



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 07 280 T2 2004.09.02**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 152 902 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 07 280.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/03766**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 908 641.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/47421**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.02.2000**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **17.08.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **17.12.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.09.2004**

(30) Unionspriorität:  
**249110 12.02.1999 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**CH, DE, FR, GB, IT, LI, NL**

(73) Patentinhaber:  
**3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US**

(72) Erfinder:  
**WARNER, A., Elizabeth, Saint Paul, US; AUSTIN, R., Steven, Saint Paul, US**

(74) Vertreter:  
**Vossius & Partner, 81675 München**

(54) Bezeichnung: **Bildaufzeichnungsmedium und Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung**

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****Bildaufzeichnungsmedium und Verfahren zu dessen Herstellung und Verwendung**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Bildaufzeichnungsmedien für Thermo- oder Piezo-Tintenstrahldrucken, wobei die Medien eine poröse Beschichtung aufweisen, die ein mehrwertiges, kationisches Salz enthält.

[0002] Bildgegenstände sind im modernen Leben allgegenwärtig. Bilder und Angaben, die warnen, erziehen, unterhalten, werben, usw. sind auf einer Vielzahl von innen und außen gelegenen, vertikalen und horizontalen Oberflächen aufgebracht. Nicht einschränkende Beispiele von Bildgegenständen reichen von Anzeigen an Wänden oder an Seiten von Lastwägen, Postern, die das Erscheinen eines neuen Films bewerben, bis zu Warnschildern in der Nähe von Enden von Treppen.

[0003] Die Verwendung von Thermo- und Piezotintenstrahl-tinten hat in den vergangenen Jahren mit der beschleunigten Entwicklung von kostengünstigen und wirksamen Tintenstrahldruckern, Tintenabgabesystemen und dergleichen stark zugenommen.

[0004] Thermotintenstrahl-Hardware ist von einer Anzahl multinationaler Firmen im Handel erhältlich, ohne Einschränkung umfassend Hewlett-Packard Corporation von Palo Alto, CA, USA; Encad Corporation von San Diego, CA, USA; Xerox Corporation von Rochester, NY, USA; Lasertoaster Corporation von Eden Prairie, MN, USA; und Mimaki Engineering Co., Ltd. von Tokyo, Japan. Die Anzahl und Vielfalt an Druckern wechselt schnell in dem Maß, wie Druckerhersteller unaufhörlich ihre Produkte für Verbraucher verbessern. Drucker werden sowohl im Desktop-Format als auch im Breitformat hergestellt, in Abhängigkeit von der Größe des fertigen, gewünschten Bildgegenstandes. Nicht einschränkende Beispiele beliebter Thermotintenstrahldrucker in handelsüblicher Größe sind Encad's NovaJet Pro Drucker und H-P's 650C, 750C, und 2500CP Drucker. Nicht einschränkende Beispiele für beliebte Tintenstrahldrucker im Breitformat schließen H-P's DesignJet™ Drucker ein, wobei der 25000P bevorzugt wird, da er eine Auflösung von  $600 \times 600$  Punkte/inch<sup>2</sup> (dpi, Punkte/6,45 cm<sup>2</sup>) mit einer Tropfengröße um etwa 40 pl aufweist.

[0005] 3M vertreibt Graphik-Maker-Inkjet-Software, die für das Umwandeln digitaler Bilder aus dem Internet, aus Clip-Art oder digitalen Kameraquellen in Signale für Thermotintenstrahldrucker zum Drucken derartiger Bildgegenstände von Nutzen ist.

[0006] Auch Tintenstrahl-tinten sind im Handel von einer Reihe multinationaler Firmen erhältlich, insbesondere 3M, die ihre Serien 8551; 8552; 8553 und 8554 Tinten auf Pigmentbasis vertreibt. Die Verwendung von vier Grundfarben: Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz (im allgemeinen mit "CMYK" abgekürzt) erlaubt die Darstellung von nicht weniger als 256 Farben oder mehr im digitalen Bild.

[0007] Auch Medien für Tintenstrahldrucker erleben eine beschleunigte Entwicklung. Da Tintenstrahl-Abbildungsverfahren in Gewerbe- und Endverbraucheranwendungen in hohem Maß beliebt wurden, hat sich die Fähigkeit, für das digitale Drucken eines Farbbildes auf Papier oder anderen Aufzeichnungsmedien einen Personalcomputer zu verwenden, von Tinten auf Farbstoffbasis auf Tinten auf Pigmentbasis ausgeweitet. Und die Medien müssen sich diesem Wechsel anpassen. Tinten auf Pigmentbasis stellen haltbarere Bilder zur Verfügung, da die Pigmentteilchen, bevor sie unter Verwendung eines Thermotintenstrahldruckkopfes abgegeben werden, in einer Dispersion enthalten sind.

[0008] Tintenstrahldrucker sind für das elektronische Drucken im Breitformat für Anwendungen wie Zeichnungen für Ingenieurwesen und Architektur in allgemeinen Gebrauch gekommen. Wegen der Einfachheit der Anwendung und der Wirtschaftlichkeit von Tintenstrahldruckern verspricht dieses Abbildungsverfahren ein hervorragendes Wachstumspotential für die Druckindustrie zur Herstellung von Image-on-demand-Grafiken im Breitformat in Präsentationsqualität.

[0009] Die Komponenten eines Tintenstrahlsystems, das für das Erzeugen von Abbildungen verwendet wird, können daher in drei Hauptgruppen eingeteilt werden:

1. Computer, Software, Drucker.
2. Tinte.
3. Aufzeichnungsmedium.

[0010] Computer, Software und Drucker regulieren Größe, Anzahl und Anordnung der Tintentropfen und transportieren das Aufzeichnungsmedium durch den Drucker. Die Tinte enthält den Farbstoff, der das Bild bildet, und Trägermaterial für diesen Farbstoff. Das Aufzeichnungsmedium stellt den Empfänger zur Verfügung, der die Tinte aufnimmt und festhält. Die Qualität des Tintenstrahlbildes ist eine Funktion des Gesamtsystems. Am wichtigsten in einem Tintenstrahlsystem sind jedoch die Zusammensetzung und das Zusammenspiel zwischen Tinte und Aufzeichnungsmedium.

[0011] Die Bildqualität ist es, welche die betrachtende Öffentlichkeit und der zahlende Kunde sehen wollen und zu sehen verlangen. Vom Hersteller des Bildgegenstandes werden auch viele weitere Anforderungen an das System Tintenstrahlmedien/Tinte vom Druckgeschäft gestellt. Auch das Aussetzen an die Umwelt kann zusätzliche Anforderungen an die Medien und die Tinte stellen (in Abhängigkeit von der Anwendung der Gra-

fik). Am häufigsten ist die Haltbarkeit des Bildgegenstandes in feuchten innen oder außen liegenden Milieus erforderlich, insbesondere an Orten, an denen ein Durchtränken mit Regen oder schmelzendem Schnee oder Eis möglich ist.

[0012] Derzeitige Tintenstrahlaufzeichnungsmedien sind entsprechend der in U.S. Pat. Nr. 5,747,148 (Warner et al.) enthaltenen Offenbarung direkt mit einem zweischichtigen Aufzeichnungsmedium beschichtet und werden von 3M unter den Marken 3M™ Scotchcal™ Opaque Imaging Media 3657-10 und 3M™ Scotchcal™ Translucent Imaging Media 3637-20 vertrieben. Andere, von 3M vertriebene Produkte schließen Imaging Media Nr. 8522CP und 8544CP ein, wobei ersteres eine Beschichtung zur Regulierung des Punktwachstums auf der bilderzeugenden Schicht aufweist und letzteres ein Pigment-Managementsystem und ein Flüssigkeits-Managementsystem in den Poren der Membran hat. Mit der schnell zunehmenden Verwendung von Tintenstrahldrucksystemen für das Erzeugen von Grafiken im Breitformat mit digital hergestellten Bildern darauf werden mehr und bessere Tintenstrahlaufzeichnungsmedien benötigt, insbesondere diejenigen, welche auf die Präzisionsstufe und die Beleuchtungsanforderungen heranreichen, wie sie für photographisch erzeugte Bildgegenstände verwendet werden.

