

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 437 228 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
30.03.2005 Patentblatt 2005/13

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

(21) Anmeldenummer: **03405007.0**

(22) Anmeldetag: **10.01.2003**

(54) **Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck**

Recording sheet for ink jet printing

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT SE SI SK TR**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.07.2004 Patentblatt 2004/29

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

(72) Erfinder:

- **Beer, Robert**
CH-1723 Marly (CH)
- **Steiger, Rolf**
CH-1724 Praroman-Le Mouret (CH)

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A- 10 020 346 US-A- 6 156 419

EP 1 437 228 B1

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).

Beschreibung**Technisches Gebiet**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die nanokristalline, nanoporöse Aluminiumoxide oder Aluminiumoxid/hydroxide enthalten, deren Oberfläche mit Aluminiumchlorhydrat modifiziert wurde sowie auf Beschichtungsmassen zur Herstellung solcher Aufzeichnungsmaterialien.

Stand der Technik

[0002] Es gibt im wesentlichen zwei unterschiedliche Verfahren beim Tintenstrahldruck, nämlich den kontinuierlichen und den nichtkontinuierlichen Tintenstrahldruck. Beim kontinuierlichen Tintenstrahldruck wird unter Druck aus einer Düse ein Tintenstrahl ausgestossen, der in einem gewissen Abstand von der Düse in einzelne Tröpfchen zerfällt. Die einzelnen Tröpfchen werden, je nachdem, ob eine Bildstelle bedruckt werden soll oder nicht, in einen Auffangbehälter abgelenkt oder auf das Aufnahmемaterial aufgebracht. Dies geschieht beispielsweise dadurch, dass auf Grund vorgegebener digitaler Daten nicht benötigte Tröpfchen elektrisch aufgeladen und anschliessend in einem statischen elektrischen Feld in den Auffangbehälter abgelenkt werden. Auch das umgekehrte Verfahren ist möglich, bei dem ungeladene Tröpfchen im Auffangbehälter aufgefangen werden.

[0003] Beim nichtkontinuierlichen Verfahren, dem sogenannten "Drop on demand", werden die Tintentropfen nur dann erzeugt und aus der Düse ausgestossen, wenn auf Grund der digitalen Daten ein Bildpunkt dargestellt werden muss.

[0004] Heutige Tintenstrahldrucker müssen aus wirtschaftlichen Gründen immer schneller drucken können. Für solche Drucker geeignete Aufzeichnungsmaterialien müssen deshalb die Tinten besonders rasch aufnehmen können. Für diesen Zweck besonders geeignet sind Aufzeichnungsmaterialien, die nanokristalline, nanoporöse anorganische Oxide, vorzugsweise Aluminiumoxide oder Aluminiumoxid/hydroxide, enthalten.

[0005] Solche heute erhältlichen Aufzeichnungsmaterialien erfüllen nicht alle an sie gestellten Anforderungen. Insbesondere müssen die Lichtbeständigkeit und die Lagerbeständigkeit der auf diesen Materialien hergestellten Bilder verbessert werden. Solche Bilder sind im Kontakt mit Aussenluft, die normalerweise Schwefeldioxid und, insbesondere aber im Sommer, photochemisch entstandene Verunreinigungen wie beispielsweise Ozon und Stickstoffoxide enthält, nicht besonders stabil. Sie werden im Kontakt mit der Aussenluft nämlich innerhalb kurzer Zeitspannen sehr stark verändert oder sogar zerstört. Diese Phänomene werden beispielsweise im Hardcopy Supplies Journal, 6 (7), 35 (2000) beschrieben.

[0006] In der Patentanmeldung EP 0'373'573 werden Polyhydroxybenzolderivate als Stabilisatoren für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck vorgeschlagen.

[0007] In der Patentanmeldung EP 0'534'634 wird das Aufbringen von Salzlösungen, die ein mindestens zweiwertiges Metallkation enthalten, auf Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit gedruckter Bilder beschrieben. Als Kupfersalze werden CuCl_2 , CuBr_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$ und $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ namentlich erwähnt.

[0008] In der Patentanmeldung JP 01-301'359 wird der Zusatz von organischen Sulfonaten oder organischen Sulfaten zusammen mit Kupfer- oder Nickelsalzen von Monocarbonsäuren zu Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit gedruckter Bilder beschrieben. Als Kupfersalze werden Kupferformiat und Kupferacetat namentlich erwähnt.

