

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH 696 351 A5**

(19)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **B41M 5/00** (2006.01)
B32B 3/00 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
B41M 5/50 (2006.01)

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Gesuchsnummer: 01662/03

(73) Inhaber:
Hewlett-Packard Development Company, L.P.,
20555 S.H. 249
Houston, Texas 77070 (US)

(22) Anmeldedatum: 30.09.2003

(30) Priorität: 30.09.2002 US 10/261,378

(72) Erfinder:
Loretta Ann Grezzo Page,
San Diego, California 92128 (US)
Eric L. Burch, San Diego, CA 92127 (US)

(24) Patent erteilt: 15.05.2007

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.05.2007

(74) Vertreter:
Bovard AG Patentanwälte, Optingenstrasse 16
3000 Bern 25 (CH)

(54) **Poröse Druckmedienbeschichtungen, welche oberflächenmodifizierte Aluminiumoxidpartikel aufweisen.**

(57) Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf beschichtete Substrate für das Tintenstrahldrucken und auf Kombinationen solcher Substrate mit Tintenstrahl-tinte zum Drucken. Das beschichtete Mediensubstrat enthält ein Mediensubstrat, welches mit einer porösen Beschichtung beschichtet ist, wobei die poröse Beschichtung Aluminiumoxidpartikel enthält, welche Oberflächenhydroxyle besitzen, die durch einen gebundenen organisch aktiven Liganden modifiziert sind. Die aktiven Liganden können kovalent oder durch Adsorption gebunden sein.

Beschreibung

Technisches Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf oberflächenmodifizierte Aluminiumoxidbeschichtungen für Tintenstrahlmedien. Die vorliegende Erfindung bezieht sich ebenfalls auf Tintenstrahl-tinte und auf beschichtete Mediensysteme, welche eine gute Bildbeständigkeit, eine gute Absorption der Tinte und eine gute Tintenmigrationsresistenz beim Tintenstrahldrucken aufweisen.

Technologischer Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Computerdruckertechnologie hat sich zu einem Punkt entwickelt, wo hoch aufgelöste Bilder auf verschiedene Arten von Medien, einschliesslich Papier, übertragen werden können. Ein besonderer Typ des Druckens beinhaltet das Ablegen von kleinen Tropfen einer flüssigen Tinte auf Medienoberflächen als Reaktion auf ein digitales Signal. Typischerweise wird die flüssige Tinte auf die Oberfläche abgelegt oder ausgestossen ohne physikalischen Kontakt zwischen der Druckvorrichtung und der Oberfläche. Innerhalb dieser allgemeinen Technologie liegt das spezifische Verfahren, dass die Tintenstrahl-tinte auf der Druckfläche von System zu System ändert, und eine kontinuierliche Tintenablagerung oder ein Unterbrechen der Tintenablagerung auf Befehl einschliesst.

[0003] Im Hinblick auf kontinuierliche Drucksysteme basieren die verwendeten Tinten typischerweise auf Lösungsmitteln, wie Methylethylketon und Ethanol. Im Wesentlichen funktionieren kontinuierliche Drucksysteme als Strom von Tintentröpfchen, welche durch eine Druckerdüse ausgestossen und gerichtet werden. Die Tintentröpfchen werden zusätzlich unter Unterstützung eines elektrostatischen Ladungsgerätes in die nahe Umgebung der Düse gerichtet. Wenn die Tinte auf der gewünschten Druckoberfläche nicht verwendet wird, wird die Tinte für den späteren Verbrauch rezykliert. Im Hinblick auf Drucksysteme, die auf Befehl anfahren, basieren die Tintenstrahl-tinten typischerweise auf Wasser und Glykolen. Bei diesen Systemen werden die Tintentröpfchen im Wesentlichen durch eine Düse durch Wärme oder Druckwellen angetrieben, so dass sämtliche Tintentröpfchen, die ausgestossen werden, für die Bildung des gedruckten Bildes verwendet werden.

[0004] Es gibt verschiedene Gründe, welche das Tintenstrahldrucken zu einer populären Art der Aufzeichnung von Bildern auf zahlreiche Medienoberflächen, insbesondere Papier, machten. Einige dieser Gründe umfassen den niederen Druckerlärm, die Fähigkeit der Hochgeschwindigkeitsaufzeichnung und der mehrfarbigen Aufzeichnung. Zusätzlich können diese Vorteile vom Konsumenten zu relativ tiefen Kosten erhalten werden. Obschon jedoch grosse Verbesserungen im Tintenstrahldrucken erzielt worden sind, begleiten diese Verbesserungen erhöhte Konsumentenwünsche, wie höhere Geschwindigkeit, höhere Auflösungen, vollständige Farbbildung, eine verbesserte Bilddauerhaftigkeit usw. Da neue Tintenstrahl-tinten entwickelt werden, gibt es verschiedene traditionelle Merkmale, welche betrachtet werden müssen, wenn die Tinte in Verbindung mit den Druckmedien ausgewählt wird. Solche Merkmale umfassen die Kantenschärfe und die optische Dichte der Bilder auf der Oberfläche, die Trocknungszeit der Tinte auf dem Substrat, die Adhäsion auf dem Substrat, das Ausgleichen von Abweichungen von Tintentröpfchen, die Gegenwart aller Punkte, die Wasserbeständigkeit und die Beständigkeit gegen andere Lösungsmittel der Tinte nach dem Trocknen, die Langzeitlagerfähigkeit und die Langzeit-zuverlässigkeit, ohne Korrosion oder Verstopfen der Düse. Obschon die obige Liste von Merkmalen ein wertvolles zu erreichendes Ziel darstellt, gibt es Schwierigkeiten, welche mit der Befriedigung aller obigen Merkmale verbunden sind. Der Einschluss einer Tintenkomponente, um eines der obigen Attribute anzusprechen, verhindert, dass ein anderes erreicht werden kann. Die meisten kommerziellen Tinten für die Verwendung in Tintenstrahldruckern stellen somit einen Kompromiss dar, in einem Versuch, eine adäquate Leistungsfähigkeit für alle obigen Eigenschaften zu erzielen.

[0005] Die Tintenstrahl-tinten basieren entweder auf Farbstoffen oder Pigmenten. Tintenstrahl-tinten, die auf Farbstoff basieren, verwenden im Allgemeinen, jedoch nicht immer, wasserlösliche Farbstoffe. Als Resultat sind solche Tinten, die auf Farbstoffen basieren, gewöhnlich nicht immer wasserfest. Drucke, welche mit diesen Tinten hergestellt wurden, tendieren dazu, dass sie mit der Zeit einer Änderung der Farben unterworfen werden oder ausbleichen, wenn sie dem Umgebungslicht und der Luft ausgesetzt sind. Die Medienoberfläche kann eine Schlüsselrolle bei den Ausbleicheigenschaften und der Wasserfestigkeit eines Bildes spielen, so dass für eine vorgegebene Tinte der Ausgleichgrad und die Wasserfestigkeit in starker Weise von der Chemie der Medienoberfläche abhängig ist. Für eine optimale Leistungsfähigkeit ist demzufolge häufig nötig, dass für viele Tintenstrahl-tinten ein zweckmässiges Medium in Abhängigkeit der Anwendung ausgewählt wird, was die Auswahl der Medien reduziert. Im Fall von pigmentierten Tinten sind es die dispergierten Farbstoffpartikel, welche die Farbe produzieren. Häufig ist die Linienqualität von Drucken, welche durch Tinten, die auf Pigmenten basieren, denjenigen von Tinten, welche auf Farbstoffen basieren, überlegen. Wenn ein gedrucktes Bild mit pigmentierten Tinten hergestellt wird, haften die Farbstoffpartikel an der Oberfläche des Substrats. Ist einmal der Tintenträger verdampft, gehen die Partikel im Allgemeinen nicht zurück in Lösung und sind demzufolge wasserfester. Zusätzlich sind die pigmentierten Tinten häufig viel resistenter gegen Ausbleichen als Tinten auf Farbstoffbasis. Obschon pigmentierte Tinten in einigen Bereichen eine überlegene Leistungsfähigkeit zeigen, produzieren die Farbstoffe im Allgemeinen inhärent mehr Farbsättigung und zuverlässigere Tinten. Demzufolge werden die Tinten auf Basis von Farbstoffen häufiger in Anwendungen verwendet, wo die Resistenz gegen Ausbleichen nicht in erster Linie wichtig ist.

[0006] Damit die Tintenstrahlindustrie wirksam mit der Silberhalogenidfotografie konkurrieren kann, ist es wichtig, dass die Tintenstrahldrucke bezüglich ihrer Ausbleichresistenz der Bilder verbessert werden. In anderen Worten ist eine verbesserte Bildleistung wichtig geworden für den langfristigen Erfolg der Fotoqualität-Tintenstrahltechnologien. Gemäss be-

schleunigten Tests und «Industriestandard»-Mangel-Kriterien, konnten Fotografien typischerweise mindestens etwa 13 bis 22 Jahre unter Fluoreszenzlichtaussetzung bestehen. Es gibt sogar Systeme mit publizierten Werten von 19 bis 30 Jahren. Die besten Tintenstrahldrucker produzieren Drucke unter Verwendung von auf Farbstoffen basierenden Tinten (dye based inks), welche während viel weniger Zeit unter ähnlichen Bedingungen haltbar sind.

[0007] Gegenwärtig sind wenige Arten von fotografischen Tintenstrahlmedien erhältlich: Polymer-beschichtete Medien, Tonerdebeschichtete Medien, porös beschichtete Medien. Es ist der auf Polymer basierende Typ, der die am besten bekannten Bilder produziert, d.h., die oben Erwähnten, am längsten dauerhaften. Diese Medienkategorie ist jedoch im Allgemeinen bezüglich der Trockenzeit und der Feuchtigkeitsbeständigkeit bezüglich der porös beschichteten Medien unterlegen. Andererseits ist die Resistenz gegen das Ausbleichen der Bilder und die Feuchtigkeitsfestigkeit der porös beschichteten Medien im Allgemeinen tiefer als diejenigen ihrer Gegenstücke auf Polymerbasis. Es besteht demzufolge ein grosses Bedürfnis, die Bilddauerhaftigkeit von Tintenstrahlbildern auf porös beschichteten Medien zu verbessern, insbesondere im Hinblick auf Beschichtungen auf Basis von Aluminiumoxid.

Kurze Darstellung der Erfindung

[0008] Die Zusammensetzungen und die beschichteten Substrate der vorliegenden Erfindung enthalten eine chemisch modifizierte Aluminiumoxidbeschichtung. In diesem Sinn kann ein beschichtetes Mediensubstrat für den Tintenstrahl Druck ein Mediensubstrat umfassen, welches darauf eine poröse Beschichtung aufgedruckt hat. Die poröse Beschichtung kann Aluminiumoxidpartikel enthalten, welche Oberflächen-Hydroxyl aufweisen, wobei die Aluminiumoxidpartikel durch organisch aktive Liganden modifiziert sind.

[0009] In einer alternativen Ausführungsform kann ein System für die Herstellung von permanenten Tintenstrahl-tinten drucken ein Substrat enthalten, welches darauf einen porösen Überzug beschichtet hat, worin der poröse Überzug aktive Liganden modifizierte Aluminiumoxidpartikel besitzt. Das System kann ebenfalls eine Tintenstrahl-tinte enthaltende Zusammensetzung enthalten, welche, wenn die Tintenstrahl-tinte auf die poröse Beschichtung aufgedruckt wird, für die Wechselwirkung mit einem aktiven Ligandenteil, der durch einen aktiven Liganden modifizierten Aluminiumoxidpartikel konfiguriert ist.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0010] Bevor die vorliegende Erfindung beschrieben und offenbart wird, soll darauf hingewiesen werden, dass diese Erfindung nicht auf die besonderen Verfahrensschritte und Materialien eingeschränkt werden soll, welche hier offenbart sind, da solche Verfahrensschritte und Materialien etwas variiert werden können. Es soll ebenfalls darauf hingewiesen werden, dass die hier verwendete Terminologie nur dem Zweck der Beschreibung der besonderen Ausführungsformen dient. Die Ausdrücke sollen nicht einschränkend sein, da der Schutzbereich der vorliegenden Erfindung nur durch die beiliegenden Ansprüche und Äquivalenten davon begrenzt werden soll.

[0011] Gemäss dem Gebrauch in der vorliegenden Anmeldung und den beiliegenden Ansprüchen sollen die singulären Formen «ein», «eine» und «der», «die», «das» die entsprechende Mehrzahl umfassen, wenn der Inhalt nicht klar etwas anderes verlangt.

[0012] Die «Bildpermanenz» oder «Bilddauerhaftigkeit» bezieht sich auf Merkmale eines tintenstrahlgedruckt Bildes, welches sich auf die Fähigkeit des Bildes bezieht, während einer bestimmten Zeitdauer beständig zu sein. Merkmale der Bilddauerhaftigkeit umfassen das Ausbleichen, die Wasserfestigkeit, die Feuchtigkeitsfestigkeit, die Lichtechtheit, die Verschleißresistenz, das durch die Luftverschmutzung induzierte Ausbleichen, die Kratz- und Reibfestigkeit und die Hemmung von mikrobiellem Wachstum.

[0013] «Mediensubstrat» oder «Substrat» umfassen irgendwelche Substrate, welche im Gebiet des Tintenstrahldruckes verwendet werden können, einschliesslich Papieren, Hellraumprojektorfolien, beschichtete Papiere, Stoffe, Kunstpapiere (z.B. Wasserfarbpapier), und dergleichen.

[0014] «Aktiver Ligand» umfasst irgendwelche Liganden, welche an die Aluminiumoxidpartikel gebunden sind, entweder durch kovalente Bindung oder Adsorption, welche an der Oberfläche oder in der Nähe der Oberfläche eine Funktion der Aluminiumpartikel erzeugen, welche einem unmodifizierten Aluminiumoxidpartikel nicht eigen ist. Z.B. kann ein aktiver Ligand verwendet werden, um das Bedürfnis nach einem Binder zu reduzieren, wenn auf ein Substrat beschichtet wird oder er kann mit einem Farbstoff oder einer anderen Tintenstrahl-tintenkomponente in Wechselwirkung treten, um die Leistungsfähigkeit zu verbessern.

[0015] Eine «reaktive Gruppe» ist irgend eine Gruppe, welche verwendet werden kann, um einen aktiven Liganden an Aluminiumoxid zu binden. Die reaktive Gruppe kann direkt an den aktiven Liganden bei irgendeiner funktionellen Stelle gebunden werden oder kann an den aktiven Liganden über eine «Spacer»-Gruppe gebunden werden.

[0016] Eine «Spacer-Gruppe» kann irgendeine organische Kette sein, welche als Abstandhalter (Spacer) verwendet werden kann, um einen aktiven Liganden mit einer reaktiven Gruppe miteinander zu verbinden oder zu verknüpfen. Z.B. kann eine gerade oder verzweigte Kette mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen verwendet werden. Es können zahlreiche andere Spacer-Gruppen ebenso verwendet werden, wie $-(CH_2)_bNH(C)O-$, $-(CH_2)_aO(CH_2)_b-$, oder $-(CH_2)_bNH-$, worin a 0 bis 1 Kohlenstoffe bedeutet und b 1 bis 10 Kohlenstoffe bedeutet. Die Spacer-Gruppe kann an das Aluminiumoxid durch eine

oder mehrere reaktive Gruppen gebunden werden, z.B. eine oder mehrere Carboxyl-Gruppen oder eine oder mehrere Silan-Gruppen. Eine Silan-Spacer-Gruppe ist ein Beispiel einer reaktiven Gruppe, welche mit einer Spacer-Gruppe kombiniert ist. Die Letztere dient nur zu Beispielszwecken, es kann irgendeine funktionelle Spacer-Gruppe verwendet werden, vorausgesetzt, sie ist funktionell in Übereinstimmung mit einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0017] «Aluminiumoxid» bezieht sich auf eine Klasse von Aluminiumoxidpartikeln. Vorzugsweise können im Kontext mit der vorliegenden Erfindung Aluminiumoxidpartikel mit Hydroxyloberflächen verwendet werden, wie Boehmit. «Boehmit» umfasst Zusammensetzungen, welche die Struktur $[\text{Al}(\text{O})(\text{OH})]_n$ besitzen, worin n 1 bis 2 bedeutet. Wenn n 1 ist, dann ist die Struktur $\text{AlO}(\text{OH})$. Wenn n 2 ist, dann ist die Struktur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$.

[0018] «Oberflächenmodifiziertes Aluminiumoxid», «Aktivligandengebundenes Aluminiumoxid» oder «Ligandenmodifiziertes Aluminiumoxid» können Aluminiumoxidpartikel oder Pigmente umfassen, wie Aluminiumoxide mit Oberflächenhydroxyl, welche daran einen aktiven Liganden gebunden haben, worin der aktive Ligand entweder chemisch an das Aluminiumoxid gebunden ist (entweder direkt oder durch eine Spacer-Gruppe) oder worin der aktive Ligand daran adsorbiert ist. Beispielsweise ist Boehmit reaktiv mit Carbonsäuren und demzufolge können Carbonsäuren, welche aktive Liganden enthalten, chemisch an die Oberfläche von Boehmitpartikeln gebunden werden. Alternativ kann ein aktiver Ligand an eine Aluminiumoxidoberfläche durch eine Silan-Gruppe gebunden werden. Spacer-Gruppen können ebenfalls zwischen der Aluminiumoxidoberfläche und dem aktiven Liganden vorhanden sein.

[0019] Im Weiteren kann ein System für die Erzeugung von permanenten Tintenstrahlntensbildern, ein Substrat enthalten, welches darauf eine poröse Schicht aufgetragen hat, worin die poröse Schicht durch aktive Liganden modifizierte Aluminiumoxidpartikel enthält. Das System kann im weiteren eine Tintenstrahlntinte enthalten, welche eine Zusammensetzung enthält, welche für die Wechselwirkung mit dem aktiven Ligandenteil der mit aktiven Liganden modifizierten Aluminiumoxidpartikel konfiguriert ist, wenn die Tintenstrahlntinte auf die poröse Schicht gedruckt ist. Die Aluminiumoxidpartikel sind vorzugsweise Aluminiumoxidpartikel, welche Oberflächenhydroxyl besitzen.