[0013] Diese Medien weisen Beschichtungen auf, die aus wässrigen Systemen bereitgestellt werden, entweder für gänzlich wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Inhaltsstoffe. Wasserlösliche Inhaltsstoffe sind für eine Verschlechterung der Haltbarkeit des Bildgegenstandes anfällig, wenn feuchte oder nasse Umgebungen angetroffen werden. Meistens muss das durch Drucken mit einer Tinte auf Wasserbasis erzeugte Bild fixiert werden, um Tintenmigration und eine Einbuße an Präzision der Bildgegenstände zu vermeiden. In Wasser dispergierbare Inhaltsstoffe sind während der Herstellung besonders schwer zu handhaben, um reproduzierbare bildaufnehmende Schichten auf Substraten zur Verfügung zu stellen. Das Arbeiten mit Zuführen der Beschichtungen in Emulsionsform bringt eine Anzahl zusätzlicher Herstellungsfaktoren mit sich, die Effizienz und Produktivität beeinflussen können.

[0014] WO-A-99/906219 beschreibt eine Zusammenfassung umfassend ein Salz eines zweiwertigen Metalls, wobei das Salz in einem wässrigen Leimungsmedium (engl. "sizing medium") bei einem pH-Wert von etwa 7 bis etwa 9 löslich ist. Das wässrige Leimungsmedium umfasst darüber hinaus ein Trägermittel und ein Leimungsmittel.

[0015] WO-A-95/28285 offenbart eine Aufzeichnungsbahn für Tintenstrahldrucken, umfassend einen Träger, wobei der Träger mit einer oder mehrerer Schichten, die wässrige Tinten aufnehmen können, beschichtet ist und die Aufzeichnungsbahn dadurch gekennzeichnet ist, dass die Beschichtung mindestens ein dreiwertiges Salz eines Metalls aus Gruppe IIIb des Periodensystems der Elemente oder Komplexe, die dreiwertige Ionen des Metalls aus Gruppe IIIb des Periodensystems der Elemente umfassen, umfasst.

[0016] In GB-A-2147003 ist ein Aufzeichnungsmedium für Tintenstrahldrucken beschrieben, umfassend ein Trägermaterial, das mindestens in dessen Oberflächenteil ein wasserlösliches Metallsalz, wobei die ionische Valenz dieses Metalls 2 bis 4 beträgt, und ein kationisches, organisches Material enthält.

[0017] In EP-A-O 736 392 wird ein Druckmedium offenbart, bei dem eine poröse, tintenaufnehmende Schicht auf einem Trägermaterial ausgestattet ist. Die tintenaufnehmende Schicht umfasst ein Aluminiumoxidhydrat mit Boehmit-Struktur und ein Bindemittel, wobei bei der Messung mit Tinte, die 0,1 Gew.-% eines oberflächenaktiven Mittels enthält, die für die Absorption von 30 ng Tinte erforderliche Zeit 400 ms oder weniger beträgt, die Adsorptionskapazität für Farbstoff in den Bereich von 900 bis 2.000 mg/m<sup>2</sup> fällt und der Index für die Adsorptionsrate für Farbstoff in den Bereich von 0,0 bis 5,0 fällt.

[0018] EP-A-O 199 874 beschreibt eine Tintenstrahlaufzeichnungsbahn, umfassend einen Träger und eine tintenaufnehmende Schicht, die Polyethylenoxid und einen weißen Füllstoff enthält.

[0019] Bevorzugt enthält die Schicht zusätzlich ein Harz, um die Bindungsstärke zu steigern und ein kationisches Harz oder Salz.

[0020] US-A-5,789,342 offenbart eine Zusammenstellung zur thermischen Farbstoffübertragung, umfassend: ein farbstoffabgebendes Element, umfassend einen Träger, der aufeinanderfolgend sich wiederholende Stücke an Farbstoffschichten eines in einem polymeren Bindemittel dispergierten Farbstoffes aufweist, wobei mindestens eines der Farbstoffstücke einen deprotonierten, kationischen Farbstoff enthält, der zu einem kationischen Farbstoff mit einer N-H-Gruppe, die Teil eines konjugierten Systems ist, reprotoniert werden kann, und mindestens eines der anderen Farbstoffstücke einen speziellen, anhängenden Farbstoff mit basischer Substitution enthält, und ein farbstoffaufnehmendes Element, umfassend einen Träger, der eine polymere, Farbstoff-Bilderzeugende Schicht aufweist, wobei das farbstoffaufnehmende Element in einer überlagerten Beziehung mit dem farbstoffabgebenden Element steht, so dass die Farbstoffschicht in Kontakt mit der polymeren Farbstoff-Bilderzeugenden Schicht steht. Die polymere Farbstoff-Bilderzeugende Schicht enthält ein hydratisiertes Übergangsmetall- oder metalloides Salz einer starken Säure.

#### Zusammenfassung der Erfindung

[0021] Ein Bildaufzeichnungsmedium, umfassend eine nicht-poröse Trägerschicht mit einer bilderzeugenden

Schicht auf einer Hauptoberfläche. Die bilderzeugende Schicht umfasst:

- a) ein wasserunlösliches Bindemittel in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-% bezogen auf die bilderzeugende Schicht;
  - b) wasserunlösliche und in organischem Lösungsmittel unlösliche Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm bis 25 µm; und
  - c) in organischem Lösungsmittel lösliches Salz eines mehrwertigen Kations in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% bezogen auf die bilderzeugende Schicht;
- wobei die bilderzeugende Schicht eine Vielzahl an Poren, die in der Lage sind, flüssige Tinte aufzunehmen, umfasst, und wobei die Poren ein Hohlraumvolumen von 20% bis 80% des Volumens der getrockneten bilderzeugenden Schicht aufweisen.

[0022] Die vorliegende Erfindung stellt darüber hinaus ein Verfahren zur Herstellung einer bilderzeugenden Schicht auf einem nicht-porösen Trägermedium zur Verfügung, um ein Bildaufzeichnungsmedium zu bilden, umfassend die Schritte:

- a) Aufbringen einer Beschichtungsformulierung auf Lösungsmittelbasis auf eine Hauptoberfläche eines nicht-porösen Trägermediums, wobei die Beschichtungsformulierung auf Lösungsmittelbasis umfasst:
  - i) ein wasserunlösliches Bindemittel,
  - ii) wasserunlösliche und in organischem Lösungsmittel unlösliche Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm bis 25 µm, und
  - iii) in organischem Lösungsmittel lösliches Salz eines mehrwertigen Kations, iv) ein organisches Lösungsmittel; und
- b) Verdampfen des organischen Lösungsmittels, um eine bilderzeugende Schicht zu bilden, so dass die bilderzeugende Schicht umfasst (i) ein wasserunlösliches Bindemittel in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-% bezogen auf die bilderzeugende Schicht, (ii) ein in einem wasserfreien, organischen Lösungsmittel lösliches Salz eines mehrwertigen Kations in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% bezogen auf die bilderzeugende Schicht und (iii) eine Vielzahl an Poren, die flüssige Tinte aufnehmen können, wobei die Poren ein Hohlraumvolumen von 20% bis 80% des Volumens der getrockneten bilderzeugenden Schicht aufweisen.

[0023] Die vorliegende Erfindung stellt eine Methode zur Verfügung, um eine für Tinte sehr aufnahmefähige Beschichtung auf einem nicht-porösen Medium zu erzeugen. Es kann daher jedes nicht-poröse Medium mit einer porösen, bildaufzeichnenden Schicht versehen werden, welche hervorragende Eigenschaften zur Tintenaufnahme in Verbindung mit hervorragenden Eigenschaften zur schnellen Tintenfixierung zur Verfügung stellt. Da das Bindemittel in Wasser unlöslich ist, ist das Medium sehr wasser- und feuchtigkeitsbeständig.

[0024] Die vorliegende Erfindung weist besonderen Nutzen zur Herstellung von Bildgegenständen unter Verwendung von Tintenstrahldruckern im Breitformat und Tinte auf Pigmentbasis auf. Die vorliegende Erfindung löst das Problem, genaue, digital hergestellte Bildgegenstände mit Inhibitoren für Tintenmigration auf Tintenstrahlaufzeichnungsmedien zu erhalten, um wasserhaltige Umgebungsbedingungen zu überdauern, die andernfalls einen Verlust an Genauigkeit des Bildgegenstandes verursachen würden.

[0025] Mit derartigen genauen, haltbaren Bildgegenständen, die mit den erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsmedien hergestellt werden können, kann ein Fachmann photographisch hergestellte Bildgegenstände durch digital hergestellte Bildgegenstände unter Verwendung von Tintenstrahl-tinten ersetzen. Anders ausgedrückt, die erfindungsgemäßen Bildgegenstände weisen Genauigkeit und Beleuchtungsanforderungen auf, wie sie im Wesentlichen mit durch photographische Verfahren hergestellten Bildgegenständen übereinstimmen. Digital hergestellte Bildgegenstände haben den großen Vorteil, über Ausrüstung zur Telekommunikation elektronisch verteilt werden zu können. Ein Fachmann kann daher ein Bild an viele körperlich entfernte Orte unter Verwendung sicherer Datenübertragungsleitungen oder dem Internet zum späteren Tintenstrahldruck an derartigen entfernten Orten verteilen. Die Mittel zur Kommunikation verbunden mit den Medien, die für den Druck haltbarer, genauer Bildgegenstände geeignet sind, verändert die Art und Weise, wie Unternehmen oder Organisationen in brillanten, vielfarbigen Bildgegenständen warnen, erziehen, unterhalten oder werben.

[0026] Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Medien von der Betrachtungsseite her beleuchtet werden, eine reflektierende Beleuchtungseigenschaft, oder sie können von der nicht betrachteten Seite her beleuchtet werden, eine transmissive Beleuchtungseigenschaft. Die brillanten, vielfarbigen Bildgegenstände sind daher zur Betrachtung in natürlichem oder künstlichem Licht ohne Verlust an Farbqualität unabhängig vom Ort der Lichtquelle geeignet.

[0027] Das Trägermedium ist eine nicht-poröse Folie, die für von hinten beleuchtete (transmissive) oder opake (reflektierende) Betrachtungsanwendungen, oder für beides, geeignet ist. Das Trägermedium ist insbesondere für rückseitenbeleuchtete Beschilderungsmaterialien vom starren, hineinsteckbaren Typ für Lichtkästen geeignet. Eine andere Ausführungsform der Erfindung ist daher eine Kombination von durchscheinenden Bahnen oder durchsichtigen Bahnen und obigem Tintenstrahlaufzeichnungsmedium, das ebenfalls durchschei-

nend ist, wodurch ein rückseitenbeleuchteter Einsteck-Bildgegenstand erzeugt wird. Die getrocknete Beschichtungsschicht kann, falls sie auf einer klaren Polyesterfolie beschichtet wird, sowohl als Diffusor mit guter Lichtdurchlässigkeit als auch als vorstehend beschriebene, bilderzeugende Schicht dienen.

[0028] Nach dem Drucken eines Bildes unter Verwendung eines Tintenstrahldruckers mit Tinten entweder auf Farbstoff- oder auf Pigmentbasis kann das erfindungsgemäße Tintenstrahlaufzeichnungsmedium eine durchscheinende Graphik ergeben, die in einem Lichtkasten betrachtet werden kann, wenn die Beleuchtung sowohl an als auch aus ist.

[0029] Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend bezeichneten Tintenstrahlaufzeichnungsmediums, wobei eine Beschichtungsformulierung auf Lösungsmittelbasis, wie nachstehend beschrieben, auf einer Hauptoberfläche des nicht-porösen Trägermediums aufgebracht wird und anschließend das Lösungsmittel verdampft wird, um eine bilderzeugende Schicht zu bilden.

[0030] Noch eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Tintenstrahlaufzeichnungsmedium, das eine bilderzeugende Schicht und auch ein darauf gedrucktes Bild aufweist, wobei das Bild nach dem Trocknen durch Warmwalzen fixiert ist. Dieser fertige Gegenstand umfasst daher nacheinander eine Trägerfolie (wie Polyester), eine Schmelzklebstoffschicht und eine poröse Beschichtung, welche als tintenstrahlaufzeichnende Schicht fungiert und gute Bilder ergibt.

[0031] In einer anderen Ausführungsform wird der Gegenstand gedruckt, trocknen gelassen und durch Warmwalzen mit einem Schmelzklebstoff-Überlaminat laminiert, und das Bild wird dadurch zwischen den zwei Schichten des Schmelzklebstoffes eingekapselt. Die poröse Beschichtung wird etwas transparent, was das Eindringen des Schmelzmaterials in die Poren anzeigt, und das Bild ist nun vor direkter Exposition gegenüber den Naturkräften wie Wasser und direkter Exposition gegenüber Luft geschützt. Nach dem Einkapseln nimmt die Abriebsfestigkeit und die Festigkeit der Beschichtung zu, da die Schicht nun mehr einer durchgehenden Folie ähnelt und nicht durch die häufigen Poren, die wenigstens teilweise durch das Schmelzmaterial gefüllt wurden, geschwächt wird.

[0032] Ein Vorteil der Erfindung ist, dass die Beschichtungsformulierung auf Lösungsmittelbasis die Komplexität der Herstellung beim Ausbringen einer Beschichtungsschicht auf ein Trägermedium gering hält.

[0033] Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den abhängigen Ansprüchen beschrieben.

[0034] Andere Eigenschaften und Vorteile werden in Bezug auf die nachstehenden Ausführungsformen der Erfindung erklärt.

#### Nicht-poröses Trägermedium

[0035] Das für die vorliegende Erfindung verwendbare Trägermedium kann jedes polymere Material sein, das mit einer Beschichtungsformulierung auf Lösungsmittelbasis gleichmäßig beschichtet werden kann, um ein erfindungsgemäßes Tintenstrahlaufzeichnungsmedium zu erzeugen. Das Trägermedium kann transparent, klar, durchscheinend, gefärbt, ungefärbt oder opak oder eine Kombination daraus sein, wie von den Herstellern des Bildgegenstandes gefordert.

[0036] Die Trägerschicht weist bevorzugt eine Dicke von 25 µm (microns) bis 750 µm (microns) auf, stärker bevorzugt von 50 µm (microns) bis 250 µm (microns).

[0037] Die Trägerschicht kann starr, flexibel, elastisch oder anders sein, wiederum so, wie es von den Herstellern des Bildgegenstandes gefordert wird.

[0038] Nicht limitierende Beispiele an Polymeren, die zur Herstellung des Trägermediums geeignet sind, schließen Polyolefine, Polyurethane, Polyester, Acrylate, Polycarbonate, Polyvinylchloride und andere Vinylpolymere und -copolymere, Polystyrole ein. Gegenwärtig bevorzugt ist eine Polyesterfolie im Dickebereich von 110 bis 180 µm Dicke, aus Kostengründen und wegen der Handhabung.

[0039] Die Größe des Trägermediums wird lediglich durch das Fassungsvermögen des Druckers begrenzt, den das Medium zum Druck passieren kann. Drucker für den persönlichen Gebrauch oder Geschäftsgebrauch sind gewöhnlich kleinformatig, das heißt, haben weniger als 56 cm Druckbreite, wohingegen Drucker für die Verwendung im Handel oder in der Industrie gewöhnlich großformatig sind, das heißt, eine Druckbreite von mehr als 56 cm aufweisen. In dem Maß wie die digitale Revolution im Bereich der Bildgegenstände weiter fortschreitet, werden mehr und mehr Anwendungsgebiete für Tintenstrahldrucker entdeckt, insbesondere für die Gewerbegebiete, welche ein Bild vor dem Druck an viele Orte verteilen.

#### Bilderzeugende Schicht

##### In Lösungsmittel lösliche Salze eines mehrwertigen Kations

[0040] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten, in Lösungsmittel löslichen Salze eines mehrwertigen

Kations stellen ein entscheidendes Element für genaue, haltbare Bildgegenstände zur Verfügung: Hemmung der Tintenmigration auf einer bilderzeugenden Schicht in Anwesenheit von Wasser, wobei die bilderzeugende Schicht wasserunlöslich ist. Diese kationischen Salze Wechselwirken mit den Pigmentteilchen der Tinte, um derartige Pigmentteilchen innerhalb der porösen bilderzeugenden Schicht zu fixieren.

[0041] Nicht einschränkende Beispiele an in Lösungsmittel löslichen, kationischen Salzen schließen diejenigen Salze ein, die aus einem Kation, ausgewählt aus Zink, Aluminium, Calcium, Magnesium, Chrom und Mangan, und einem Anion, ausgewählt aus Chlorid, Bromid, Iodid und Nitrat, aufgebaut sind.

[0042] Bevorzugte Beispiele derartiger Salze schließen wasserfreies Zinkbromid, wasserfreies Calciumbromid und wasserfreies Calciumchlorid ein.

[0043] Die Menge an Salzen, die in der Beschichtungslösung zur Beschichtung des Trägermediums verwendet wird, reicht von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% und bevorzugt von 0,75 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Feststoffe der Beschichtungsformulierung.