[0009] Zur Verbesserung der Stabilität von Aufzeichnungsmaterialien, die nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthalten, werden in der Patentanmeldung GB 2'088'777 Derivate von Phenolen und Bisphenolen vorgeschlagen.

[0010] In der Patentanmeldung EP 0'685'345 wird zur Verbesserung der Stabilität eines Aufzeichnungsmaterials, das nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthält, der Zusatz von Dithiocarbamaten, Thiuramen, Thio-cyanaten oder sterisch gehinderten Aminen vorgeschlagen.

[0011] In der Patentanmeldung WO 00/37'574 wird der Zusatz von zweiwertigen Kupfer-, Nickel-, Kobalt- oder Mangansalzen von Carbonsäuren mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen zu Tinten und auch zu Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit gedruckter Bilder beschrieben. Es wird auch die Möglichkeit erwähnt, an Stelle der zweiwertigen Kupfersalze einwertige Kupfersalze zu verwenden.

[0012] In der Patentanmeldung EP 1'197'345 wird der Zusatz von unsubstituiertem oder substituiertem 1,3-Cyclohexandion zu Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die poröse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthalten, zur Verbesserung der Beständigkeit gedruckter Bilder im Kontakt mit verunreinigter Aussenluft beschrieben.

[0013] In der Patentanmeldung EP 1'231'071 wird zur Verbesserung der Stabilität eines Aufzeichnungsmaterials, das nanokristalline, nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthält, im Kontakt mit verunreinigter Aussenluft der Zusatz der Salze Kupfer(I)-Chlorid, Kupfer(I)-Bromid oder Kupfer(I)-Sulfit-Monohydrat des einwertigen Kupfer-

fers vorgeschlagen.

[0014] In der Patentanmeldung DE 10'020'346 wird zur Verbesserung der Aussenluftbeständigkeit von Bildern auf einem Aufzeichnungsmaterial, das nanoporöses, nanokristallines Siliziumdioxid mit einer Primärpartikelgrösse von höchstens 20 nm enthält, die Modifikation der Oberfläche des Siliziumdioxids mit Polyaluminiumhydroxylchlorid vorgeschlagen. Das Polyaluminiumhydroxylchlorid kann mehrkernige polynukleare Aluminiumhydroxokationen wie $[Al_6(OH)_{15}]^{3+}$, $[Al_8(OH)_{20}]^{4+}$, $[Al_{13}(OH)_{34}]^{5+}$ oder $[Al_{21}(OH)_{60}]^{3+}$ enthalten.

[0015] Alle diese vorgeschlagenen Zusätze verbessern die Stabilität von Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck, die nanokristalline, nanoporöse anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthalten im Kontakt mit verunreinigter Aussenluft aber nicht oder in ungenügendem Ausmass. Insbesondere werden alle als Reduktionsmittel wirkenden Zusätze rasch durch den Sauerstoff oder die Verunreinigungen der Aussenluft oxidiert und verlieren dadurch nach kurzer Zeit ihre stabilisierende Wirkung. Einige der vorgeschlagenen Zusätze können im Kontakt mit der verunreinigten Aussenluft auch in gefärbte Verbindungen übergeführt werden, was zu einer unerwünschten Verschlechterung des Weissgrades der Aufzeichnungsmaterialien oder der gedruckten Bilder führt.

[0016] Das in den Aufzeichnungsmaterialien oft verwendete kolloidale, nanoporöse Aluminiumoxid/hydroxid wird normalerweise nach einem Sol-Gel-Verfahren, wie es in C. F. Brinker, G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Verlag Academic Press, 1990, ISBN 0-12-134970-5, Seiten 59 - 78 beschrieben wird, hergestellt. Diese Verfahren enthalten stets eine Verfahrensstufe, in der während oder nach der Hydrolyse von Aluminiumisopropoxid eine wasserlösliche Säure, beispielsweise Salpetersäure, Essigsäure oder Milchsäure, zugesetzt wird.

[0017] Im Patent DE 3'823'895 wird ein Herstellungsverfahren für kolloidales Aluminiumoxid/hydroxid beschrieben, bei dem der ganze Sol-Gel-Herstellungsprozess in Abwesenheit von Säuren stattfindet.

[0018] Vorteilhaft enthält das kolloidale Aluminiumoxid/hydroxid eines oder mehrere Elemente der Reihe der seltenen Erden des periodischen Systems der Elemente, wie es in der Patentanmeldung EP 0'875'394 beschrieben wird.