[0020] Im Hinblick sowohl auf das Verfahren als auch auf das System kann das Aluminiumoxid, welches Oberflächenhydroxyl besitzt, Boehmit sein. Weiter kann der organisch aktive Ligand konfiguriert sein, um mit Farbstoff oder anderen Tintenstrahlntenzusammensetzungen in Wechselwirkung zu treten. Zum Beispiel kann, wenn ein kationisch aktiver Ligand vorhanden ist, das anionische Farbstoffmolekül verwendet werden.

[0021] Das Aluminiumoxid des Systems und des Verfahrens kann durch einen aktiven Liganden modifiziert werden durch eine kovalente Bindung oder durch Adsorption. Mit Adsorption kann der aktive Ligand auf der Oberfläche der Aluminiumoxidpartikel abgelagert werden, so dass die aktiven Liganden im Wesentlichen während dem Beschichtungsprozess stabil sind. Mit der kovalenten Bindung kann die direkte Bindung oder eine Bindung durch eine Organosilan-Gruppe verwendet werden. Sowohl bei einer direkten Bindung als auch bei einer Bindung durch eine Organosilan-Gruppe kann gegebenenfalls eine Spacer-Gruppe vorhanden sein. In einer Ausführungsform kann der organisch aktive Ligand an die Aluminiumoxidpartikel über eine Silan-Gruppe und gegebenenfalls über eine Spacer-Gruppe gebunden sein. In einer anderen Ausführungsform kann der organisch aktive Ligand durch eine Carbonsäure-Gruppe gebunden werden, so dass der organisch aktive Ligand an den Aluminiumoxidpartikel über ein reaktives Produkt einer Carbonsäure-Gruppe und mindestens einem der Oberflächenhydroxyle der Aluminiumoxidpartikel gebunden sein kann. Im Hinblick auf das System kann die Tintenstrahlntinte so konfiguriert sein, dass sie physikalisch mit dem Aluminiumoxidpartikelteil der Aktivliganden modifizierten Aluminiumoxidpartikel in Wechselwirkung tritt. Alternativ kann eine Komponente einer Tintenstrahlntinte, wie ein Farbstoff, vorhanden sein, welcher bezüglich des aktiven Liganden entgegengesetzt geladen ist.

[0022] Aluminiumoxidpartikel oder Pigmente wurden gemäss dem Stand der Technik als Teil von Beschichtungszusammensetzungen für anorganische poröse Medien verwendet. Solche Beschichtungen erfordern jedoch häufig die Zugabe von Bindemittelzusammensetzungen, welche verwendet werden, um die Zusammensetzung zusammenzuhalten. Es wurde erkannt, dass der Anteil an Bindemittel, welcher häufig verwendet wird, stark reduziert werden kann, indem die Oberfläche der Aluminiumoxidpartikel verändert wird. In anderen Worten können gewisse aktive Ligandenmoleküle der Oberfläche von Aluminiumoxidzusammensetzungen wegen einer Anzahl von Gründen einverleibt werden. Zum Beispiel kann die Veränderung der Oberfläche von Boehmit seine Stabilität als Teil einer Medienbeschichtungszusammensetzung erhöhen. Ein typisches Bindemittel, welches für die Bindung von Boehmitpartikel verwendet wird, ist Polyvinylalkohol, obschon andere Emulsionspolymere verwendet werden können. Durch die Modifikation der Oberfläche von Boehmit mit einem aktiven Ligandenmolekül kann weniger Bindemittel verwendet werden. Es wird angenommen, dass das hier beschriebene modifizierte Aluminiumoxid die Wirksamkeit des zugegebenen bindemittelartigen Materials maximiert, indem solche Materialien an die Oberfläche von Aluminium gebunden wird, wobei der Bedarf reduziert wird, einen Überschuss oder grosse Bindemittelmengen einzusetzen. Ein Grund für die Verwendung von weniger Bindemittel kann wünschenswert sein, weil die Gegenwart von zu viel Bindemittel in einer Beschichtung die Bildqualität beim Druck herabgesetzt werden kann. Weiter kann die Gegenwart von zu viel Bindemittel in einer Beschichtung die Viskosität des Beschichtungsmaterials erhöhen, was den Beschichtungsprozess anspruchsvoller macht.

[0023] Alternativ können aktive Liganden an die Oberfläche von Aluminiumoxidpartikeln oder Pigmenten auch für andere Zwecke gebunden werden. Z.B. kann ein aktiver Ligand an eine Aluminiumoxidoberfläche gebunden werden, so dass der aktive Ligand eine interaktive Eigenschaft zwischen einer Tintenstrahlntinte und der Aluminiumoxidoberfläche verleibt, wenn gedruckt wird. In einer anderen Ausführungsform kann den Farbstoffen mehr Immobilität auf einem Substrat verliehen

werden, welches mit Aktivliganden-modifiziertem Aluminiumoxid, welches in der Beschichtung enthalten ist, beschichtet wird, wobei ein genauerer Druck erhalten wird. Zur Erläuterung eines spezifischeren Beispiels kann, wenn ein Amin an einen Boehmitpartikel gebunden oder adsorbiert ist, die Gegenwart einer solchen Zusammensetzung in einer Beschichtung Sulfonsäure- oder Carbonsäurefarbstoffe, welche in vielen Tintenstrahlentinten vorhanden sind, wenn sie einmal auf die Beschichtung gedruckt sind, anziehen.

[0024] In jedem Fall kann, sowohl das aktive Ligandenmolekül, welches an die Aluminiumoxidoberfläche zur Stabilisierung eines Partikels in einem Beschichtungsgefäß gebunden ist, als auch für die Wechselwirkung mit einem Farbstoff (oder beide) die Bindung durchgeführt werden, indem das Ligandenmolekül an eine Hydroxylgruppe gebunden wird, welche sich auf der Oberfläche eines Aluminiumoxidpartikels befindet. Wenn z.B. das Ligandenmolekül eine Karboxylgruppe aufweist, dann kann es mit der Hydroxylgruppe eines Boehmitpartikels reagieren. Alternativ kann ein aktiver Ligand an eine Aluminiumoxidoberfläche über eine Silan-Gruppe gebunden werden (und gegebenenfalls über eine Spacer-Gruppe). Durch Binden von aktiven Ligandenmolekülen an die Oberfläche von Aluminiumoxidpartikel oder Pigmente, können verbesserte Substratbeschichtungseigenschaften und Leistungsfähigkeiten erzielt werden, im Hinblick auf die bildformenden Tintenstrahlentinten. In Anbetracht des spezifischen Beispiels von Boehmit ist diese Substanz im Allgemeinen von polarer Natur. Durch Binden oder Adsorbieren eines organischen Moleküls an die Oberfläche können somit die Oberflächeneigenschaften weniger polar werden. Dies verleiht gute Eigenschaften bezüglich der Herstellung und Anwendung der Zusammensetzung als Beschichtung. Die organischere Oberfläche kann die Bindungseigenschaften von Boehmit verbessern und die Bindungswechselwirkungseigenschaften zwischen dem Boehmit und dem zugegebenen Bindemittel verbessern. Da jedoch der gebundene oder adsorbierte aktive Ligand vorzugsweise das Boehmit nicht vollständig einkapselt, kann das Boehmit seine Kernkationeneigenschaften erhalten, welche wirksam sind bei der Anziehung zwischen den Boehmitpartikeln und einem anionischen Farbstoff. Spezifischer können die Boehmitpartikel, da die Boehmitpartikel im Allgemeinen ein poröses Netzwerk aufweisen und die gesamte Oberfläche nicht beschichtet ist, immer noch Tinte in ihre Poren anziehen. Im weiteren können die anorganischen Kationen auf dem Boehmit mit organischen Kationen mit verbesserten Eigenschaften ersetzt werden.

[0025] Andere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden durch die Oberflächenmodifikation selbst bewirkt. Z.B. durch die Oberflächenmodifizierung an Aluminiumpartikeln, wie Boehmit, kann man den isoelektrischen Punkt der Zusammensetzung steuern. In anderen Worten, je nach dem ausgewählten, für die Bindung aktiven Liganden, kann ein Partikel konfiguriert werden für die Verwendung in gewissen pH-Umgebungen. Durch die Modifikation der Oberfläche von Boehmit, mit einem aktiven Liganden, kann das Boehmit seine Ionenaustauscheigenschaften und/oder Farbfixierungseigenschaften beibehalten, wobei sie gleichzeitig den zusätzlichen Vorteil besitzen, eine Beschichtung zur Verfügung zu stellen, welche massgeschneidert werden kann, um eine gewünschte Oberflächenladung und Farbfixierungseigenschaften zu besitzen. In einer Ausführungsform kann der aktive Ligand ein Ligand sein, welcher mit einem Farbstoff reaktiv ist, Teil eines Ionenaustauschsystems ist, Teil eines Farbfixierungssystems ist oder andere Additive binden kann, welche die Eigenschaften von Boehmit ändern, z.B. UV-absorbierende/-schützende Moleküle, Vernetzungsmittel, etc. Wenn ein Vernetzungsmittel aus aktiven Liganden verwendet wird, dann kann die Vernetzung zwischen der Boehmit modifizierten Zusammensetzung und einem vernetzenden Harz stattfinden, um die nasse und trockene physikalische Dauerhaftigkeit und Wasserresistenz zu verbessern.

[0026] Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung ist die Fähigkeit, einen gewünschten Liganden als Teil einer Aluminiummedienbeschichtung zur Verfügung zu stellen, worin der aktive Ligand sich nahe an oder auf der Oberfläche der Aluminiumpartikel befindet. Bei der Verwendung solcher Zusammensetzungen wird der aktive Ligand nahe dem Farbstoff platziert, welcher als Teil der Tintenstrahlentinte für den Druck eines Bildes verwendet wird. Da der aktive Ligand sich an der Oberfläche des Aluminiumoxides oder nahe daran befindet, ist eine kleinere Menge der aktiven Ligandenverbindungen für die Erzielung des gewünschten Resultates erforderlich. Die Anwendung der Oberflächen-modifizierten Aluminiumoxid-Beschichtungszusammensetzung kann durchgeführt werden, indem irgend eine Anzahl auf dem Fachgebiet bekannten Methoden verwendet wird, einschliesslich die Verwendung eines Luftmesserbeschichters, eines Klingenbeschichters, eines Rollenbeschichters (Gate-Roll-Coater), einem Rackel, einem Meyerstab, einer Rolle, einer Umkehrrolle, einem Tiefdruckbeschichter, einem Bürstenapplikator, einem Sprüher, einem Schlitzbeschichter und dgl. Das Trocknen der Beschichtung kann im Weiteren durch konventionelle Mittel durchgeführt werden, wie Warmluftkonvektion, Mikrowellen, Infraroterwärmung oder Lufttrocknung. Typische Substrate für die Beschichtung umfassen Filme, Papiere und fotografische Medien.

[0027] Wenn einmal ein Papier oder ein anderes Substrat gemäss den Prinzipien der vorliegenden Erfindung beschichtet ist, können die Farbstoffe ausgewählt werden für die Verwendung als Teil eines Systems oder Verfahrens, welche mit annehmbaren Bindungseigenschaften an den Boehmit gebundenen aktiven Liganden aufweisen, welcher als Beschichtung vorhanden ist. Alternativ kann eine Beschichtungszusammensetzung ausgewählt werden für die Verwendung nach der Bestimmung einer Tintenstrahlentinte oder Farbstoff für die Verwendung.

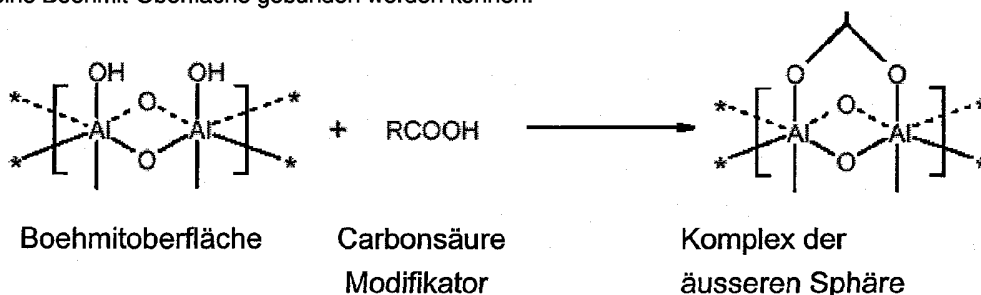
[0028] Zur Beschreibung der allgemeinen Prinzipien, welche im Zusammenhang mit der Modifikation eines Aluminiumpartikels stehen, wird die folgende beispielhafte präparative Ausführungsform dargelegt. Spezifisch kann die Oberfläche von Boehmit modifiziert werden, indem eine wässrige kolloidale Boehmitdispersion bei pH 3 bis 4 verwendet wird, gekocht/unter Rückfluss erwärmt während 5 bis 25 Stunden in Gegenwart eines Carboxyalkyls mit einer aktiven Ligandengruppe an oder auf dem Alkyl. Dies ist eine beispielhafte Ausführungsform.

[0029] Ob die Art der Bindung wie oben erfolgt oder durch andere Mittel, Beispiele von aktiven Ligandengruppen können Carbonsäure als solche, wie Propionsäure oder Milchsäure; und ein Amin, wie eine Aminosäure, z.B. Glycin oder Lysin; einen Alkohol, wie Phenol; einen Carboxyalkohol, wie Hydroxy-Essigsäure; ein quaternäres Amin, wie Betain oder Kombinationen davon umfassen. Beispiele der obigen Liganden, welche verwendet werden können, umfassen ebenfalls solche, welche an Aluminiumpartikel über eine Silan-Spacer-Gruppe gebunden sind. Z.B. können die obigen aktiven Liganden an Aluminiumpartikel durch eine silanhaltige Spacer-Gruppe gebunden werden. Andere Beispiele von aktiven Liganden, welche Teil von silanenthaltenden Spacer-Gruppen sind, können N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-Trimethylammoniumchlorid (TMAPS), 3-Methacryloxypropyl(trimethoxy)silan (MSPS), oder Glycidylpropoxysilan (GPS) umfassen. TMAPS, MAPS und GPS sind nur zu Beispielszwecken angegeben, da alle drei dieser aktiven Liganden eine Propyl- oder 3-Carbonsilan enthaltende Spacer-Gruppe umfassen. Da die Spacer-Gruppen-Länge nicht kritisch ist, können andere Spacer-Gruppen alternativ verwendet werden, wie Spacer-Gruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, und andere, welche hier beschrieben sind. Durch Variierung der aktiven Liganden-Variationen mit oder ohne Silan-Spacer-Gruppen (und bei welcher Länge) und wie die Liganden gebunden sind, wird der isoelektrische Punkt der Oberfläche massgeschneidert und die Steuerung der FarbabSORption kann durchgeführt werden.

[0030] Der pH-Bereich von 3 bis 4 wird für die Reaktion bevorzugt, obschon langsamere Reaktionen, welche funktionell sind, bei pH-Bereichen von 2 bis 3 und 4 bis 4,5 vorkommen können. Das Verhältnis von Carbonsäure zu Boehmit und der Reaktion pH kann das Ausmass der Reaktion steuern, wo eine tiefe Carbonsäurekonzentration, z.B. 0,5 bis 1 Gew.-% des aktiven Ligandenmoleküls, auf Basis der festen Boehmitmenge, eine Oberflächenmodifikation des Boehmit zu bewirken scheint, mit einem tiefen Prozentsatz löslicher Fraktion, welche produziert wird (Alumoxan). Höhere Verhältnisse, wie bis zum 50 Gew.-% Glycin oder Betain, auf Basis der Menge von Boehmit-Feststoffen, können eine zunehmende prozentuale Ausbeute einer löslichen Fraktion bewirken und eine sichtbare Umwandlung des festen Boehmits zu einer löslichen niedermolekularen Alumoxan-Struktur.

[0031] Die Formulierung von Papierbeschichtungen, welche das oberflächenmodifizierte Aluminiumoxid verwenden, können identisch sein zu Standard-Aluminiumoxid-Beschichtungen für die Tintenaufnahme, mit der Ausnahme, dass das Aluminiumoxidmaterial zuerst chemisch modifiziert (oder durch Adsorption modifiziert) wird. Z.B. kann ein quaternäres Amin-Additiv an das Aluminiumoxid mit einer viel kleineren Konzentration gebunden werden als wenn es nur zugemischt wird. Obschon eine kleinere Menge verwendet wird, kann eine äquivalente oder überlegene Wasser- und Nassschmutz-resistenz erzielt werden. Dispersionsstabilisierung der kolloidalen Aluminiumoxidpartikel durch stark basische Gruppen, wie diejenigen, welche durch die quaternäre Ammonium-Betain-Oberflächenmodifikation erzielt werden, kann bei höher prozentualen Aluminiumoxidbeschichtungsformulierungen bei ähnlicher Viskosität wie frühere unmodifizierte Aluminiumoxidbeschichtungs-Formulierungen, kosteneffizientere Beschichtungsapplikationen erlauben.

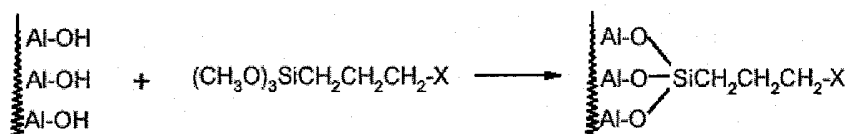
[0032] Nachstehend werden Beispiele von Modifikationsschemen angegeben, worin Carbonsäure enthaltende aktive Liganden an eine Boehmit-Oberfläche gebunden werden können.



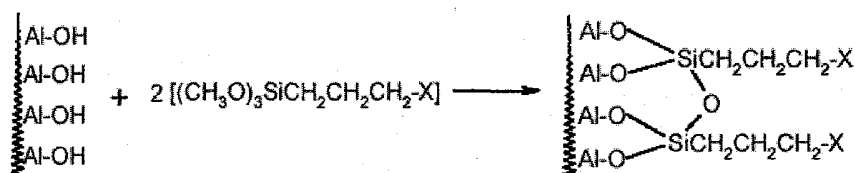
Formel 1

[0033] In der obigen Formel kann R irgendeine organische Gruppe sein, welche eine Carbonsäuregruppe (-COOH)-Funktionalität besitzt. Beispiele solcher RCOOH-Kombinationen können aliphatische Säuren, Hydroxysäuren, Aminosäuren oder quaternäre Aminosäuren umfassen.

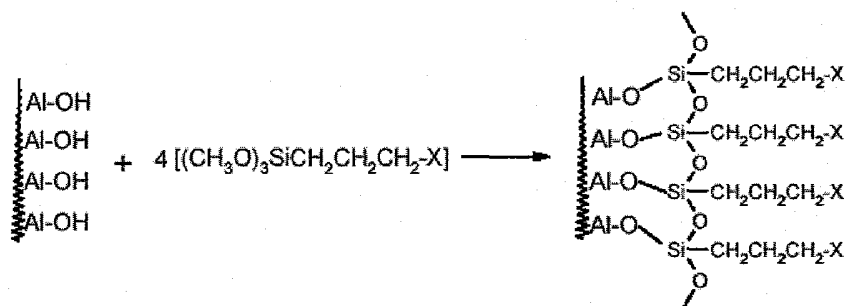
[0034] Nachstehend werden Beispiele von Modifikationsschemen angegeben, worin ein Organosilanmodifikator verwendet wird, um einen aktiven Liganden an eine Boehmitoberfläche zu binden. Z.B. 3-Amino-propyl-triethoxysilan [$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OHC}_2\text{CH}_3)_3$], Chlor-N,N,N-trimethyl-ammonium-propyl-trimethoxysilan [$\text{Cl}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$] und 3-Glycidoxy-propyl-trimethoxysilan [$3\text{-Glycidoxy-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$]. In diesen Beispielen können die Silan-Gruppen an die Aluminiumoxidoberfläche durch direkte Reaktion an der Oberfläche gebunden werden (Formel 2) durch eine Silan-Kondensationsoberflächenreaktion (Formel 3 und Formel 4) und/oder durch eine Partikelverbrückungsreaktion (Formel 5), wie nachstehend schematisch dargestellt ist



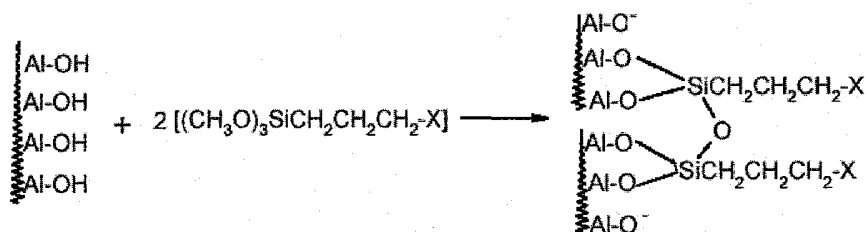
Formel 2



Formel 3



Formel 4



Formel 5

[0035] In den obigen Formeln kann X ein aktiver Ligand sein oder irgendeine Gruppe, welche mit einem aktiven Ligand reaktiv ist. Z.B. kann – wenn X eine reaktive Gruppe ist – X Amino-, Chlor-N,N,N-Trimethylammonium oder 3-Glycidoxy sein. Wenn X ein aktiver Ligand ist, kann X eine aliphatische Säure, eine Hydroxysäure, eine Aminosäure oder eine quaternäre Aminosäure sein. In den Ausführungsformen, die in den Beispielen 2 bis 5 gezeigt sind, sind Propyl-Gruppen vorhanden, welche gegebenenfalls als Spacer-Gruppen fungieren können. Andere Spacer-Gruppen können jedoch vorhanden sein, wie Spacer-Gruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Länge, entweder verzweigt oder gerade Ketten, je nach Bedarf. Andere Spacer-Gruppen können umfassen $-(\text{CH}_2)_b\text{NH}(\text{C})\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_a\text{O}(\text{CH}_2)_b-$, oder $(\text{CH}_2)_b\text{NH}-$, worin a 0 bis 3 Kohlenstoffatome und b 1 bis 10 Kohlenstoffatome bedeutet. Eine Spacer-Gruppe kann wirksam sein, um eine Distanz und eine Flexibilität zwischen den Aluminiumpartikeln und dem aktiven Liganden zu erzeugen.

[0036] Bezüglich jeder Ausführungsform, wo eine Carbonsäure-Gruppe verwendet wird, um eine Modifikation durchzuführen oder wo eine Organosilan-Gruppe für die Modifikation verwendet wird, sind die aktiven Liganden, welche verwendet werden, typischerweise die gleichen. In beiden Ausführungsformen können aliphatische Säuren, Hydroxysäuren, Aminosäuren und quaternäre Aminosäuren verwendet werden, um nur wenige zu erwähnen. Beispiele von aliphatischen Säuren umfassen Propionsäure, Milchsäure und Essigsäure. Beispiele von Hydroxysäuren umfassen Hydroxyessigsäure und

Hydroxybuttersäure. Beispiele von Aminosäuren umfassen Glycin, Alanin und Lysin. Ein Beispiel einer quaternären Aminosäure umfasst Betain.

[0037] Es gibt verschiedene Vorteile, welche realisiert werden können, wenn die Beschichtungen der vorliegenden Erfindung mit Tintenstrahl-tinten verwendet werden. Z.B. kann, wenn eine Amino-Gruppe als aktiver Ligand (typische Amine sind kationische bei tiefem pH) verwendet werden, wobei die Beschichtungen für anionische Farbstoffe anziehend sind. Obschon Aluminiumoxid eine gewisse Anziehung auf anionische Farbstoffe aufweist, kann die Anziehung stärker gemacht werden, wenn aktive Liganden mit einer kationischen Ladung verwendet werden. Zahlreiche aktive Liganden können im Weiteren den Vorteil der Stabilisierung erzielen durch beispielsweise die Deaktivierung von Ozon.

[0038] Zusätzlich zu diesen Vorteilen ist im Allgemeinen, da Aluminiumoxid eine anorganische Substanz ist, die Gegenwart von Van-der-Waals-Wechselwirkungen bei Beschichtungszusammensetzungen vom Aluminiumoxid selbst nicht vorhanden. Die Bindung eines organischen Liganden an der Oberfläche kann jedoch zu einer besseren Van-der-Waals-Wechselwirkung führen. Durch Binden eines aktiven Liganden, welcher von der Oberfläche des Aluminiumoxides vordringt, kann eine grössere Orientierungsfreiheit eines kationischen Rests erzielt werden. Dies ist insbesondere richtig, wenn eine Spacer-Gruppe vorhanden ist.

Beispiele

[0039] Die folgenden Beispiele erläutern verschiedene Aspekte von Beschichtungen für poröse Tintenstrahlmediensubstrate. Die folgenden Beispiele sollten nicht als Beschränkungen der Erfindung betrachtet werden, sondern sollen nur zeigen, wie die festen Beschichtungen gemacht werden können und Widerspiegelung der vorliegenden Erfindung.

Beispiel 1 – Herstellung von Glycin- und Betain-modifiziertem Boehmit

[0040] Ca. 50 g Boehmit (Disparl 9N6-80) wurde mit 0,5 Gew.% quaternärem Glycin (proteiniert, um ein quaternäres Amin herzustellen unter Verwendung eines Nieder-pH-Systems) und 0,5 Gew.% Betain beim pH 3,5 bis 4,0 (eingestellt mit verdünnter HNO₃) in kochendem Wasser während 48 Stunden. Der unlösliche Teil wurde abzentrifugiert und zweimal mit deionisiertem Wasser gewaschen. Es wurde kein freies Glycin in Überstand der zweiten Waschung mit Ninhydrin-Reagens nachgewiesen. Durch das modifizierte Boehmit ergab Ninhydrin einen Farbwechsel, einen 5%igen Gewichtsverlust bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA), zeigte Infrarot-Absorptionsbanden bei 1635 und 1407 cm⁻¹, was die Gegenwart eines gebundenen Carboxyls angibt, jedoch ebenfalls die Boehmit-Absorptionsbanden bei 3450 cm⁻¹.

Beispiel 2 – Herstellung von Glycin-modifiziertem Boehmit

[0041] Es wurde etwa 3,6 g Boehmit (Catapal 200) und 3,0 g Glycin zu 40 ml deionisiertem Wasser zugegeben. Die Zusammensetzung wurde magnetisch gerührt, auf 90° C erwärmt und unter diesen Bedingungen während 48 Stunden gelassen. Das System zeigte während dem gesamten Prozess eine tiefe Viskosität. Nach der Beendigung der Reaktion und Abkühlenlassen des Produktes, wurde 20 g der Produktsuspension durch eine 5000-NMWL-Filtermembrane filtriert und die unlöslichen Feststoffe oberhalb des Filterpapiers wurden sorgfältig mit deionisiertem Wasser gewaschen. Der unlösliche Feststoff und das lösliche Material im Filtrat wurde in einem Ofen getrocknet. Es wurden etwa 1,55 g unlöslicher Feststoff und 1,37 g eines löslichen Materials erhalten.

Beispiel 3 – Herstellung von mit Betain modifiziertem Boehmit

[0042] Ungefähr 3,6 g Boehmit (Catapal B) und 3,51 g Betain wurden in 40 ml deionisiertes Wasser unter mechanischem Rühren und Rückfluss während 68,5 Stunden gegeben. Das System zeigte eine hohe Viskosität bei einer hohen Temperatur, jedoch eine tiefe Viskosität bei Raumtemperatur. Nach der Beendigung der Reaktion und Abkühlung wurde 20,5 g Produktsuspension durch eine 5000-NMWL-Filtermembrane filtriert und die unlöslichen Feststoffe oberhalb des Filterpapiers wurden sorgfältig mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die unlöslichen Feststoffe und das lösliche Material im Filtrat wurden in einem Ofen getrocknet. Es wurden unlöslicher Feststoff (1,26 g) und 1,52 g lösliches Material erhalten.

Beispiel 4 – Herstellung von mit Milchsäure modifiziertem Boehmit

[0043] Etwa 3,6 g (60 mmol) Boehmit (Catapal B) und 4,24 g (40 mmol) Milchsäure (85%) wurde in 40 ml deionisiertes Wasser gegeben. Unter Magnetrühren wurde die Suspension während 24 Stunden unter Rückfluss erwärmt. Während der Reaktion nahm der pH-Wert von 2,08 (Raumtemperatur vor der Reaktion) auf 3,5 (Raumtemperatur nach der Reaktion) zu. Es wurden etwa 20 g der Produktsuspension durch eine 5000-NMWL-Filtermembrane filtriert und die unlöslichen Feststoffe oberhalb des Filterpapiers wurden mit deionisiertem Wasser gewaschen. Der zurückbleibende unlösliche Feststoff und das lösliche Material wurden in einem Ofen getrocknet. Es wurden etwa 0,92 g unlöslicher Feststoff und 1,48 g lösliches Material nach Verdampfen des Filtrates erhalten. Das resultierende Produkt war ein sehr trockenes festes Produkt, d.h. es gab keinen Beweis von flüssiger Milchsäure. Das Gewichtsverhältnis von Boehmit zu Säure betrug 1:0,84.

Beispiel 5 – Herstellung von mit Hydroxyessigsäure modifiziertem Boehmit

[0044] Etwa 3,6 g (60 mmol) Boehmit (Catapal B) und 4,34 (40 mmol) Hydroxyessigsäure (70%) wurden in 50 ml deionisiertes Wasser gegeben. Die Suspension wurde mechanisch gerührt und von 85 auf 90° C während 72 Stunden erwärmt.

Während der Reaktion stieg der pH-Wert von 2,14 (Zimmertemperatur vor der Reaktion) auf 3,22 (Zimmertemperatur nach der Reaktion) an, und die Dispersibilität von Boehmit wurde verbessert. Etwa 20 g der Produktesuspension (totaler Prozentsatz Feststoffe = 6,88%) wurde durch eine 5000-NMWL-Filtermembrane filtriert und die unlöslichen Feststoffe oberhalb des Filterpapiers wurden gewaschen mit deionisiertem Wasser. Der zurückbleibende Feststoff und das lösliche Material im Filtrat wurden in einem Ofen getrocknet. Es wurden ungefähr 0,6 g unlöslicher Feststoff und 0,75 g lösliches Material vom löslichen Teil nach der Verdampfung erhalten. Das feste Material, welches aus dem Filtrat bei der Verdampfung isoliert wurde, war sehr trocken und nicht klebrig. Das Gewichtsverhältnis von Boehmit zu Säure betrug 1:0,74.

Beispiel 6 – Herstellung von mit Propionsäure modifiziertem Boehmit

[0045] Etwa 25 g (417 mmol) Boehmit (Catapal B) und 2,50 g (33,8 mmol) Propionsäure wurden zu 72,5 g deionisiertem Wasser gegeben. Unter mechanischem Rühren wurde die Suspension von 85 auf 90°C erwärmt (da das System sehr viskos war unter Rückfluss, wurde mehr deionisiertes Wasser zugegeben und eine tiefere Reaktionstemperatur wurde eingestellt, im Vergleich mit anderen Beispielen) während 48 Stunden erwärmt. Während der Reaktion änderte sich der ursprüngliche pH von 4,2 nicht merklich. Die Dispersibilität des Boehmits wurde jedoch während dem Lauf der Reaktion verbessert. Das Reaktionsprodukt war viskos und opak. Etwa 10,0 g Produktsuspension wurden durch eine 5000-NMWL-Filtermembrane filtriert und die unlöslichen Feststoffe oberhalb des Filterpapiers wurden mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das unlösliche feste und lösliche Material im Filtrat wurde in einem Ofen getrocknet. Es wurden etwa 1,7 g unlöslicher Feststoff und ein kleiner Anteil von löslichem Material erhalten.

Beispiel 7 – Herstellung von mit Lysin modifiziertem Boehmit

[0046] Etwa 3,6 g Boehmit (Dispal 99N-80) und 7,12 g Lysin-HCl wurde in 60 ml deionisiertes Wasser gegeben und der pH der Suspension wurde mit Salpetersäure auf 4,0 eingestellt. Unter magnetischem Rühren wurde die Mischung auf 90°C erwärmt und die Temperatur während 72 Stunden gehalten. Das Suspensionssystem wurde viskos mit der zunehmenden Temperatur, jedoch reduzierte sich die Viskosität nach 24 Stunden Reaktionszeit. Nach der Abkühlung wurden etwa 20 g Produktsuspension durch eine 5000-NMWL-Filtermembrane filtriert und die unlöslichen Feststoffe oberhalb des Filterpapiers wurden vom Filterpapier mit deionisiertem Wasser gewaschen. Die unlöslichen Feststoffe und das lösliche Material im Filtrat wurden in einem Ofen getrocknet. Es wurden etwa 0,92 g unlöslicher Feststoff und 1,91 g lösliches Material erhalten. Im Rohmaterial war das Gewichtsverhältnis von Boehmit zu Lysin HCl 1:1.98.

Beispiel 8 – Herstellung von mit TMAPS modifiziertem Boehmit

[0047] Sechs Boehmitproben wurden dispergiert in und mit Chlortrimethylammoniumpropyl(trimethoxy)-Silan (TMAPS; N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid) umgesetzt und unter Erwärmen unter Rückfluss in Methylisobutylketon (MIBK) aufgelöst. Das Reaktionsausmass wurde durch Isolierung des Produktes unter Verwendung von Filtration oder Zentrifugation bestimmt und nach Backen des Produktes während 1 Stunde bei 110°C in einem konventionellen Ofen als rein analysiert (ungewaschen) oder vor der Analyse gewaschen. Der thermogravimetrische Gewichtsverlust misst direkt das Gewicht des verbrennbaren Teils (kohlenstoff- und stickstoffhaltiger Teil) der gebundenen Fraktion. Separat wurde der thermogravimetrische Analyse (TGA)-Gewichtsverlust mit einem Verlust einer aktuellen funktionellen Gruppe in Korrelation gebracht unter Verwendung der Infrarot-Absorptionsspektrografie, d.h. der Verlust von IR-Absorptionsbanden, welche dem TMAPS, der TGA-Proben bei verschiedener Temperatur während den Analysen zugeordnet wurden. Kleinere Gewichtsverluste kamen vor für niedere Prozentsätze TMAPS bezogen auf das Boehmitverhältnis und bei mit Wasser gewaschenen Proben wegen weniger gebundenen Fraktionen, welche in diesen Proben vorhanden sind. Es wurde ein Wasserwaschschritt verwendet, um einen Überfluss an TMAPS-Reagens zu entfernen. Der Gewichtsverlust, welcher durch TGA gemessen wurde, nahm bis 10% TMAPS bezogen auf das Boehmit-Verhältnis zu; nach dem Waschen wurde jedoch der Gewichtsverlust für alle Proben konstant bei 8% oder höher TMAPS zu Boehmit. Der konstante Gewichtsverlust zeigte an, dass das ungefähre Verhältnis 8% w/w TMAPS zu Boehmit ein stoichiometrisches Verhältnis von TMAPS-Molekülen zu den erhältlichen Boehmit-Oberflächenstellen ist.

[0048] Das Ausmass der Oberflächenmodifikation oder die Dicke der Organosilanschicht kann über einen Bereich von 0 bis 8 Gew.% für TMAPS oder in einem zweckmässigen Verhältnis für das stoichiometrische Gewicht eines anderen Silan-Agens variiert werden. Der Anteil der oberflächenreaktiven Gruppen, welcher somit zum Boehmit zugefügt wird, kann gesteuert werden, bis die gesamte Oberflächen-Boehmit-Stellen (z.B. =Al-OH) durch Chlortrimethylammoniumpropyl(trimethoxy)-Silan besetzt sind. Siehe die nachstehende Tabelle 1.

Tabelle 1. TGA-Gewichtsverlust bei 150° C bis 730° C von TMAPS-modifiziertem Boehmit.

Zugegebenes TMAPS: Boehmit (Gew.-%)	TGA Gewichtsverlust (150°C bis 170°C)	
	ungewaschen	Mit Wasser gewaschen
0,0	15,51%	15,51%

Zugegebenes TMAPS: Boehmit (Gew.-%)	TGA Gewichtsverlust (150°C bis 170°C)	
	ungewaschen	Mit Wasser gewaschen
2,0	16,63%	16,11%
4,0	17,56%	16,65%
6,0	18,31%	17,53%
8,0	19,10%	18,18%
10,0	19,91%	18,21%

Beispiel 9 – mit TMAPS modifiziertes Boehmit unter XPS

[0049] Wassergewaschene TMAPS-modifizierte Boehmitproben wurden einer Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS) unterworfen, welche die oberflächenspezifische Elementarzusammensetzung in den Boehmitproben misst. XPS zeigte, dass die Prozentsätze von Kohlenstoff, Stickstoff und Chlor an der Oberfläche um 8% w/w TMAPS-Verhältnis zu Boehmit zunahm, dass jedoch der Aluminium- und Sauerstoffgehalt im gleichen Bereich abnahm. Siehe nachstehende Tabelle 2

Tabelle 2. XPS-Oberflächenatomprozente für TMAPS-modifiziertes Boehmit

TMAPS-Reaktionsverhältnis zu Boehmit		XPS-Atomkonzentrationen						Molverhältnis zu Aluminium			
Wt.%	Mol%	Al _{2p}	Si _{2p}	C _{1s}	N _{1s}	O _{1s}	Cl _{2p}	Si	C	N	Cl
0,00	0,00	27,78	0,35	5,05	0,10	66,56	0,15	1,3%	18%	0,4%	0,5%
2,00	0,47	26,42	0,81	8,20	0,51	63,97	0,08	3,1%	31%	1,9%	0,3%
4,00	0,93	26,12	0,89	8,29	0,58	63,90	0,23	3,4%	32%	2,2%	0,9%
6,00	1,40	26,38	0,92	8,63	0,86	62,65	0,55	3,5%	33%	3,3%	2,1%
8,00	1,86	25,91	1,03	8,75	1,23	62,36	0,73	4,0%	34%	4,7%	2,8%

Beispiel 10 – Herstellung von mit TMAOS modifiziertem Boehmit unter Verwendung von verschiedenen Solventien

[0050] Die Oberflächenmodifikation von Boehmit mit TMAPS wurde ausgeführt, indem 10 g Boehmit mit 1 g TMAPS in 40 ml Lösungsmittel (Azeton, MEK oder MIBK) dispergiert wurde und dann während zwei Stunden unter Rückfluss gekocht wurde. Die Probe wurde mit einem Rotationsverdampfer abgedampft, in einem konventionellen Ofen bis zur Trockenheit erwärmt, um das Silan bei 150° C während 0,5–1 Std. einer Wärmefixierung zu unterwerfen. Die getrockneten Proben wurden zweimal mit Wasser gewaschen und redispersiert, anschliessend ultrafiltriert durch 5000 NMWL, oder alternativ zweimal mit Ethanol gewaschen und wieder dispergiert, gefolgt durch Dekantieren. Die gewaschenen Proben wurden in einem konventionellen Ofen getrocknet und die organischen Zusammensetzungen wurden nach TGA-Gewichtsverlust analysiert. Siehe die nachstehende Tabelle 3.

Tabelle 3. TGA-Gewichtsverlust im Temperaturbereich von 150° C bis 730° C von TMAPS-modifiziertem Boehmit

Lösungsmittel		TGA-Gewichtsverlust im Bereich von 150° C bis 730°C		
Typ	Sdp. (°C)	Ungewaschen	Wassergewaschen	Ethanolgewaschen
Aceton	56	19,49	16,79	16,57
MEK	80	19,73	16,23	16,67
MIBK	115–116	19,58	17,69	17,86
*MIBK	115–116	19,91	18,21	18,16

*Die Reaktionszeit betrug 12 Stunden statt 2 Stunden.

[0051] Die obige Tabelle 3 zeigt den TGA-Gewichtsverlust über einen Temperaturbereich von 150°C bis 730°C für die TMAPS-modifizierten Boehmite, die in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt wurden. Die Resultate zeigen an, dass die modifizierte Boehmitart in Lösungsmitteln mit höheren Siedepunkten eine bessere Lösungsmittelstabilität zeigte (Wasser oder Ethanol). Längere Reaktionszeiten verbesserten ebenfalls die Lösungsmittelstabilität. Es wurde ebenfalls gefunden, dass zusätzlich das Ausmass der Modifikation eine Funktion des Siedepunkts des Lösungsmittels oder der angewandten Temperatur beim Rückfluss bei der Oberflächenmodifikation und der Länge der Reaktionszeit ist. Lösungsmittel mit erhöhtem Siedepunkt oder längeren Reaktionszeiten ergaben bei konstanten Lösungsmitteltypen eine erhöhte Oberflächenmodifikation gemäss der Messung mit der TGA-Gewichtsverlustsmethode.

Beispiel 11 – Wasserstabilität der oberflächengebundenen Schicht auf TMAPS-modifiziertem Boehmit

[0052] Eine Probe eines 8%w/w TMAPS-modifizierten Boehmits wurde auf Wasserempfindlichkeit der Oberflächenmodifikation gegen Wasser oder Ethanol durch Tränkung geprüft. Es wurde gefunden, dass siedendes Wasser viel der Oberflächenmodifikation entfernt. Zu Vergleichszwecken besitzt ein unmodifiziertes Boehmit einen Wasserwert bei Raumtemperatur (R.T.) von 15,5, und einen Siedewasserwert von 15,5. Siehe nachstehende Tabelle 4.

Tabelle 4. TGA-Gewichtsverlust von 8% TMAPS-modifiziertem Boehmit als Funktion der Produkte durch Nässungszeit und der Temperatur

Durchnässungszeit (h)	Wasser mit Raumtemperatur (R.T.)	Siedendes Wasser
0	18,18	18,18
2	18,16	17,32
4	17,89	17,06
8	17,98	16,97
20	17,93	16,74
30	17,52	16,7
50	17,71	16,79

[0053] Die obige Tabelle 4 zeigt Daten für die Modifikation von Boehmit unter Verwendung von TMAPS unter Rückfluss in MIBK-Lösungsmittel und die Beibehaltung der Oberflächenmodifikation als Funktion der Wasserdurchnässungszeit nach der Reaktion.

[0054] Andere Silane, wie Acryl- oder Methacryl- (Alkene) modifizierte, Alkyn, Epoxy (Glycidyl), aromatische Alkohole, Thiol, Carboxylat, Sulfonat, Phosphonat, Phosphat oder Phosphatester, können verwendet werden, um eine Wasserresistenz des Drucks zu verbessern oder Reduktionen des zugegebenen Beschichtungsbindemittels zu erleichtern, in Abhängigkeit auf die Zusammensetzung des Drucksystems, welches angewandt wird oder der Art des zugegebenen Harzbindemittels und seines Mechanismus der Vernetzung oder der Assoziationsfilmbildung.

Beispiel 12 – Herstellung von mit MAPS modifiziertem Boehmit

[0055] Die Oberflächenmodifikation von Boehmit (Dispall 14N4-80) mit 3-Methacryloxypropyl(trimethoxy)-Silan (MAPS) wurde durchgeführt, indem 10 g Boehmit mit 1 g MAPS in Lösungsmittel dispergiert wurden, während einem Tag bei Raumtemperatur gerührt wurde. Die Probe wurde mit einem Rotationsverdampfer verdampft, in einem konventionellen Ofen bis zur Trockenheit erwärmt, um das Silan bei 110° C während 0,5–1 Stunde zu fixieren, zweimal wurde mit Ethanol gewaschen und wiederum im Ofen getrocknet. Lösungsmittel mit verschiedenen Zusammensetzungen von Ethanol und Wasser wurden ausprobiert, um den Lösungsmittelleffekt zu studieren. Es wurden keine signifikanten Lösungsmittelleffekte beobachtet. MAPS war zu mehr als 40% löslich in wässrigem Ethanol. Eine abnehmende oberflächengebundene Menge wurde bei wässrigen Reaktionen von TMAPS, 3-Aminopropyl(triethoxy)silan und anderen polaren Silangruppen mit Boehmit gefunden. Zu Vergleichszwecken betrug der TGA-Gewichtsverlust bei modifiziertem Boehmit 15,51%. Siehe die nachstehende Tabelle 5.

Tabelle 5. Oberflächenmodifikation von Boehmit mit MAPS als Funktion des Reaktionslösungsmitteltyps

Reaktionslösungsmittel	TGA-Gewichtsverlust im Bereich von 150 bis 730°C
Ethanol	17,75%
Ethanol:Wasser = 60:40	17,52%

Reaktionslösungsmittel	TGA-Gewichtsverlust im Bereich von 150 bis 730°C
EthanokWasser = 40,60	17,66%
Wasser	17,38%

Beispiel 13 – Herstellung von mit Glycidylpropoxysilan (GPS) modifiziertem Boehmit

[0056] Die Oberflächenmodifikation von Boehmit (Dispal 14N4-80) wurde durchgeführt, indem Boehmit in Ethanol dispergiert wurde und dann tropfenweise GPS zugefügt wurde. Das System wurde während etwa 10 Min. bei Raumtemperatur gerührt, zentrifugiert und im Vakuumofen über Nacht (< 60° C) getrocknet. Die Probe wurde dann auf 110° C erwärmt, um das Silankupplungsmittel auf der Oberfläche des Boehmits zu fixieren. Das resultierende trockene Pulver wurde zweimal mit 10 mal Ethanol gewaschen und wiederum im 110° C im Ofen getrocknet. Der Gewichtsverlust zwischen 150° C und 730° C wurde mit TGA gemessen, vor dem Waschen und nach dem Waschen (Tabelle 1). Wird der Gewichtsverlust von GPS-modifiziertem Boehmit vor dem Waschen und nach dem Waschen mit Ethanol verglichen, hatten die gewaschenen Proben wegen der Entfernung von freiem und oligomerem GPS weniger organischen Gehalt als die ungewaschenen Proben. Die Oberflächenmodifikation von Boehmit mit GPS kann somit in Ethanol und anschliessendem Waschen mit Ethanol durchgeführt werden. Die Oberflächenabdeckung erscheint nach nahezu 80% w/w GPS zu Boehmit beendet. Siehe die nachstehende Tabelle 6.

Tabelle 6. TGA-Gewichtsverlust von GPS-modifiziertem Dispal 14N4-80 im Temperaturbereich von 150–730°C

Dispal 14N4-80	GPS zugegeben Gew.-%	TGA-Gewichtsverlust (%) vor Waschen	TGA-Gewichtsverlust (%) nach Waschen	Delta Gewichtsverlust (%)
Rein	0,0	15,83	15,51	–0,32
GPS-A	5,4	18,01	17,12	–0,89
GPS-B	8,0	18,40	18,09	–0,31
GPS-C	12,0	19,16	18,79	–0,37
GPS-D	16,1	19,87	19,15	–0,72

Beispiel 14 – Herstellung von mit Glycin und Betain modifiziertem Boehmit

[0057] Es wurde eine Glycin- und Betain-modifizierte Boehmitprobe wie in Beispiel 1 hergestellt (0,5%/0,5% Glycin/Betain, bezogen auf das Gewicht). Zusätzlich wurde eine ähnliche Zusammensetzung wie diejenige, welche in Beispiel 1 beschrieben ist, hergestellt, mit der Ausnahme, dass der aktive Ligand nur Glycin war (1% Glycin, bezogen auf das Gewicht). Die Beschichtungspigmente wurden in Wasser dispergiert und mit 12 Gew.-% Airvol 523 (Polyvinylalkohol) gemischt, derart, dass der gesamte Feststoffgehalt etwa 14 Gew.-% betrug. Die Lösung wurde verwendet, um ein harzbeschichtetes Papier zu beschichten und dann getrocknet. Die Proben wurden dann mit einem DeskJet 970C-Drucker bedruckt und einem Wassertropfentest, einem Farbausblutungstest bei hoher Feuchtigkeit, einem Gasausbleichtest mit einem auf den Druck blasenden Ventilator und einem Lichtausbleichungstest bei 60 klux unter Verwendung von Fluoreszenzröhren mit kalten Weiss unterworfen. Die Resultate bezogen auf das unmodifizierte Boehmit sind die Folgenden gemäss den Tabellen 7 bis 10:

Tabelle 7. Wasserfestigkeit (OD)

Probe	k	c	m	y
0,5%/0,5% Glycin/Betain	0,33	0,08	0,08	0,18
1% Glycin	0,07	0,11	0,15	0,8
unmodifiziert	0,16	0,05	0,10	0,06

[0058]

Tabelle 8. Feuchtigkeitsfestigkeit (:m)

Probe	k halo	m halo	max Farbe-Farbe
0,5%/0,5% Glycin/Betain	168	102	411

Probe	k halo	m halo	max Farbe-Farbe
1% Glycin	389	142	640
unmodifiziert	361	112	577

[0059]

Tabelle 9. Gasausbleichung (% Verlust)

Probe	c	m	y
0,5%/0,5% Glycin/Betain	0,14	0,26	0,15
1% Glycin	0,13	0,22	0,09
unmodifiziert	0,08	0,24	0,20

[0060]

Tabelle 10. Lichtausbleichung (% Verlust)

Probe	c	m	y
0,5%/0,5% Glycin/Betain	0,24	0,13	0,11
1% Glycin	0,23	0,13	0,06
unmodifiziert	0,25	0,14	0,18

[0061] Das Glycin-modifizierte Boehmit zeigte eine verbesserte schwarze Wasserechtheit, eine verbesserte Gelbgasausbleichung und eine verbesserte Lichtausbleichung des Blattes. Das Glycin- und Betain-modifizierte Boehmit zeigte eine verbesserte Magenta-Wasserechtheit, eine Feuchtigkeitsfestigkeit über das Blatt, ein verbessertes Gelbgasausbleichen und ein verbessertes Lichtausbleichen über das Blatt in Bezug auf die nicht-modifizierte Probe.

[0062] Während die Erfindung unter Bezugnahme auf gewisse bevorzugte Ausführungsformen beschrieben wurde, kann eine Fachperson erkennen, dass zahlreiche Modifikationen Änderungen, Auslassungen und Substitutionen durchgeführt werden können, ohne dass vom Geist der Erfindung abgewichen wird. Es wird demzufolge beabsichtigt, dass die Erfindung einzig auf den Bereich der beiliegenden Ansprüche eingeschränkt werden soll.

Patentansprüche

1. Beschichtetes Mediensubstrat für das Tintenstrahldrucken, umfassend:
 - (a) ein Mediensubstrat mit,
 - (b) einer porösen Beschichtung darauf, welche Aluminiumoxidpartikel enthält, welche Oberflächenhydroxyle aufweisen, die durch einen gebundenen organisch aktiven Liganden modifiziert sind.
2. Beschichtetes Mediensubstrat gemäss Anspruch 1, worin das Aluminiumoxid, welches Oberflächenhydroxyle besitzt, Boehmit ist.
3. Beschichtetes Mediensubstrat gemäss Anspruch 1, worin der organisch aktive Ligand so konfiguriert ist, dass er mit anionischen Farbstoffmolekülen in Wechselwirkung treten kann.
4. Beschichtetes Mediensubstrat gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Aluminiumoxid durch einen aktiven Liganden über eine kovalente Bindung modifiziert ist.
5. Beschichtetes Mediensubstrat gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Aluminiumoxid durch einen aktiven Liganden über Adsorption modifiziert ist.
6. Beschichtetes Mediensubstrat gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Filmen, Papieren und fotografischen Medien.
7. Beschichtetes Mediensubstrat gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der aktive Ligand ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus aliphatischen Säuren mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Alkoholen, Hydroxysäuren, Aminosäuren, quaternären Aminosäuren und Kombinationen davon.
8. Beschichtetes Mediensubstrat gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, worin der organisch aktive Ligand eine Silan-Spacer-Gruppe umfasst und die Silan-Spacer-Gruppe kovalent an die Aluminiumoxidpartikel gebunden ist.

9. Beschichtetes Mediensubstrat gemäss Anspruch 8, worin der organisch aktive Ligand, welcher eine Silan-Spacer-Gruppe aufweist, ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-Trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid (TMAPS), 3-Methacryloxypropyl(trimethoxy)silan (MAPS) oder Glycidylpropoxysilan (GPS).
10. Beschichtetes Mediensubstrat gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Ligand eine Carboxylsäuregruppe besitzt und dass der organisch aktive Ligand an die Aluminiumoxidpartikel über ein reaktives Produkt einer Carbonsäuregruppe und mindestens einem der Oberflächenhydroxyle gebunden ist.
11. Tintensubstratkombination für die Produzierung von permanenten Tintenstrahldrucken umfassend:
 - (a) ein Substrat gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einer porösen Beschichtung; und
 - (b) eine Tintenstrahlntinte, enthaltend eine Zusammensetzung, welche für den Druck auf die poröse Beschichtung konfiguriert ist, wobei die genannte Tintenstrahlntinte weiter konfiguriert ist, dass sie mit den organischen aktiven Liganden der porösen Beschichtung in Wechselwirkung treten kann.
12. Kombination gemäss Anspruch 11, worin die Tintenstrahlntinte physikalisch mit den Aluminiumoxidpartikeln der mit dem aktiven Liganden modifizierten Aluminiumoxidpartikel in Wechselwirkung tritt.
13. Kombination gemäss Anspruch 11, worin die Zusammensetzung ein Farbstoff ist.
14. Kombination gemäss Anspruch 13, worin der Farbstoff entgegengesetzt zum aktiven Liganden geladen ist.