#### Lösungsmittel

[0044] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten organischen Lösungsmittel sind in der Lage, die in Lösungsmittel löslichen Salze eines mehrwertigen Kations und andere Inhaltsstoffe der Beschichtungsformulierung bevorzugt allein oder im Gemisch mit einem anderen organischen Lösungsmittel zu lösen. Nicht einschränkende Beispiele derartiger organischer Lösungsmittel schließen ein: Ketone, wie Methylethylketon, Aceton, Isobutylketon, Cyclohexanon und Methylisobutylketon; Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, Heptan, Toluol, und Xylol; Alkohole wie Ethanol, Butanol, Isopropanol, Pentanol; Mineralöle; Ester wie Ethylacetat und Butylacetat; PM-Acetate; Carbitolacetat; und Glycolalkylether und Kombinationen davon.

[0045] Organische Lösungsmittel, die für die vorliegende Erfindung bevorzugt sind, weisen begrenzte nachteilige Wirkungen auf die Umwelt auf. Besonders bevorzugte organische Lösungsmittel weisen einen Siedepunkt zwischen 80°C und 160°C auf.

#### Bindemittel

[0046] Bevorzugte Bindemittel für die Rückhaltung der in Lösungsmittel löslichen Salze eines mehrwertigen Kations in der bilderzeugenden Schicht sind kostengünstig und weisen die Eigenschaften leichter Herstellung und Verarbeitung auf und sind in der Lage, auf den vorstehend beschriebenen Trägermedien robuste Schichten zu bilden, mit oder ohne Verwendung einer Grundierschicht (engl. "primer layer") zwischen bilderzeugender Schicht und Trägermedium. Diese sind wasserunlöslich, und die Bindemittel sollten in dem Lösungsmittel, welches für die Beschichtungsformulierung verwendet wird, löslich sein, um gleichmäßigen Auftrag der Beschichtung auf die Trägerschicht zu gewährleisten.

[0047] Nicht einschränkende Beispiele für Bindemittel schließen Acrylsäurecopolymere, Poly(meth)acrylate, Polyvinylacetate (wie Polyvinylbutyral und Polyvinylformal), Vinylacetatcopolymere, Polyurethane, Vinylchloridpolymere und -copolymere wie VYNS (ein Copolymer aus Vinylchlorid und Vinylacetat von Union Carbide aus Danbury, CT, USA), VAGH (ein Terpolymer aus Vinylchlorid, Vinylacetat und Vinylalkohol von Union Carbide aus Danbury, CT, USA) und dergleichen, die dem Fachmann zur Herstellung qualitativ hochwertiger, kostengünstiger Schichten in Laminatkonstruktionen bekannt sind. Diese Bindemittel sind als Harze im Handel von großen und kleinen Herstellern leicht erhältlich. Besonders bevorzugte Bindemittel für die vorliegende Erfindung schließen Methylmethacrylatpolymer der Marke Paraloid™ B82 von Rohm und Haas aus Philadelphia, PA, USA und VYHH (ein Copolymer aus Vinylchlorid und Vinylacetat von Union Carbide aus Danbury, CT, USA) ein.

[0048] Die Menge an Bindemittel, die in der Beschichtungslösung zur Beschichtung des Trägermediums verwendet wird, reicht von 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% und bevorzugt von 20 Gew.-% bis 40 Gew.-% bezogen auf den gesamten Beschichtungsfeststoff.

#### Teilchen

[0049] Die Beschichtungsformulierung schließt Teilchen in einer Menge und einer Größe ein, die ausreicht, um die Bereitstellung einer porösen Struktur in der endgültigen bilderzeugenden Schicht zu unterstützen.

[0050] Die Teilchen können zusätzlich Oberflächenvariation und Schutz für die Teilchen auf Pigmentbasis bereitstellen, die in den Tintenstrahlentinten für das endgültige Produkt zugeführt werden.

[0051] Nicht einschränkende Beispiele für Teilchen schließen die im Stand der Technik offenbarten ein, wie Stärke, Siliciumdioxid, Zeolithe, Tonpartikel, unlösliche Silicate, wie Calciumsilicat, Aluminiumoxid, Talk, Titandioxid und dergleichen. Da die Beschichtungsformulierung auf Lösungsmittel basiert, müssen die Teilchen in den für die Beschichtungsformulierungen verwendeten Lösungsmitteln unlöslich sein. Darüber hinaus wurde in der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass ein vernetztes Polyvinylpyrrolidonteilchen besonders nützlich

für das Bereitstellen eines guten Bildes ist, falls mit wässrigen Tintenstrahl-tinten auf Pigmentbasis oder Farbstoffbasis gedruckt wird. Es ist auch von Vorteil, dass ein Aufzeichnungsmedium wie beschrieben, obwohl es in erster Linie für das Aufnehmen von Tintenstrahl-tinten auf Pigmentbasis zum Erhalt eines wasserfesten, gegenüber Ausbleichen beständigen Bildes Verwendung findet, gegebenenfalls ebenso für den Druck mit Tinten auf Farbstoffbasis verwendet werden kann. Derartige vernetzte Polyvinylpyrrolidonteilchen sind in einer Anzahl von Teilchen-Größenverteilungen aus einer Reihe von Quellen im Handel erhältlich, einschließlich BASF aus Wyandotte, MI, USA unter dem Markennamen Luvicross M™.

[0052] Die mittlere Teilchengröße der Teilchen reicht von 1 µm bis 25 µm und bevorzugt von 4 µm bis 15 µm.

[0053] Falls ein vernetztes Polyvinylpyrrolidonteilchen mit einem Bindemittel und einem in einem Lösungsmittel löslichen Salz eines mehrwertigen Kations in der Beschichtungsformulierung verwendet wird, wird die zu verwendende Menge an Teilchen durch deren Gewicht/Gewicht-Verhältnis zum Bindemittel bestimmt. Das Teilchen : Bindemittel w/w (Gewicht/Gewicht)-Verhältnis kann von 1:1 bis 9:1 reichen und bevorzugt von 1,7:1 bis 2,0:1 und ist am stärksten bevorzugt etwa 1,8:1. Andere Teilchen können ein davon verschiedenes w/w-Verhältnis zum Bindemittel erfordern, da es eigentlich das V/V (Volumen/Volumen)-Verhältnis ist, das für die bilderzeugende Schicht, nachdem das Lösungsmittel verdampft ist, für das Bindemittel von Bedeutung ist, um die Teilchen ausreichend an Ort und Stelle zu halten.

[0054] Da das Trägermedium eine feste Folie ohne jegliche erkennbare Porosität ist, stellt die vorliegende bilderzeugende Schicht, umfassend Teilchen mit dem Bindemittel und den in Lösungsmittel löslichen Salzen eines mehrwertigen Kations in der Beschichtungsformulierung, inhärent eine Porosität für die bilderzeugende Schicht zur Verfügung. Obwohl nicht an diese Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass eine poröse Beschichtungsschicht durch das Verdampfen des Lösungsmittels aus der Beschichtungsformulierung gebildet wird, wodurch eine ungeordnete Ansammlung von durch das Bindemittel gebundenen Teilchen zurückbleibt, innerhalb derer sich die in Lösungsmittel löslichen Salze eines mehrwertigen Kations befinden. Die Poren sind in der Lage, die Tinte schnell aufzunehmen und ein schnell trocknendes Medium zur Verfügung zu stellen. Diese poröse Struktur kann durch die Verwendung von Teilchen, die von unregelmäßiger Form sind (zum Beispiel nicht kugelförmig), erleichtert werden. Die bilderzeugende Schicht ist dem beliebten Konfekt "Erdnusskrokant" (engl. "peanut brittle") nicht unähnlich, wobei das Bindemittel die "Erdnuss"-Teilchen zusammenhält und durch Lösungsmittelverdampfung enorme Porosität im Bindemittel "Krokant" gebildet wird.

#### Optionale Grundierschicht

[0055] In Abhängigkeit von der Art des Trägermediums kann eine Grundierschicht zwischen dem Trägermedium und der durch das System auf Lösungsmittelbasis aufgetragenen bilderzeugenden Schicht zur Verfügung gestellt werden, um eine ausgezeichnete Oberfläche für die bilderzeugende Schicht zur Verfügung zu stellen. Nicht einschränkende Beispiele derartiger Grundierschichten schließen Polyvinylidenchlorid oder Lösungsmittel-Adhäsionsgrundierungen ein, wie sie sich auf dem Polyester der Marke Mitsubishi Diafoil™ 4507 (erhältlich von Mitsubishi Polyester Film, 2001 Hood Road, P. O. Box 1400, Greer, South Carolina 29652) finden.

[0056] Optional oder zusätzlich zur Grundierung des Trägermediums können Behandlungen zur Oberflächenveränderung verwendet werden, um die Haftung an der Trägerfolie zu verstärken, wie Corona-Behandlung, Oberflächenabtragen, Oberflächenabschleifen, und dergleichen, die dem Fachmann bekannt sind.

#### Optionale Klebstoffschicht und optionale Trennlage

[0057] Das Aufzeichnungsmedium hat optional eine Klebstoffschicht auf der gegenüberliegenden Hauptoberfläche des Trägermediums, welche optional aber bevorzugt durch eine Trennlage geschützt ist. Nach dem Abbilden kann das Bildaufzeichnungsmedium an eine horizontale oder vertikale, innen oder außen gelegene Oberfläche geklebt werden, um zu warnen, erziehen, unterhalten, werben, etc.

[0058] Die Wahl des Klebstoffes und der Trennlage hängt von der gewünschten Verwendung des Bildgegenstandes ab.

[0059] Haftklebstoffe können jeder herkömmliche Haftklebstoff sein, der sowohl auf der Membran als auch auf der Oberfläche des Gegenstandes haftet, auf welchem das Tintenstrahl-aufzeichnungsmedium mit dem dauerhaften, genauen Bild platziert werden soll. Haftklebstoffe sind allgemein in Satas, Ed., Handbook of Pressure Sensitive Adhesives **2nd** Ed. (Von Nostrand Reinhold, 1989) beschrieben. Haftklebstoffe sind aus einer Reihe von Quellen kommerziell erhältlich. Besonders bevorzugt sind Acrylathaftklebstoffe, die von Minnesota Mining and Manufacturing Company of St. Paul, Minnesota, kommerziell erhältlich und in U. S. Pat. Nr. 5,141,790, 4,605,592, 5,045,386 und 5,229,207 und EPO Patentveröffentlichung EP 0 570 515 B1 (Steelman et al.) allgemein beschrieben sind. Ein weiterer geeigneter Klebstoff ist in dem zugleich angemeldetem U.S.-Patent Nr. 6,197,397 des selben Inhabers offenbart.

[0060] Trennlagen sind ebenfalls bekannt und im Handel von einer Reihe von Quellen erhältlich. Nicht einschränkende Beispiele für Trennlagen schließen ein: siliconbeschichtetes "Kraft"-Papier, siliconbeschichtetes

polyethylenbeschichtetes Papier, siliconbeschichtete oder nicht beschichtete polymere Materialien wie Polyethylen oder Polypropylen, sowie vorstehend genannte Trägermaterialien, welche mit polymeren Trennmaterien wie Siliconharnstoff Urethanen und langkettigen Alkylacrylaten, wie in U.S.-Pat. Nr. 3,957,724; 4,567,073; 4,313,988; 3,997,702; 4,614,667; 5,202,190; und 5,290,615 definiert, beschichtet sind; und die Lagen, die als Lagen der Marke Polyslik<sup>TM</sup> von Rexam Release aus Oakbrook, IL, USA und als Lagen der Marke EXHERE von P. H. Glatfelter Company aus Spring Grove, PA, USA, erhältlich sind.

[0061] Alternativ können mechanische Befestigungsmittel auf der gegenüberliegenden Oberfläche zur Verfügung gestellt werden, wie in zugleich angemeldetem U.S.-Patent Nr. 6,410,099 des selben Inhabers offenbart.

[0062] Das Tintenstrahlaufzeichnungsmedium hat, falls es in einer einsteckbaren, rückseitenbeleuchteten Anwendung verwendet wird, keinen Klebstoff oder kein mechanisches Befestigungsmittel auf der gegenüberliegenden Hauptoberfläche des Mediums, obgleich Klebstoffe und Befestigungsmittel auf die Randgebiete des Mediums beschränkt sein können, um das Bildmedium auf stützenden, starren Bahnen zu befestigen. Die auf ein transparentes oder durchscheinendes Aufzeichnungsmedium aufgebrachte durchscheinende Beschichtung kann auch in Anwendungen auf Zweitoberflächen verwendet werden, zum Beispiel durch Befestigen des Bildgegenstandes auf der Innenseite einer transparenten Betrachtungsfläche, wie einem Fenster oder der Kunststoffvorderseite eines Lichtkastens, einer Verkaufsmaschine, etc. unter Verwendung einer transparenten, zweiseitigen Klebstoffbahn, wie 8560 Anwendungsklebstoff (erhältlich von 3M Commercial Graphics Division, 3M Center, Maplewood, Minnesota 55144-1000).

#### Optionale Zusatzstoffe

[0063] Optionale Zusatzstoffe für die bilderzeugende Schicht könnten Zusatzteilchen wie Siliciumdioxid oder Titandioxid einschließen, um die optische Opazität zu erhöhen. Derartige Zusatzteilchen können optional kleiner als 1 µm sein und sind bevorzugt von einer Größe zwischen 10 und 100 nm. Optional können auch UV- und/oder Wärmestabilisatoren zugegeben werden, wie Lichtstabilisatoren auf Basis gehinderter Amine (HALS), UV-Absorber, Antioxidantien und Wärmestabilisatoren. Derartige Zusatzstoffe sind im Fachgebiet bekannt und sind von Firmen, wie Ciba Geigy Additives (7 Skyline Drive, Hawthorne, NY 105322188), Cytec Industries Inc. (P.O. Box 426, Westmont, IL 60559-0426), Sandoz (4000 Monroe Road, Charlotte, NC 28205) oder BASF (BASF Aktiengesellschaft Farbmittel und Prozeßchemikalien, 67056 Ludwigshafen, Deutschland) erhältlich. Andere Zusatzstoffe können Cobindemittel, Weichmacher für die vorliegenden Bindemittel und oberflächenaktive Mittel einschließen.

#### Herstellung der Beschichtungsformulierung und Aufbringen auf das Trägermedium

[0064] Die Beschichtungsformulierung ist auf Lösungsmittelbasis und ist einfach herzustellen, da die verschiedenen Inhaltsstoffe, außer die Teilchen, bevorzugt in dem ausgewählten Lösungsmittel löslich sind. Für die erfindungsgemäßen Zwecke ist eine "Beschichtungsformulierung auf Lösungsmittelbasis" eine Formulierung, worin die Mehrheit der in der Formulierung vorliegenden Materialien, die bei Raumtemperatur flüssig sind, organische Materialien sind. Derartige Formulierungen können zusätzlich in kleineren Anteilen Wasser enthalten. Bevorzugt umfasst die Formulierung auf Lösungsmittelbasis weniger als 30% Wasser, stärker bevorzugt weniger als 20% Wasser, und am stärksten bevorzugt weniger als 10% Wasser. Die Beschichtungsformulierung sollte gründlich gemischt werden, und die erhaltene Dispersion sollte filtriert werden, um eine passende Größe an Teilchen für das gewünschte Nassbeschichtungsgewicht für die Herstellung der bilderzeugenden Schicht zu gewährleisten. Die Beschichtungsformulierung ist bevorzugt lagerstabil, so dass sie keine irreversible Agglomeration während der erwarteten Zeitspanne zwischen der Herstellung der Beschichtungsformulierung und dem Aufbringen auf das gewünschte, nicht-poröse Trägermedium bildet.

[0065] Die Beschichtungsformulierung kann in einer Dicke auf das Trägermedium aufgebracht werden, die von der voraussichtlich auf das Tintenstrahlaufzeichnungsmedium aufgedruckten Menge an Tinte abhängt. Bevorzugt weist die Beschichtungsformulierung auf Lösungsmittelbasis eine Nassbeschichtungsstärke von 50 µm bis 500 µm auf, und bevorzugt von 152 µm (6 mils) bis 200 µm (8 mils), falls die Lösung etwa 32,5% Feststoff (Feststoffgewicht zu Gewicht der Lösung) aufweist und die Teilchen Luvicross M<sup>TM</sup> sind und das Bindemittel Paraloid<sup>TM</sup> B82 ist und das Gewichtsverhältnis der Teilchen zum Bindemittel 1,8 ist.

[0066] Die bilderzeugende Schicht weist bevorzugt ein Trockenbeschichtungsgewicht von 20 g/m<sup>2</sup> bis 80 g/m<sup>2</sup> auf, und bevorzugt von 25 g/m<sup>2</sup> bis 60 g/m<sup>2</sup>.

[0067] Das Hohlraumvolumen der Poren beträgt 20% bis 80% des Volumens der getrockneten bilderzeugenden Schicht. Bevorzugt beträgt das Hohlraumvolumen der Poren 30% bis 60% des Volumens der getrockneten bilderzeugenden Schicht. Das Hohlraumvolumen wird durch jedes geeignete Verfahren des Fachgebietes bestimmt, wie das Tränken der Bildschicht mit einem flüssigen Material, um das für eine derartige Flüssigkeit verfügbare Volumen zu bestimmen, das Abschätzen unter Verwendung von Photomicrographien oder anderen visuellen Methoden oder das Berechnen durch Bestimmung des Gesamtvolumens und Subtraktion des tat-



sächlichen Volumens der Bildschicht durch Dichtebestimmung. Ein Bestimmungsverfahren ist die Quecksilberporensymmetrie.

### Optionale Einkapselung der Bildgegenstände

[0068] Während der Bildgegenstand, der durch Pigmentteilchen hergestellt ist und der in Hinblick auf die Migration gehemmt ist, allein die Verwendung von klaren Überzügen oder Überlaminaten vermeiden kann und dennoch haltbare, genaue Bildgegenstände behalten kann, wird ein optionaler, zusätzlicher Schritt in der Bildung des endgültigen Bildgegenstandes gewünscht. Dieser Schritt könnte auch durch Drucken mit Tinten auf Farbstoffbasis hergestellte Bilder schützen. Falls die Teilchen in der bilderzeugenden Schicht vorhanden sind und das Lösungsmittel verdampft ist, hat sich eine inhärente Porosität gebildet. Das Bild kann durch die Anwendung von Wärme und Druck an der Stelle, wo es gedruckt wurde, fixiert werden, falls eine angrenzende Heißschmelzschicht vorhanden ist, oder falls die Teilchen mit dem Bindemittel verschmolzen wären. Die in Lösungsmittel löslichen Salze eines mehrwertigen Kations stellen damit eine rasche Tintenfixierung zur Verfügung, wohingegen dieser optionale Verfahrensschritt des Heißschmelzens eine zusätzliche und höchst haltbare Tintenfixierung zur Verfügung stellt.

[0069] Die Beschichtungsformulierung ergibt Tintenstrahlbilder von feiner Qualität, falls diese auf einem HP Designjet™ 25000P oder HP Designjet™ 35000P Drucker gedruckt werden. Die bilderzeugende Schicht bringt gute Grafiken (falls bedruckt) für Anwendungen in Lichtkästen sowohl mit als auch ohne Diffusor hervor, falls sie auf einer klaren Polyesterfolie als Trägermedium aufgebracht wird. Die Verwendung von in Lösungsmittel löslichen Salzen eines mehrwertigen Kations in der erfindungsgemäßen bilderzeugenden Schicht verleiht den Bildern nach dem Druck mit wässrigen Tintenstrahl-tinten auf Pigmentbasis aus einem Tintenstrahldrucker ein beträchtliches Maß an Wasserfestigkeit, und bringt auch eine Verbesserung in der Wasserfestigkeit von mit einem Tintenstrahl gedruckten Farbstoffbildern.

[0070] Die Beschichtungen können auch auf opaken Trägerfolien aufgebracht werden, und es werden gute Tintenstrahlaufzeichnungsmedien erhalten, die sehr schnell gegenüber Berührung trocknen. Da in diesen opaken Abbildungsanwendungen in Lösungsmittel lösliche Salze eines mehrwertigen Kations verwendet werden, werden sowohl eine Zunahme in der Wasserfestigkeit als auch eine Verbesserung in der reflektierten Betrachtungsdichte festgestellt.

[0071] Die Beschichtungen mit Eigenschaften zur Tintenfixierung zeigen daher einen Nutzen als bilderzeugende Schicht für ein Tintenstrahlaufzeichnungsmedium, das auf einer Trägerfolie (oder anderes Bahnenmaterial, zum Beispiel Papier, synthetisches Papier, usw.) aufgebracht und unter Verwendung eines Tintenstrahldruckers bedruckt werden kann, um ein Poster, Transparent oder eine andere Art von Bildgegenstand zu ergeben, die im Wesentlichen wasserfest ist, ohne eines klaren Überzugs oder Überlaminates zu bedürfen, und die wenigstens für einen kurzen Zeitraum nach draußen gestellt werden kann, ohne dass die Tinte im Regen verläuft.

[0072] Die heißschmelzeingekapselten Gegenstände und Verfahren sind nützlich, da sie ein Verfahren zur Verfügung stellen, durch das ein Hersteller unter Verwendung des Tintenstrahldrucks eine Grafik drucken, und dann das Material durch ein Heißlaminiergerät (möglicherweise mit oder ohne die Verwendung eines Heißschmelz-Überlaminates) laufen lassen und das Bild einkapseln kann. Der erhaltene Bildgegenstand ist wasserfest und von Umwelteinflüssen geschützt und könnte selbst unter rauen Bedingungen nach draußen gestellt werden. Die Einkapselung der Beschichtung, die das Füllen der Poren einschließt, macht die Beschichtung und daher das erhaltene Bild viel robuster, wasserfester und möglicherweise UV-beständiger.

[0073] Weitere Ausführungsformen sind in den folgenden nicht einschränkenden Beispielen zu finden.

[0074] Beispiele 1-6 und Vergleichsbeispiele A-K

### Beschichtungsformulierungen

[0075] Alle Beschichtungsformulierungen wurden durch (1) Auflösen der Bindemittelfeststoffe in einem organischen Lösungsmittel (im Falle des Beispiels von Paraloid™ A10S wurde eine Lösung mit 12,5% Feststoff durch Verdünnen von 83,34 g Paraloid™ A10S, als 30% Feststoff in Ethylacetat geliefert, mit 116,66 g Methylketon hergestellt); (2) Auflösen des Salzes in einem anderen organischen Lösungsmittel und anschließendes Hinzufügen von entionisiertem Wasser, nur für Beispiel 1; (3) Vermischen von Bindemittellösung und dem Salz oder der Salzlösung, nur für Beispiel 1; (4) Hinzufügen der optionalen Teilchen und Vermischen mit einem Hängerrührer und anschließendes Mischen bei hoher Scherung mit einem Silverson™ L4R Disperger, der mit einem Standardkopf und einer disintegrierenden Scheibe ausgerüstet war. In den Vergleichsbeispielen ist das Hinzufügen des Salzes zur Lösung weggelassen.

Auftrag der Beschichtungsformulierungen

[0076] Alle erhaltenen Formulierungen wurden mit einem Spalt des Nasskerbenstabes von 152  $\mu\text{m}$  (6 mils) auf 97  $\mu\text{m}$  (3,8 mils) starkem, durchscheinendem Polyester mit einer PVDC Grundierschicht aufgetragen und 2 min lang bei 110°C (230°F) getrocknet.

Test der bilderzeugenden Schichten

[0077] Alle beschichteten Tintenstrahlaufzeichnungsmedien wurden mit einem Testmuster mit durchgehenden Farben von Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz, Rot, Grün und Blau etwa 2,54 cm  $\times$  2,54 cm (1 inch<sup>2</sup>) pro Farbe bedruckt. Das Drucken wurde mit einem Hewlett-Packard Designjet™ 2500CP Farbtintenstrahldrucker, ausgestattet mit Hewlett-Packard UV Tinten auf Pigmentbasis, mit der Einstellung für die Medien "UV Opaque Vinyl" in "Best Quality" durchgeführt. Das Drucken wurde auf 21,6 cm  $\times$  28 cm (8,5 Zoll  $\times$  11 Zoll) Blättern der verschiedenen Tintenstrahlaufzeichnungsmedien durchgeführt. Die durchscheinend bedruckten Tintenstrahlmedien wurde gegen die weiße Fläche einer Leneta-Hiding-Chart (Form 402C-2 von Leneta von Mahwah, NJ, USA) zum Zweck des Messens der Farbreflexion gehalten. Die optischen Farbdichten in Reflexion wurden unter Verwendung eines Gretag SPM-50 Messgerätes (D65, 2 Grad, Abs) bestimmt.

[0078] Die bedruckten Medien wurden dann 1 min unter einem laufenden Wasserhahn mit entionisiertem Wasser bei einem Fluss von etwa 1 l/min gewaschen – der Hahn wurde über die sieben Vierecke der Medien für jede Farbe gerichtet, wobei jede Farbe etwa die selbe Zeitspanne unter dem Hahn war.

[0079] Die bedruckten Medien wurden dann über Nacht (etwa 16 h) trocknen gelassen und dann in derselben Weise wie vorstehend mit der Leneta-Hiding-Chart nochmals vermessen. Die Änderung der Dichte wurde für jede Farbe auf jedem Druck berechnet und durch die ursprüngliche Dichte dividiert, um den Bruchteil an Farbe zu ergeben, der während der Wäsche verloren ging (Delta D/D(0)).

[0080] Tabelle 1 zeigt die Beschichtungsformulierungen der Beispiele und Vergleichsbeispiele.

[0081] Tabelle 2 zeigt die Delta D/D<sub>0</sub>-Werte für die Beispiele und Vergleichsbeispiele. Je größer der negative Wert, desto höher ist der nach dem Waschen des Bildes mit entionisiertem Wasser aufgetretene Verlust an Farbe. Ein sich an 0,0 annähernder Wert stellt das Optimum dar.

Tabelle 1

Beispiel	% Feststoff des Bindemittels im Lösungsmittel	Bindemittel/ Lösungsmittel (g)	Luvicross M <sup>TM</sup> -x-PVP (g)	% Feststoff des Salzes im Lösungsmittel	Salz/ Lösungsmittel (g)	Salz im Bindemittel/ Lösungsmittel (g)	Mischungsdauer (min)	Trocknungstemperatur (°C)
A	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B48N in MEK	160	40	---	---	---	2,5	110
B	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B82 in MEK	160	40	---	---	---	2,5	110
C	12,5% VYHH in MEK	160	40	---	---	---	2,5	110
D	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> A10S in MEK/ Ethylacetat	160	40	---	---	---	2,5	110
E	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B72 in MEK	160	80	---	---	---	2,5	110
F	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B67 in MEK	160	80	---	---	---	2,5	110
I	21,48% Paraloid <sup>TM</sup> B82 in MEK	69,29	29,76	0,7 % AlBr <sub>3</sub> x 6H <sub>2</sub> O in Aceton/ ention. H <sub>2</sub> O (96,3%/2,9%)	50,975	---	5	110
G	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B82 in MEK	80	20	---	---	---	2,5	110
2	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B82 in MEK	80	20	---	---	0,15 g ZnBr <sub>2</sub>	2,5	110
3	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B82 in MEK	80	20	---	---	0,30 g ZnBr <sub>2</sub>	2,5	110
4	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B82 in MEK	80	20	---	---	0,75 g ZnBr <sub>2</sub>	2,5	110
H	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B82 in MEK	40	10	---	---	---	5*	100



5	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B82 in MEK	40	10	---	---	---	0,3 g ZnBr <sub>2</sub>	5*	100
6	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B82 in MEK	40	10	---	---	---	0,18 g ZnCl <sub>2</sub>	5*	100
I	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B82 in MEK	40	10	---	---	---	0,23 g LiBr	5*	100
J	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B82 in MEK	40	10	---	---	---	0,5 g LiI x 3 H <sub>2</sub> O	5*	100
K	12,5% Paraloid <sup>TM</sup> B82 in MEK	40	10	---	---	---	NaI	5*	100

\*Mischen vor der Zugabe von Salz zu Teilchen/Bindemittel/Lösungsmittel

Alle Paraloid<sup>TM</sup> Polymere von Rohm and Haas aus Philadelphia, PA, USA

VYHH Polymer von Union Carbide aus Danbury, CT, USA



Tabelle 2

Beispiel	Bindemitteltyp	Salztyp	Delta D/D(0)						
			Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz	Rot	Grün	Blau
A	Paraloid™ B84N	Keines	-0,051	-0,024	-0,226	-0,015	-0,125	-0,041	-0,069
B	Paraloid™ B82	Keines	-0,037	-0,266	-0,449	-0,650	-0,236	-0,228	-0,051
C	VYHH	Keines	0,043	0,000	0,037	-0,016	0,050	0,048	0,000
D	Paraloid™ A10S	Keines	-0,255	-0,650	-0,679	-0,156	-0,445	-0,549	-0,508
E	Paraloid™ B72	Keines	-0,326	-0,472	-0,661	-0,034	-0,496	-0,493	-0,500
F	Paraloid™ B67	Keines	-0,378	-0,449	-0,780	-0,124	-0,716	-0,723	-0,444
I	Paraloid™ B82	AlBr <sub>3</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	-0,149	-0,137	-0,173	-0,072	-0,106	-0,072	-0,078
G	Paraloid™ B82	Keines	-0,358	-0,505	-0,533	-0,115	-0,393	-0,400	-0,389
2	Paraloid™ B82	1% ZnBr <sub>2</sub>	-0,092	-0,118	-0,085	-0,050	-0,081	-0,066	-0,070
3	Paraloid™ B82	2% ZnBr <sub>2</sub>	-0,088	-0,101	-0,098	-0,013	-0,066	-0,057	-0,054
4	Paraloid™ B82	5% ZnBr <sub>2</sub>	-0,080	-0,073	-0,079	0,004	-0,015	-0,022	-0,032
H	Paraloid™ B82	Keines	-0,122	-0,323	-0,494	0,015	-0,177	-0,177	-0,164
5	Paraloid™ B82	ZnBr <sub>2</sub>	0,021	0,025	0,018	0,026	0,093	0,100	0,080
6	Paraloid™ B82	ZnCl <sub>2</sub>	0,010	0,024	0,012	0,007	0,044	0,070	0,146
I	Paraloid™ B82	LiBr	-0,121	-0,321	-0,508	-0,038	-0,261	-0,271	-0,121
J	Paraloid™ B82	LiI x 3 H <sub>2</sub> O	-0,249	-0,361	-0,440	-0,044	-0,105	-0,141	-0,144
K	Paraloid™ B82	NaI	-0,437	-0,448	-0,468	-0,066	-0,163	-0,177	-0,264

[0082] Bei Durchsicht von Tabelle 2 für die Vergleichsbeispiele A-F kann man erkennen, dass der Bindemitteltyp im Wesentlichen nicht ausschlaggebend für die Unterschiede in Delta D/D(0) für die verschiedenen additiven (RGB) und subtraktiven (CMYK) Grundfarben ist, außer für VYHH, das offensichtlich eine gewisse Fähigkeit zur Fixierung der Tinten zeigt. Für die restlichen Beispiele und Vergleichsbeispiele wurde Paraloid™ B82 verwendet, wodurch sich ein direkter Vergleich der Vergleichsbeispiele B, G und H mit den Beispielen 1-6 anbietet. Während sich die Delta D/D(0)-Werten innerhalb der Vergleichsbeispiele B, G und H unterschieden, die möglicherweise auf die Variabilität in der einfachen Testprozedur zurückzuführen ist, hatten die Beispiele 1-6 (unter Verwendung von hydratisiertem  $\text{AlBr}_3$  für Beispiel 1 und wasserfreiem  $\text{ZnBr}_2$  für die übrigen) durchweg bessere Delta D/D(0)-Werte und das Muster ist klar. Der detailliertere Vergleich zwischen Vergleichsbeispiel G und den Beispielen 2-4 zeigt durchweg eine Verbesserung in den Delta D/D(0)-Werten, je mehr Gewichtsprozent an in Lösungsmittel löslichem Salz eines mehrwertigen Kations zugegeben werden. Schließlich sind die Beispiele 5 und 6 besser als die Vergleichsbeispiele I-K, da letztere Salze eines einwertigen Kations sind, wohingegen die Beispiele 5 und 6 Salze mehrwertiger Kationen sind. Die Kombination der Tabellen 1 und 2 veranschaulicht somit die unerwartete Hemmung der Tintenmigration unter Verwendung von in Lösungsmittel löslichen Salzen eines mehrwertigen Kations in der vorliegenden Erfindung.