[0019] Die Umsetzung von in Gegenwart von Säure hergestelltem kolloidalem Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid/hydroxid mit Aluminiumchlorhydrat wird in M. P. B. van Bruggen, "Liquid Crystal Formation and Diffusion in Dispersions of Colloidal Rods", 1998, ISBN 90-393-1987-1, Seiten 58 - 79 beschrieben. Das Aluminiumchlorhydrat wird als Festsubstanz zur Aluminiumoxid-Dispersion oder Aluminiumoxid/hydroxid-Dispersion zugegeben.

[0020] Es besteht daher weiterhin die Notwendigkeit, in Aufzeichnungsmaterialien, die nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid/hydroxid enthalten, neben dem Tintenaufnahmevermögen, der Tintenaufnahmegeschwindigkeit, der Bildqualität, der Wasserfestigkeit, der Lichtbeständigkeit usw. vor allem die Lagerbeständigkeit im Kontakt mit Aussenluft, die Verunreinigungen wie beispielsweise Ozon, Stickstoffoxide oder Schwefeldioxid enthalten kann, zu verbessern.

Zusammenfassung der Erfindung

[0021] Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Aufzeichnungsmaterialien mit verbesserter Lagerbeständigkeit im Kontakt mit Aussenluft, die nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthalten, bei denen das darauf aufgezeichnete Bild in Aufsicht oder Durchsicht betrachtet wird und welche aus einem Träger und mindestens einer darauf aufliegenden Tintenaufnahmeschicht bestehen.

[0022] Es wurde nun gefunden, dass die Lagerbeständigkeit von solchen Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck im Kontakt mit verunreinigter Aussenluft wesentlich verbessert wird, wenn das verwendete nanokristalline, nanoporöse Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid/hydroxid an der Oberfläche mit Aluminiumchlorhydrat umgesetzt wird. Die auf solchen erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien hergestellten Bilder zeigen im Kontakt mit Aussenluft, die Verunreinigungen wie beispielsweise Ozon, Stickstoffoxide oder Schwefeldioxid enthält, bedeutend weniger Farbänderungen und / oder Farbverluste als die entsprechenden Bilder auf Aufzeichnungsmaterialien, die keine solchen Zusätze enthalten.

[0023] Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck enthalten in den aufgetragenen Schichten neben dem nanokristallinen, nanoporösen, mit Aluminiumchlorhydrat umgesetzten Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid/hydroxid eines oder mehrere Bindemittel.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0024] Es wurde nun gefunden, dass die Lagerbeständigkeit von solchen Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck im Kontakt mit verunreinigter Aussenluft wesentlich verbessert wird, wenn das verwendete nanokristalline, nanoporöse Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid/hydroxid an der Oberfläche mit Aluminiumchlorhydrat umgesetzt wird.

[0025] Die Menge des Aluminiumchlorhydrats der Formel $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2.5 H_2O$ liegt zwischen 0.1 und 7 Molprozent bezogen auf Al_2O_3 , bevorzugt zwischen 0.5 und 4 Molprozent bezogen auf Al_2O_3 .

[0026] Das Aluminiumchlorhydrat kann als Festsubstanz oder als wässrige Lösung zu den wässrigen Aluminiumoxid-Dispersionen oder Aluminiumoxid/hydroxid-Dispersionen zugesetzt werden.

[0027] Bevorzugt ist die Zugabe in Form von wässrigen Lösungen, die während längerer Zeit konditioniert wurden, insbesondere zwischen 2 Stunden und 168 Stunden bei Temperaturen zwischen 25° C und 100° C. Besonders bevorzugte Konditionierungsbedingungen sind 24 Stunden bei einer Temperatur von 50° C oder 2 Stunden bei einer Temperatur von 90° C.

[0028] Die Zugabe geschieht vorzugsweise so, dass das Aluminiumchlorhydrat als Festsubstanz oder als wässrige Lösung zu den wässrigen Aluminiumoxid-Dispersionen oder Aluminiumoxid/hydroxid-Dispersionen zugegeben wird und erst anschliessend nach einer gewissen Zeit die weiteren Zusätze wie Bindemittel, Netzmittel usw. zugegeben werden.

[0029] Bevorzugt werden nanokristalline, nanoporöse Aluminiumoxide oder Aluminiumoxid/hydroxide, die in einem Verfahren in gänzlicher Abwesenheit von Säure hergestellt wurden.

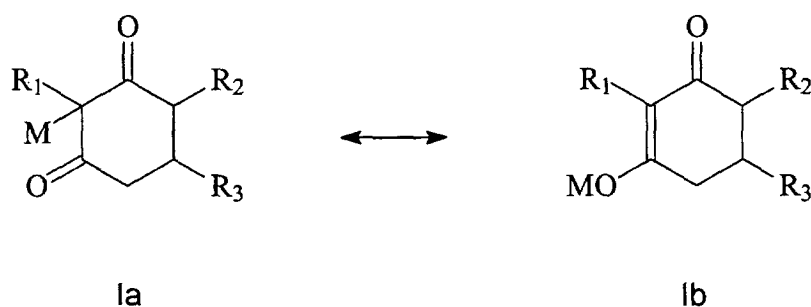
[0030] Bevorzugt als nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid ist $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und als nanokristallines, nanoporöses AlOOH mit Salzen der seltenen Erden umgesetztes AlOOH, wie es in der Patentanmeldung EP 0'875'394 beschrieben worden ist. Dieses nanokristalline, nanoporöse Aluminiumoxid/hydroxid enthält ein oder mehrere Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente, bevorzugt in einer Menge zwischen 0.2 und 2.5 Molprozent bezogen auf Al_2O_3 . Besonders bevorzugt als nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid ist Pseudo-Böhm, ein Agglomerat von Aluminiumoxid/hydroxid der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($n = 1$ bis 1.5), oder mit Salzen der seltenen Erden umgesetzter Pseudo-Böhm, wie ebenfalls in der Patentanmeldung EP 0'875'394 beschrieben worden ist. Dieser nanokristalline, nanoporöse Pseudo-Böhm enthält ein oder mehrere Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente, bevorzugt in einer Menge zwischen 0.2 und 2.5 Molprozent bezogen auf Al_2O_3 .

[0031] Bei Tintenaufnahmeschichten für den Tintenstrahl Druck hat sich herausgestellt, dass nur der Zusatz von nanoporösen Substanzen, deren mittels der BET-Isotherme bestimmtes Porenvolumen $\geq 20 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ ist, die Aufnahmegeschwindigkeit und die Aufnahmekapazität für wässrige Tinten wesentlich erhöht. Nur solche anorganischen Oxide oder Oxid/hydroxide sollen als "nanoporös" betrachtet werden.

[0032] Das Aufzeichnungsmaterial kann neben den nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxiden oder Aluminiumoxid/hydroxiden zusätzlich noch andere, nach der obigen Definition nicht nanoporöse, nanokristalline anorganische Oxide oder Oxid/hydroxide enthalten.

[0033] In einer bevorzugten Form der Erfindung enthält das Aufzeichnungsmaterial neben dem modifizierten, nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid/hydroxid zusätzlich noch Salze des einwertigen Kupfers wie Kupfer(I)-Chlorid, Kupfer(I)-Bromid oder Kupfer(I)-Sulfit-Monohydrat, wie es in der Patentanmeldung EP 1'231'071 beschrieben worden ist.

[0034] Es ist besonders bevorzugt, wenn dem Aufzeichnungsmaterial neben dem modifizierten, nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid/hydroxid und den Salzen des einwertigen Kupfers noch Verbindungen der Formeln Ia Es ist besonders bevorzugt, wenn dem Aufzeichnungsmaterial neben dem modifizierten, nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid/hydroxid und den Salzen des einwertigen Kupfers noch Verbindungen der Formeln Ia (Diketonform) und Ib (Enolform), wie in der Patentanmeldung EP 1'197'345 beschrieben worden ist, zugesetzt werden,



worin in der Formel Ib (Enolform)

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

R₁ für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen oder einen substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 C Atomen steht, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus CN, COOH, OH und COOR₄ ausgewählt

werden, worin R_4 für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht und

R_2, R_3 unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder einen substituierten Alkylrest mit 2 bis 6 C Atomen stehen, wobei die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus CN, COOH, OH und COOR₅ ausgewählt werden, worin R_5 für einen Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen steht.

[0035] In einer weiteren bevorzugten Form der Erfindung enthält das Aufzeichnungsmaterial neben dem modifizierten, nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid/hydroxid zusätzlich noch organische Schwefelverbindungen wie beispielsweise Thiodiethylenglykol.

[0036] Die Bindemittel sind im allgemeinen wasserlösliche Polymere. Besonders bevorzugt sind filmbildende Polymere.

[0037] Die wasserlöslichen Polymere umfassen z. B. natürliche oder daraus hergestellte modifizierte Verbindungen wie Albumin, Gelatine, Kasein, Stärke, Gummi arabicum, Natrium- oder Kaliumalginat, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, α -, β - oder γ -Cyclodextrin usw. Wenn eines der wasserlöslichen Polymere Gelatine ist, so können alle bekannten Gelatinetypen verwendet werden, wie saure Schweinehautgelatine oder alkalische Knochengelatine, sauer oder basisch hydrolysierte Gelatinen, wie auch substituierte Gelatinen, beispielsweise phthalierte, acetylierte oder carbamoylierte Gelatine, oder mit Trimellithsäureanhydrid umgesetzte Gelatine.

[0038] Ein bevorzugtes natürliches Bindemittel ist Gelatine.

[0039] Synthetische Bindemittel können ebenfalls verwendet werden und umfassen beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, vollständig oder teilweise verseifte Verbindungen von Copolymeren aus Vinylacetat und anderen Monomeren; Homopolymere oder Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)acrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure usw.; Homopolymere oder Copolymere aus sulfonierten Vinylmonomeren wie z. B. Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure usw. Ebenfalls können Homopolymere oder Copolymere aus Vinylmonomeren von (Meth)acrylamid; Homopolymere oder Copolymere anderer Monomere mit Ethylenoxid; Polyurethane; Polyacrylamide; wasserlösliche Nylonpolymere; Polyester; Polyvinylactame; Acrylamidpolymere; substituierter Polyvinylalkohol; Polyvinylacetale; Polymere aus Alkyl- und Sulfoalkylacrylaten und -methacrylaten; hydrolysierte Polyvinylacetate; Polyamide; Polyvinylpyridine; Polyacrylsäure; Copolymere mit Maleinsäureanhydrid; Polyalkylenoxide; Copolymere mit Methacrylamid und Copolymere mit Maleinsäure eingesetzt werden. Alle diese Polymere können auch als Mischungen verwendet werden.

[0040] Bevorzugte synthetische Bindemittel sind Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon oder ihre Mischungen.

[0041] Diese Polymere können mit wasserunlöslichen natürlichen oder synthetischen hochmolekularen Verbindungen gemischt werden, insbesondere mit Acryllatices oder Styrolacryllatices.

[0042] Obwohl wasserunlösliche Bindemittel nicht explizit beansprucht werden, so sollen wasserunlösliche Polymere trotzdem als Systembestandteil angesehen werden.

[0043] Die oben erwähnten Polymere mit vernetzbaren Gruppen können mit Hilfe eines Vernetzers oder Härters zu praktisch wasserunlöslichen Schichten umgesetzt werden. Solche Vernetzungen können kovalent oder ionisch sein. Die Vernetzung oder Härtung der Schichten erlaubt eine Veränderung der physikalischen Schichteigenschaften, wie beispielsweise der Flüssigkeitsaufnahme, oder der Widerstandsfähigkeit gegen Schichtverletzungen.

[0044] Die Vernetzer und Härter werden auf Grund der zu vernetzenden wasserlöslichen Polymere ausgesucht.

[0045] Organische Vernetzer und Härter umfassen z. B. Aldehyde (wie Formaldehyd, Glyoxal oder Glutaraldehyd); N-Methylolverbindungen (wie Dimethylolharnstoff oder Methylol-Dimethylhydantoin); Dioxane (wie 2,3-Dihydroxydioxan); reaktive Vinylverbindungen (wie 1,3,5-Trisacryloyl-Hexahydro-s-Triazin oder Bis-(Vinylsulfonyl)methylether), reaktive Halogenverbindungen (wie 2,4-Dichloro-6-Hydroxy-s-Triazin); Epoxide; Aziridine; Carbamoylpyridinverbindungen oder Mischungen zweier oder mehrere dieser erwähnten Vernetzer.

[0046] Anorganische Vernetzer und Härter umfassen beispielsweise Chromalaun, Aluminiumalaun oder Borsäure.

[0047] Die Schichten können auch reaktive Substanzen enthalten, die unter Einwirkung von UV-Licht, Elektronenstrahlen, Röntgenstrahlen oder Wärme die Schichten vernetzen.

[0048] Die Schichten können weiter durch den Zusatz von Füllstoffen modifiziert werden. Mögliche Füllstoffe sind z. B. Kaolin, Ca- oder Ba-Carbonate, