzeichnungsschicht gegeben oder als gesonderte Schicht aufgetragen.

[0010] Dieses kann aber wiederum negative Auswirkungen auf die Bildaufzeichnungsschicht und damit auf das spätere Bild haben.

[0011] UV-Absorber wie Benzotriazole oder Benzophenone sind in der Regel wasserunlöslich und tendieren zu einer Glanzreduzierung an den Bildflächen. Auch Verfälschungen der Farbwiedergabe werden beobachtet. Da viele Verbindungen eine Eigenfarbe besitzen, kommt es leicht zu Farbveränderungen an den weißen Bildflächen. Benzotriazolverbindungen verschlechtern im Allgemeinen die Ozonstabilität.

[0012] Radikal-Quencher verbessern zwar die Lichtbeständigkeit, haben aber einen negative Auswirkungen auf die Farbwiedergabe. Antioxidantien haben nur einen begrenzten Einfluss auf Ozon- und Lichtstabilität.

[0013] Gemäß der JP 10-264501 kann die Ozonstabilität dadurch verbessert werden, dass man als Bindemittel ein einen Weichmacher enthaltendes thermoplastisches Harz in der Tinteaufnahme-schicht einsetzt. Der ozonschützende Effekt wird vermutlich dadurch erreicht, dass das Pigment und die absorbierten Tintenfarbstoffe vom Harz umhüllt werden.

[0014] Eine weitere Möglichkeit der Verbesserung der Ozonstabilität ist in der JP 08-164664 beschrieben. Dort wird ein anorganisches Pigment, dessen Oberfläche mit Cycloamylose modifiziert ist, in der Tinteaufnahme-schicht einge-

setzt.

[0015] In der EP 0 524 635 A1 wird ein Aufzeichnungsmaterial vorgeschlagen, das eine Kombination aus Stärkepartikeln, einem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer und einem kationischen farbstofffixierenden Mittel in der Tintenaufnahmeschicht enthält.

[0016] Ferner wird gemäß der JP 2000-177235 in einer porösen, Aluminiumoxid enthaltenden Schicht ein Mg-Thiocyanat zwecks Verbesserung der Licht- und Ozonstabilität eingesetzt.

[0017] In der EP 1 157 847 A1 ist der Einsatz von Benzotriazol-Derivaten in der Tintenaufnahmeschicht zur Verbesserung der Gasresistenz des Aufzeichnungsmaterials beschrieben.

[0018] Die EP 1 029 703 A1 beschreibt zur Verbesserung der Lichtstabilität die Verwendung von Hydrochinon, Pyrocatecholsulfonsäuresalzen und Phenolsulfonsäuresalzen. Diese Substanzen können in einer gesonderten Schicht aufgetragen oder direkt in die Empfangsschicht gegeben werden. Eine Verbesserung der Ozonbeständigkeit kann mit diesen Verbindungen nicht erreicht werden.

[0019] Die EP 1 138 514 A2 beschreibt ein Tintenstrahlauzeichnungsmaterial, bei dem die untere Schicht der Verbesserung der Lichtbeständigkeit dient und eine zweiwertige Metallverbindung wie Kupfer, Aluminium und Zink enthalten kann. Eine Verbesserung der Ozonbeständigkeit kann aber auch mit diesem Aufzeichnungsmaterial nicht erzielt werden.

[0020] In der JP2000-103160 wird zu der Aufzeichnungsschicht ein polyvalentes Metallion wie Kupfer Nickel, Kobalt und/oder Zink gegeben. Diese Anordnung gewährleistet eine gute Lichtbeständigkeit, hat aber den Nachteil einer falschen Farbwiedergabe an den Bildteilen und einer mangelhaften Ozonstabilität.

[0021] Die DE 101 01 309 A1 beschreibt ein Ink-Jet-Aufzeichnungsblatt mit einer Schwefelverbindung und einer kationischen Substanz enthaltenden tintenaufnehmenden Schicht. Diese Schicht kann auch eine Metallverbindung enthalten. Eine zusätzliche Schutzschicht zur Tintenaufnahmeschicht wird nicht beschrieben.

[0022] Durch die Verwendung von organischen Säuren mit einem aromatischem Ring oder mindestens zwei Carboxylgruppen in der Empfangsschicht wird bei der EP 0 614 771 A1 das Vergilben im Kantenbereich verbessert. Am bedruckten Empfangsmaterial kann eine gute Licht- und Ozonstabilität jedoch nur begrenzt festgestellt werden.

[0023] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein weiteres Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-druckverfahren bereitzustellen, das eine verbesserte Resistenz gegen Ozoneinwirkung und gleichzeitig eine hohe Lichtstabilität aufweist. Insbesondere soll eine sogenannte Farbverschiebung (Colour-Shift/Colour gamut) verringert werden.

[0024] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer Bildaufzeichnungsschicht, wobei auf der oberen Seite der Bildaufzeichnungsschicht eine Schutzschicht angeordnet ist, die eine organische schwefelhaltige, mit Metallionen Komplexe bildende Verbindung und eine Borsäureverbindung enthält und wobei die Bildaufzeichnungsschicht und/oder die Schutzschicht eine organische Verbindung der Formel MeX oder MeX_2 enthält, in der Me ein Übergangsmetall aus der vierten Nebengruppe des Periodensystems und X das Anion einer Carbonsäure mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet.

[0025] Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann die Bildaufzeichnungsschicht zwei Schichten aufweisen, nämlich eine obere farbstofffixierende und eine untere tintenabsorbierende Schicht. Die farbstofffixierende Schicht ist somit zwischen der Schutzschicht und der tintenabsorbierenden Schicht angeordnet. In dieser Ausführungsform sind die schwefelhaltige Verbindung und die Borsäureverbindung in der Schutzschicht und die Metallverbindung in der farbstofffixierenden Schicht enthalten.

[0026] Überraschend wurde festgestellt, dass eine Beeinträchtigung der Farbwiedergabe, die bei der Zugabe von Übergangsmetallverbindungen, insbesondere Kupferverbindungen, häufig beobachtet wird, nicht auftritt. Dieses unerwünschte Phänomen der Farbverschiebung, insbesondere der Farben Magenta und Rot, führt zu einem verschlei-erten Bild; dem Bild fehlt es an Brillianz. Durch die Bildung eines Komplexes aus Metallverbindung und schwefelhaltiger Verbindung in Gegenwart der Borsäure kann mit dieser Beschichtung auch eine gute Lichtbeständigkeit und eine sehr gute Ozonbeständigkeit erzielt werden.

[0027] Erfindungsgemäß geeignete Metallverbindungen können solche eines Übergangsmetalls der Gruppe VIb, VIIb, VIIIb, Ib und IIb des Periodensystems der Elemente sein. Vorzugsweise können als Metallion Kupfer, Kobalt, Nickel oder Mangan enthalten sein. Besonders bevorzugt ist Kupfer. Geeignete Metallverbindungen sind organische Metallverbindungen.

[0028] Geeignete Anionen sind Anionen von Carbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Carbonsäuren sind Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugte Hydroxycarbonsäuren schließen Gluconsäure, Glucarsäure, Bernsteinsäure, Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxybernsteinsäure (Weinsäure) und deren Gemische ein. Weitere bevorzugte Hydroxycarbonsäuren sind aromatische Hydroxycarbonsäuren wie Hydroxybenzoesäuren, beispielsweise 2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure), 3-Hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 2,4,5-Trihydroxybenzoesäure, 4- oder 5-Sulfosalicylsäure, 4- oder 5-Hydroxythiosalicylsäure sowie deren Gemische.

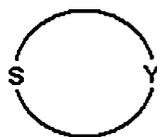
[0029] Schließlich umfassen die geeigneten Carbonsäuren Komplexbildner wie das die Anionen von Ethylendiamin-

tetraessigsäure (EDTA), Ethylendiamintriessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintetraessigsäure (HEEDTA) und Nitri-
lotriessigsäure. Auch diese können im Gemisch untereinander oder mit Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden.

[0030] Die Metallverbindung kann in der Schutzschicht oder in der Bildaufzeichnungsschicht in einer Konzentration
von 1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht, vorliegen.

[0031] Die erfindungsgemäß einzusetzende komplexbildende organische Schwefelverbindung ist eine Verbindung
der allgemeinen Formel $R_2C=S$, worin R gleich oder unabhängig voneinander ein NH_2 -Rest, ein NR^{1}_2 -Rest, ein Me-
thyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropylrest, substituiertes oder nicht substituiertes Aryl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen ist oder
Alkoxy, insbesondere Methoxy oder Ethoxy, oder beide Reste R einen aromatischen oder nichtaromatischen Ring mit
5 oder 6 Kohlenstoffatomen bilden. Dieser Ring kann Stickstoff als Heteroatom enthalten. R^1 kann gleich oder unab-
hängig voneinander dieselbe Bedeutung wie R haben und vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bedeuten.
Vorzugsweise wird Thioharnstoff eingesetzt.

[0032] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die komplexbildende organische schwefelhaltige
Verbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel.



ist, worin Y die zur Bildung eines substituierten oder nicht substituierten aromatischen oder nicht aromatischen Rings
erforderlichen Atome bedeutet.

[0033] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die komplexbildende organische schwefelhaltige
Verbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel R_2S ist, worin R gleich oder unabhängig voneinander Wasserstoff,
Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, substituiertes oder nicht substituiertes Aryl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, NH_2 -
Rest, ein NR^{1}_2 -Rest, NH_2 -Rest, NR^{1}_2 -Rest, OR^1 bedeutet, worin R^1 gleich oder unabhängig voneinander dieselbe
Bedeutung wie R haben kann und vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy oder ein Arylrest
mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen ist.

[0034] Die Schwefelverbindung kann in der Schutzschicht in einer Konzentration von 30 bis 80 Gew.%, vorzugsweise
40 bis 70 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht, vorliegen.

[0035] Das Mengenverhältnis Metallverbindung/Schwefelverbindung kann 1:1 bis 1:6, vorzugsweise 1:1 bis 1:2, be-
tragen.

[0036] Die Borsäureverbindung kann als Borsäure oder als Alkalimetall- oder Erdalkalimetallsalz einer Borsäure
vorliegen. Die Borsäure kann eine ortho-Borsäure, Metaborsäure oder eine Polyborsäure sein. Sie kann in der Schutz-
schicht in einer Konzentration von 20 bis 80 Gew.%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der
getrockneten Schicht enthalten sein.

[0037] In einer bevorzugten Ausführung enthält die Schicht mit der Metallverbindung zusätzlich eine Hydroxyaryl-
sulfonsäure. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist diese eine Hydroxybenzoesulfonsäure, bei-
spielsweise 4-Hydroxybenzoesulfonsäure, oder ein Sulfosalicylsäurehydrat, beispielsweise 5-Sulfosalicylsäuredihy-
drat. Die Hydroxyarylsulfonsäure ist eine wasserlösliche Verbindung. Die Hydroxyarylsulfonsäure kann in der Schicht
in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 4 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten
Schicht, enthalten sein.

[0038] Das Auftragsgewicht der getrockneten Schutzschicht beträgt 0,1 bis 6,0 g/m², vorzugsweise 0,3 bis 4,5 g/m².

[0039] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als Gemisch oder in getrennten Lösungen nacheinander auf-
getragen werden. Dabei enthält eine Lösung die Metallverbindung und gegebenenfalls die Hydroxyarylsulfonsäure,
die weitere Lösung enthält schwefelhaltige Verbindung und die Borsäureverbindung.

[0040] Die Schutzschicht kann auch Bindemittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Entschäumer und lichtstabilisierende
Mittel enthalten. Als Bindemittel können insbesondere wasserlösliche und/oder wasserdispergierbare Polymere mit
einer Glasübergangstemperatur T_g von 30 bis 85°C (DSC) und einer Viskosität von höchstens 60 cps (gemessen an
einer 4%igen Lösung bei 20°C) eingesetzt werden. Solche Polymere sind beispielsweise Polyurethane, Polyacrylate,
Polyvinylalkohole, Gelatine, Gelatine-Derivate, Cellulose, Stärken, modifizierte Stärken, und/oder Polyvinylacetate.
Besonders bevorzugt sind als Bindemittel Polyurethane, Polyacrylate und Polyvinylalkohole. Das Auftragsgewicht der
Schicht kann bis 10 g/m² betragen, insbesondere bis zu etwa 8 g/m².

[0041] Die Bildaufzeichnungsschicht kann pigmentfrei sein oder Pigmente erhalten. Erfindungsgemäß geeignete
Pigmente der Bildaufzeichnungsschicht sind beispielsweise Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid-Hy-
drat, Kieselsäure, Bariumsulfat und Titandioxid. Bevorzugt ist die Verwendung von Aluminiumoxiden. Die Konzentration
des Pigments in der Bildaufzeichnungsschicht kann 10 bis 95 Gew.%, vorzugsweise entweder 15 bis 50 Gew.% oder

70 bis 90 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht, betragen.

[0042] Die Korngrößenverteilung des Pigments der Bildaufzeichnungsschicht kann vorzugsweise 50 bis 500 nm, besonders bevorzugt 80 bis 400 nm betragen. Die mittlere Teilchengröße des Pigments dieser Schicht kann vorzugsweise 80 bis 120 nm, besonders bevorzugt um etwa 100 nm, betragen.

[0043] Die Bildaufzeichnungsschicht enthält ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares polymeres Bindemittel. Geeignete Bindemittel sind beispielsweise Polyvinylalkohol, vollständig oder teilweise verseift, kationisch modifizierter Polyvinylalkohol, Silylgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Acetalgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Carboxymethylcellulose, Polyethylenglykol, Styrol/Butadien-Latex und Styrol/Acrylat-Latex. Besonders bevorzugt sind teilverseifte Polyvinylalkohole. Die Menge des Bindemittels kann 90 bis 5 Gew.%, vorzugsweise entweder 85 bis 50 Gew.% oder 30 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht, betragen.

[0044] Die Bildaufzeichnungsschicht kann übliche Additive und Hilfsmittel enthalten wie Tenside, Vernetzungsmittel und den Farbstoff fixierende Mittel wie Polyammoniumverbindungen. Das Auftragsgewicht der Bildaufzeichnungsschicht kann 5 bis 60 g/m², vorzugsweise 10 bis 50 g/m², besonders bevorzugt 20 bis 40 g/m², betragen.

[0045] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann die Bildaufzeichnungsschicht aus einer tintenabsorbierenden unteren Schicht und einer farbstofffixierenden oberen Schicht aufgebaut sein.

[0046] Erfindungsgemäß geeignete Pigmente der tintenabsorbierenden unteren Schicht sind beispielsweise Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxidhydrat, Kieselsäure, Bariumsulfat und Titandioxid. In der unteren Schicht ist ein Pigment auf der Basis von amorphem Siliciumdioxid besonders bevorzugt. Ein solches Pigment kann kationisch modifiziert sein. Die Konzentration des Pigments in der tintenabsorbierenden Schicht beträgt 65 bis 95 Gew.%, vorzugsweise etwa 70 bis 90 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht.

[0047] Die Korngrößenverteilung des Pigments der tintenabsorbierenden Schicht kann vorzugsweise im Bereich von 100 bis 1000 nm, vorzugsweise 130 bis 400 nm, besonders bevorzugt 150 bis 350 nm liegen. Die mittlere Teilchengröße des Pigments der tintenabsorbierenden Schicht kann 240 bis 350nm, vorzugsweise 270 bis 330 nm, betragen.

[0048] Erfindungsgemäß geeignete Pigmente der farbstofffixierenden Schicht sind beispielsweise Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid-Hydrat, Kieselsäure, Bariumsulfat und Titandioxid. Die Konzentration des Pigments in der farbstofffixierenden Schicht kann 70 bis 95 Gew.%, vorzugsweise 80 bis 90 Gew.%, betragen.

[0049] Die Korngrößenverteilung des Pigments der farbstofffixierenden Schicht kann vorzugsweise im Bereich von 50 bis 200 nm, vorzugsweise 80 bis 120 nm, liegen. Die mittlere Teilchengröße des Pigments der farbstofffixierenden Schicht kann vorzugsweise 80 bis 120 nm, vorzugsweise um 100 nm betragen.

[0050] Die tintenabsorbierende und die farbstofffixierende Schicht enthalten ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares polymeres Bindemittel. Geeignete Bindemittel sind beispielsweise Polyvinylalkohol, vollständig oder teilweise verseift, kationisch modifizierter Polyvinylalkohol, Silylgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Acetalgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Carboxymethylcellulose, Polyethylenglykol, Styrol/Butadien-Latex und Styrol/Acrylat-Latex. Die Menge des Bindemittels in der farbstofffixierenden und der tintenabsorbierenden Schicht beträgt jeweils 5 bis 35 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht.

[0051] Beide Schichten können übliche Additive und Hilfsmittel enthalten wie Tenside, Vernetzungsmittel und farbstofffixierende Mittel.

[0052] Die Auftragsgewichte der tintenabsorbierenden und der farbstofffixierenden Schicht können 10 bis 60 g/m², vorzugsweise 20 bis 50 g/m², betragen.

[0053] Als Trägermaterial kann grundsätzlich jedes Rohpapier verwendet werden. Bevorzugt sind oberflächengeleimte, kalandrierte oder nicht kalandrierte oder stark geleimte Rohpapiere. Das Papier kann sauer oder neutral geleimt sein. Das Rohpapier soll eine hohe Dimensionsstabilität aufweisen und die in der Tinte enthaltene Flüssigkeit ohne Wellenbildung aufnehmen. Papiere mit hoher Dimensionsstabilität aus Zellstoffgemischen von Nadelholz Zellstoffen und Eukalyptuszellstoffen sind besonders geeignet. Insoweit wird auf die Offenbarung der EP 0 786 552 B1 verwiesen, die ein Rohpapier für ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial beschreibt. Das Rohpapier kann weitere, in der Papierindustrie übliche Hilfsstoffe und Additive wie Farbstoffe, optische Aufheller oder Entschäumer enthalten. Auch der Einsatz von Ausschusszellstoff und aufgearbeitetem Altpapier ist möglich. Es können Rohpapiere mit einem Flächen-
gewicht von 50 bis 300 g/m² eingesetzt werden.

[0054] Als Trägermaterial besonders geeignet ist ein einseitig oder beidseitig mit Polyolefinen, insbesondere mit Polyethylen (LDPE und/oder HDPE) beschichtetes Papier. Die Auftragsmenge des Polyethylens beträgt 5 bis 20 g/m². Auch Kunststofffolien, beispielsweise aus Polyester oder Polyvinylchlorid, sind als Träger geeignet. Das Flächen-
gewicht des Trägers kann 50 bis 300 g/m² betragen.

[0055] Zum Auftragen der Schichten kann jedes beliebige, allgemein bekannte Auftrags- und Dosierverfahren verwendet werden wie Walzenauftrag-, Gravur- oder Nippverfahren sowie Luftbürsten- oder Rollrakeldosierung. Besonders bevorzugt wird das Auftragen mit Hilfe einer Kaskaden-Beschichtungsanlage oder eines Schlitzgießers.

[0056] Zur Einstellung des Curl-Verhaltens, der Antistatik und der Transportfähigkeit im Drucker kann die Rückseite

EP 1 454 761 A2

mit einer gesonderten Funktionsschicht versehen werden. Geeignete Rückseitenschichten werden in den EP 0 616 252 B1 und EP 0 697 620 B1 beschrieben, auf deren Offenbarung Bezug genommen wird.

[0057] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

5 Beispiele B1 bis B3

[0058] Für die Beispiele B1 bis B3 wurde ein mit Alkylketendimer neutral gelemtes und beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier mit einem Flächengewicht von 173 g/m² als Träger eingesetzt. Die Vorderseite des Rohpapiers wurde dazu mit einer ein Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) und 10 Gew.% TiO₂ enthaltenden Beschichtungsmasse und die Rückseite mit einem klaren LDPE durch Extrusion beschichtet. Das Auftragsgewicht der Vorderseitenbeschichtung betrug 19 g/m², des Rückseitenauftrag 22 g/m².

[0059] Die Vorderseite des Trägers wurde mit einer Beschichtungsmasse beschichtet, die 75 Gew.% einer feinteiligen Kieselsäure (300nm) und 25 Gew.% eines Polyvinylalkohols (Verseifungsgrad 88 Mol%) enthielt. Die Beschichtung erfolgte mit einem Schlitzgießer, wobei eine Tintenabsorbtionsschicht erhalten wurde. Auf diese Schicht, deren Auftragsgewicht im getrockneten Zustand 12 g/m² betrug, wurde die Beschichtungsmasse für die farbstofffixierende Schicht mit einem Schlitzgießer aufgetragen. Diese Beschichtungsmasse enthielt 89 Gew.% eines feinteiligen Aluminiumoxids (100 nm) und 11 Gew.% eines Polyvinylalkohols (Verseifungsgrad 88 Mol%). Das Auftragsgewicht betrug 30 g/m² im getrockneten Zustand.

[0060] Auf die farbstofffixierende Schicht wurde eine Schutzschicht als wässrige Lösung in zwei Arbeitsschritten aufgetragen. Im ersten Arbeitsschritt wurde die Kupferverbindung (Beispiele 2 und 3) mit der Hydroxybenzoesulfonsäure (Beispiel 1) aufgetragen. Borsäure und Thioharnstoff wurden in der zweiten Arbeitsstufe aufgetragen. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf die getrocknete Schicht. Das Gesamtauftragsgewicht der Schutzschicht bei den Beispielen B1 bis B3 betrug 3,2 g/m².

25 Tabelle 1

Verbindung	B1 (Gew.%)	B2 (Gew. %)	B3 (Gew.%)
Borsäure	50	50	40
Thioharnstoff	37,5	40	40
Kupfer(II)gluconat	6,26	10	-
Kupfer(II)EDTA		-	20
4-Hydroxybenzoesulfonsäure	6,25	-	-

35 Beispiele B4 bis B6

[0061] Für die Beispiele B4 bis B6 wurde der Träger der Beispiele 1 bis 3 verwendet.

[0062] Die Vorderseite des Trägers wurde mit einer Beschichtungsmasse beschichtet, die 89 Gew.% eines feinteiligen Aluminiumoxids (mittlere Teilchengröße 100 nm; spezif. Oberfläche nach BET 150-200 m²/g; Zetapotential +30 bis 40 mV) und 11 Gew.% eines Polyvinylalkohols (Verseifungsgrad 88 Mol%) enthielt. Das Auftragsgewicht dieser Bildaufzeichnungsschicht betrug 38 g/m² im getrockneten Zustand.

[0063] Auf die Bildaufzeichnungsschicht wurde eine Schutzschicht als wässrige Lösung in zwei Arbeitsschritten aufgetragen. Im ersten Arbeitsschritt wurde die Kupferverbindung (Beispiele 5, 6) mit der Hydroxybenzoesulfonsäure (Beispiel 4) aufgetragen. Borsäure und Thioharnstoff wurden im zweiten Arbeitsschritt aufgetragen. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf die getrocknete Schicht. Das Gesamtauftragsgewicht bei den Beispielen B4 bis B6 betrug 3,2 g/m².

50 Tabelle 2

Verbindung	B4 (Gew.%)	B5 (Gew.%)	B6 (Gew.%)
Borsäure	50	50	40
Thioharnstoff	37,5	40	40
Kupfer(II)gluconat	6,26	10	-
Kupfer (II) EDTA		-	20
4-Hydroxybenzoesulfonsäure	6,25	-	-

Beispiele B7 bis B9

[0064] Für die Beispiele B7 bis B9 wurde der Träger der Beispiele 1 bis 3 verwendet.

[0065] Eine Beschichtungsmasse, die 89 Gew.% eines feinteiligen Aluminiumoxids (100 nm) und 11 Gew.% eines Polyvinylalkohols (Verseifungsgrad 88 Mol%) enthielt, wurde vermischt mit der in der Tabelle genannten Kupferverbindung und 4-Hydroxybenzoesulfonsäure und auf die Vorderseite des Trägers aufgetragen. Das Auftragsgewicht dieser Bildaufzeichnungsschicht betrug 38 g/m² im getrockneten Zustand.

[0066] Borsäure und Thioharnstoff wurden in einer gesonderten Schutzschicht in den Konzentrationen gemäß Tabelle 3 aufgebracht. Das Auftragsgewicht der Schutzschicht betrug 2,7 g/m². Die Gewichtsangaben beziehen sich auf die getrocknete Schicht.

Tabelle 3

Verbindung	B7 [g]	B8 [g]	B9 [g]
Borsäure	1,5	1,5	1,35
Thioharnstoff	1,2	1,2	1,35
Kupfer(II)gluconat	0,1	0,25	-
Kupfer(II)EDTA		-	0,4
4-Hydroxybenzoesulfonsäure	0,1	-	-

Vergleichsbeispiele

Vergleichsbeispiele V1 bis V3

[0067] Herangezogen wurde ein Aufzeichnungsblatt wie in den Beispielen B1 bis B3 und mit den in Tabelle 4 genannten Verbindungen aus wässriger Lösung in einem Arbeitsschritt beschichtet. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf die getrocknete Schicht. Das Auftragsgewicht bei V1 bis V3 betrug jeweils 1,8 g/m².

Tabelle 4

Verbindung	V1 Gew. %	V2 Gew. %	V3 Gew. %
Borsäure	80	100	60
Thioharnstoff	-	-	40
Kupfer(II)gluconat	20	-	-

Vergleichsbeispiel 4

[0068] Als Vergleichsbeispiel 4 diente das Trägermaterial aus den Beispielen B1 bis B3 ohne die erfindungsgemäßen Verbindungen.

Vergleichsbeispiel 5

[0069] Als Vergleichsbeispiel 5 diente ein handelsübliches Papier "Epson Premiun Glossy Photo Paper".

Vergleichsbeispiel 6

[0070] Als Vergleichsbeispiel 6 diente ein handelsübliches Papier "Canon PR 101".

Prüfung

[0071] Die erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden auf Lichtbeständigkeit, Ozon-Resistenz und Farbverschiebung (Colour gamut) geprüft.

[0072] Grundlage der Prüfungen waren Farbdrucke von vier verschiedenen Druckertypen Epson Stylus 890 Photo Printer, Canon S800 Photo Printer und Hewlett-Pacckard 990 Printer. Gedruckt wurden kreisförmige Punkte mit einem Durchmesser von 10 mm für die Farben Cyan, Magenta, Gelb, Schwarz und Rot (Farbverschiebung). Der Druck erfolgte

EP 1 454 761 A2

bei 23 °C unter einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50%. Bei diesen Bedingungen konnten die Drucke 8 Stunden lang trocknen. Die Prüfergebnisse sind in den Tabellen 3 bis 7 zusammengefasst.

[0073] Ozon-Resistenz - Die bedruckten Papierproben wurden getrocknet und unter Ausschluss von Licht-, Gas- und Feuchtigkeitseinwirkung 24 Stunden lang aufbewahrt. Anschließend wurden die colorimetrischen L*a*b*-Werte der Farbflächen ermittelt.

[0074] Im nächsten Schritt wurden die Proben 24 Stunden lang in einer Ozon-Kammer bei einer Ozon-Konzentration von 3,5 ppm, einer Temperatur von 20 bis 22°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40 bis 50% gelagert. Anschließend wurden nochmals die L*a*b*-Werte gemessen und der Grad des Ausbleichens ΔE ermittelt.

[0075] Die L*a*b*-Werte wurden mit einem X-Rite Color Digital Swatchbook (X-Rite Inc., Grandville, Michigan, USA) gemessen. Die Berechnung der Farbtondifferenz ΔE erfolgt gemäß der Gleichung: $\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$. Das Ausbleichen einer jeden Farbfläche im Vergleich zum Standard-Material ist als % ΔE gemäß der folgenden Gleichung (DIN 6174) berechnet und in den Tabellen 3 bis 5 zusammengestellt: % $\Delta E = (\Delta E / \Delta E \text{ Standard}) \times 100\%$. Je kleiner der % ΔE -Wert, desto besser die Ozon-Resistenz des Materials.

[0076] Lichtbeständigkeit - Die Papierproben wurden mit der Farbe Magenta in einer Farbdeckung von 40%, 60% und 80% bedruckt und 48 Stunden bei 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% in ein Atlas 3000i Weatherometer (1,2 W/m²) eingebracht. Die Bewertung des Ausbleichens der Farbe erfolgte nach dem CIE L*a*b* System.

[0077] Die L*a*b*-Werte wurden mit einem X-Rite Color Digital Swatchbook (X-Rite Inc., Grandville, Michigan, USA) gemessen. Die Berechnung der Farbtondifferenz ΔE erfolgt gemäß der Gleichung: $\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$.

[0078] Farbverschiebung (colour gamut) - Die Farbverschiebung wurde mittels Farbbestimmung der Werte a* und b* an den Farben Rot und Magenta mit einem X-Rite Color Digital Swatchbook (X-Rite Inc., Grandville, Michigan, USA) ermittelt. Die Farbe Rot bestand aus jeweils 50 Teilen Epson Gelb und Epson Magenta.

[0079] Als Standard wird bei dieser Prüfung das Vergleichsbeispiel V4 genommen, da bei diesem Material keine Verbindungen enthalten sind, die eine Farbverschiebung verursachen können. Je näher die gemessenen Werte der Beispiele und Vergleichsbeispiele an V4 liegen, desto geringer ist die Farbverschiebung.

Tabelle 5

Lichtbeständigkeit (Epson 890 Printer)				
	ΔE (40%)	ΔE (60%)	ΔE (80%)	Total % ΔE
B1	11,21	10,22	14,22	35,65
B2	11,29	10,78	14,55	36,62
B3	9,70	7,36	14,88	31,94
B4	11,42	10,35	14,55	36,32
B5	11,49	10,87	14,68	37,04
B6	9,90	7,69	15,01	32,60
B7	11,47	10,41	14,50	36,38
B8	11,58	11,02	14,66	37,26
B9	10,04	7,65	14,96	32,65
V1	10,83	12,83	13,11	36,77
V2	16,66	23,35	17,63	57,65
V3	20,62	32,22	30,34	83,18
V4	14,68	15,77	11,93	42,39
V5	13,29	19,41	19,02	51,72
V6	15,70	21,58	19,71	56,99

Tabelle 6

Ozon-Resistenz Total ΔE			
	Epson 890	Canon S800	HP 990cxi
B1	16	41	19

EP 1 454 761 A2

Tabelle 6 (fortgesetzt)

Ozon-Resistenz Total ΔE			
	Epson 890	Canon S800	HP 990cxi
B2	18	45	21
B3	18	46	22
B4	16	42	19
B5	19	45	22
B6	19	48	22
B7	17	44	20
B8	19	46	23
B9	19	48	23
V1	64	128	152
V2	70	137	182
V3	19	53	23
V4	93	142	198
V5	39	-	-
V6	-	149	-

[0080] Wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich, kann durch die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen eine deutliche Verbesserung der Ozon-Resistenz und eine gute Lichtbeständigkeit erreicht werden. Thioharnstoff allein (V3) zeigt eine gute Ozon-Resistenz hat aber einen nachteiligen Einfluß auf die Lichtbeständigkeit des Magenta Farbstoffs (Epson 40-80%) in mikroporösen Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterialien. Borsäure allein (V2) hat wenig Einfluß auf die Ozon-Resistenz mikroporöser Aufzeichnungsmaterialien; sie verbessert jedoch die Oberflächenfestigkeit (Kratzfestigkeit) des Aufzeichnungsmaterial, da sie mit dem PVA und Aluminiumoxid der Schicht vernetzt. Kupfer(II) gluconat allein zeigt nur eine geringe Verbesserung der Ozon-Resistenz, aber eine deutliche Verbesserung der Lichtbeständigkeit des Magenta-Farbstoffs. Allerdings ist die Farbverschiebung nicht akzeptabel; die Farben zeigen eine visuell erfaßbare Wolkigkeit. Die erfindungsgemäßen Proben zeigen eine deutliche Verbesserung der Ozon-Resistenz und Lichtbeständigkeit. Die Ergebnisse betreffend die Farbverschiebung im Bereich Rot und Magenta sind sehr gut, es wird ein Bild mit einer natürlichen und lebhaften Farbgebung erhalten.

Tabelle 7

-Farbverschiebung Epson Stylus 890 Photo Printer				
	Rot	Rot	Magenta	Magenta
	a*	b*	a*	b*
B1	71,11	42,19	80,49	4,08
B2	71,07	42,10	80,45	4,08
B3	71,21	42,22	80,59	4,11
B4	71,58	41,99	80,87	4,18
B5	71,55	41,91	80,85	4,15
B6	71,60	41,91	80,99	4,18
B7	71,49	42,05	80,61	4,14
B8	71,45	42,11	80,57	4,12
B9	71,57	42,01	80,69	4,16

Tabelle 7 (fortgesetzt)

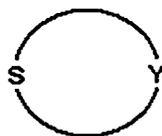
-Farbverschiebung Epson Stylus 890 Photo Printer				
	Rot	Rot	Magenta	Magenta
	a*	b*	a*	b*
V1	65,50	36,39	77,22	-1,47
V2	72,46	44,63	81,67	4,69
V3	71,46	41,85	80,93	4,33
V4	72,22	41,65	81,42	4,32
V5	67,94	38,48	79,64	4,49
V6	-	-	-	-

Patentansprüche

1. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer Bildaufzeichnungsschicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf der oberen Seite der Bildaufzeichnungsschicht eine Schutzschicht aufgebracht ist, die eine organische schwefelhaltige mit Metallionen Komplexe bildende Verbindung und eine Borsäureverbindung enthält und wobei die Bildaufzeichnungsschicht und/oder die Schutzschicht eine organische Verbindung der Formel MeX oder MeX₂ enthält, in der Me ein Übergangsmetall der Gruppe VIb, VIIb, VIIIb, Ib und IIb des Periodensystems ist und X das Anion einer Carbonsäure mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen bedeutet.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Bildaufzeichnungsschicht mindestens eine farbstofffixierende Schicht und mindestens eine tintenabsorbierende Schicht enthält.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Übergangsmetall Kupfer, Kobalt, Nickel oder Mangan ist.
4. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Anion ein Anion einer Hydroxycarbonsäure ist.
5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydroxycarbonsäure ausgewählt ist aus Gluconsäure, Glucarsäure, Bernsteinsäure, Hydroxybernsteinsäure (Äpfelsäure), 2,3-Dihydroxybernsteinsäure (Weinsäure) und deren Gemischen.
6. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Hydroxycarbonsäure ausgewählt ist aus der Gruppe der einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindungen, insbesondere Hydroxybenzoesäuren wie 2-Hydroxybenzoesäure (Salicylsäure), 3-Hydroxybenzoesäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 2,4,5-Trihydroxybenzoesäure, 4- oder 5-Sulfosalicylsäure, 4- oder 5-Hydroxythiosalicylsäure.
7. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anion ausgewählt ist aus Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Ethylendiamintriessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintetraessigsäure (HEEDTA), Nitrilotriessigsäure oder deren Salze.
8. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die eine Metallverbindung enthaltende Schicht als weiteren Bestandteil eine Hydroxybenzoesulfonsäure enthält.
9. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die komplexbildende organische schwefelhaltige Verbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel R₂C=S ist, worin R gleich oder unabhängig voneinander Wasserstoff, ein NH₂-Rest, ein NHR¹-Rest, ein NR¹₂-Rest, ein Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropylrest, substituiertes oder nicht substituiertes Aryl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Alkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen ist oder beide Reste R einen aromatischen oder nichtaromatischen Ring mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen bilden, der Stickstoff und/oder Schwefel als Heteroatom enthalten kann, wobei R¹ gleich oder unab-

hängig voneinander dieselbe Bedeutung wie R hat.

- 5
10
15
10. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die komplexbildende organische schwefelhaltige Verbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel.



ist, worin Y die zur Bildung eines substituierten oder nicht substituierten aromatischen oder nicht aromatischen Rings erforderlichen Atome bedeutet.

- 20
25
30
35
40
45
50
55
11. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die komplexbildende organische schwefelhaltige Verbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel R_2S ist, worin R gleich oder unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, substituiertes oder nicht substituiertes Aryl mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, NH_2 -Rest, ein NHR^1 -Rest, ein NR^1_2 -Rest, OR^1 ist, worin R^1 dieselbe Bedeutung wie R hat.

12. Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gewichtsverhältnis Metallverbindung/schwefelhaltige Verbindung 1:1 bis 1:6, insbesondere 1:1 bis 1:2, beträgt.