### Beispiel 7

[0083] In einem wasserbeständigen Behälter mit einem Volumen von  $3785 \text{ cm}^3$  (1 Gallone) wurde eine Lösung hergestellt durch Mischen von Methylethylketon (1822 g) und Methylisobutylketon (203 g), Rühren und Hinzufügen von Paraloid™ B82-Pellets (von Rohm & Haas) (345 g) und starkes Rühren mit einem Hängerührer bis das Polymer aufgelöst war. Zinkbromid (wasserfrei) (10 g) wurde zugegeben und eingerührt bis es aufgelöst war. Luvicross M™-Pulver wurde zugegeben (621 g) und gut mit dem Hängerührer eingerührt. Das Gemisch wurde anschließend, um jegliche Agglomerate des Luvicross M™-Pulvers aufzubrechen, 10 min lang unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeits-Silversen™-L4R-Mischers bei maximaler Geschwindigkeit homogenisiert, um ein 32,5% Feststoff enthaltendes Gemisch mit einem Teilchen:Bindemittel-Gewichtsverhältnis (R) von 1,8:1 und eine Brookfield-Viskosität von etwa 1 Pas (1000 cP) bei  $0,5 \text{ s}^{-1}$  (30 rpm) zu ergeben, was für das Beschichten günstig ist.

[0084] Diese Formulierung wurde auf einer transparenten Hostaphan™ 4507-Folie in 165  $\mu\text{m}$  Stärke (6,5 mil), erhältlich von Mitsubishi Polyester Film (vormals Hoechst Diafoil™) aufgetragen. Das Beschichtungsgemisch wurde unter Verwendung eines Kerbenstabs, eingestellt auf einen Spalt von 200  $\mu\text{m}$  (8 mils), auf der Folie aufgetragen und durch Hindurchführen durch drei Trockenofenzonen von etwa 3,66 m (12 Fuß) und einer Trockenzone mit einer Länge des Weges von etwa 7,31 m (24 Fuß) bei Ofentemperaturen von etwa 220°F (104°C), 240°F (116°C), 270 °F (132°C) und 280°F (138°C) getrocknet. Die Bahngeschwindigkeit betrug 30 Fuß pro min (9 m/min).

[0085] Die Folie ist für das Drucken auf einem Hewlett-Packard Designjet 2500CP oder 2000CP oder 3500CP oder 3000CP Drucker unter Verwendung entweder der HP UV-Tinten (pigmenthaltig) oder der Imaging-Tinten (farbstoffhaltig) und für die Verwendung für ein rückseitenbeleuchtetes Bild in einem herkömmlichen Lichtkasten geeignet. Wahrhaft haltbare und genaue Bilder wurden erhalten. Mit einer Auflösung dieser Drucker von wenigstens  $600 \times 600$  Punkten pro  $6,45 \text{ cm}^2$  (dpi), können die Bilder photographische Qualität erreichen, mit dem Vorteil, dass das Bild digital gedruckt ist. Bei Verwendung einer transparenten Folie wird das Trägermedium durch das Hinzufügen der erfindungsgemäßen bilderzeugenden Schicht in einen Diffusorfilm umgewandelt, da die bilderzeugende Schicht eine außerordentlich verschiedenartige Oberfläche und Inneres aufweist, welches das Licht aus einer Rückseitenbeleuchtung bricht und streut.

### Patentansprüche

1. Bildaufzeichnungsmedium, umfassend ein nicht-poröse Trägermedium mit einer bilderzeugende Schicht auf einer Hauptoberfläche, wobei die bilderzeugende Schicht umfasst:

- a) ein wasserunlösliches Bindemittel in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-% bezogen auf die bilderzeugende Schicht;
  - b) wasserunlösliche und in organischem Lösungsmittel unlösliche Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 1  $\mu\text{m}$  bis 25  $\mu\text{m}$ ; und
  - c) in organischem Lösungsmittel lösliches Salz eines mehrwertigen Kations in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% bezogen auf die bilderzeugende Schicht;
- wobei die bilderzeugende Schicht eine Vielzahl an Poren, die in der Lage sind, flüssige Tinte aufzunehmen, umfasst, und wobei die Poren ein Hohlraumvolumen von 20% bis 80% des Volumens der getrockneten bilderzeugenden Schicht aufweisen.

2. Medium gemäß Anspruch 1, wobei die Teilchen vernetzte Poly(vinylpyrrolidon)-Teilchen sind.



3. Medium gemäß Anspruch 1, wobei das Salz aus einem Kation, ausgewählt aus Zink, Aluminium, Calcium, Magnesium, Chrom und Mangan, und einem Anion, ausgewählt aus Chlorid, Bromid, Iodid und Nitrat, aufgebaut ist.

4. Medium gemäß Anspruch 1, wobei das Bindemittel ausgewählt ist aus Acrylsäurecopolymeren, Poly(meth)acrylaten, Vinylacetatcopolymeren, Polyvinylacetalen, Polyurethanen, Vinylchloridpolymeren und -copolymeren und Kombinationen davon.

5. Medium gemäß Anspruch 1, wobei die bilderzeugende Schicht eine Nassbeschichtungsdicke von 50 µm bis 500 µm aufweist.

6. Medium gemäß Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von Teilchen zu Bindemittel 1:1 bis 9:1 beträgt.

7. Medium gemäß Anspruch 6, wobei das Trockenbeschichtungsgewicht der bilderzeugenden Schicht 20 g/m<sup>2</sup> bis 80 g/m<sup>2</sup> beträgt.

8. Medium gemäß Anspruch 1, weiterhin umfassend eine Klebstoffschicht auf einer entgegengesetzten Hauptoberfläche des Trägermediums.

9. Medium gemäß Anspruch 1, weiterhin umfassend ein mechanisches Befestigungsmittel auf einer entgegengesetzten Hauptoberfläche des Trägermediums.

10. Verfahren zur Herstellung einer bilderzeugenden Schicht auf einem nicht-porösem Trägermedium, um ein Bildaufzeichnungsmedium zu bilden, umfassend die Schritte:

a) Aufbringen einer Beschichtungsformulierung auf Lösungsmittelbasis auf eine Hauptoberfläche eines nicht-porösen Trägermediums, wobei die Beschichtungsformulierung auf Lösungsmittelbasis umfasst:

(i) ein wasserunlösliches Bindemittel,

(ii) wasserunlösliche und in organischem Lösungsmittel unlösliche Teilchen mit einer mittleren Teilchengröße von 1 µm bis 25 µm, und

(iii) in organischem Lösungsmittel lösliches Salz eines mehrwertigen Kations,

(iv) ein organisches Lösungsmittel; und

b) Verdampfen des organischen Lösungsmittels, um eine bilderzeugende Schicht zu bilden, so dass die bilderzeugende Schicht umfasst (i) ein wasserunlösliches Bindemittel in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-% bezogen auf die bilderzeugende Schicht, (ii) ein in einem wasserfreien, organischen Lösungsmittel lösliches Salz eines mehrwertigen Kations in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% bezogen auf die bilderzeugende Schicht und (iii) eine Vielzahl an Poren, die flüssige Tinte aufnehmen können, wobei die Poren ein Hohlräumvolumen von 20% bis 80% des Volumens der getrockneten bilderzeugenden Schicht aufweisen.

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei das Salz ein Kation, ausgewählt aus Zink, Aluminium, Calcium, Magnesium, Chrom und Mangan, und ein Anion, ausgewählt aus Chlorid, Bromid, Iodid, und Nitrat, umfasst.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, wobei die Teilchen vernetzte Poly(vinylpyrrolidon)-Teilchen umfassen.

13. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei das Gewichtsverhältnis von Teilchen zu Bindemittel 1:1 bis 9:1 beträgt.

14. Bildgegenstand, umfassend:

a) ein Bildaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 9, und

b) darauf aufgedruckte Tintenstrahlfarbe.

15. Medium gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, weiterhin umfassend eine Grundierungsschicht zwischen dem nicht-porösen Trägermedium und der Aufzeichnungsschicht.

16. Medium gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, welches in Kombination mit einer oder mehreren lichtdurchlässigen oder transparenten Bahnen lichtdurchlässig ist.

17. Medium gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, weiterhin umfassend eine Schmelzklebstoffschicht zwischen dem nicht-porösen Trägermedium und der bilderzeugenden Schicht.

18. Medium gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, weiterhin umfassend eine Schmelzklebstoffschicht zwischen dem nicht-porösen Trägermedium und der bilderzeugenden Schicht und eine zweite Schmelzklebstoffschicht über der bilderzeugenden Schicht.

19. Medium gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das nicht-poröse Trägermedium ein Polyolefin, Polyurethan, Polyester, Acryl, Polycarbonat, Polyvinylchlorid oder Polystyrol umfasst.

20. Medium gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das nicht-poröse Trägermedium eine Polyesterfolie mit einer Dicke von 110 bis 180 µm umfasst.

21. Medium gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das in einem organischen Lösungsmittel lösliche Salz eines mehrwertigen Kations wasserfreies Zinkbromid, wasserfreies Calciumbromid oder wasserfreies Calciumchlorid umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen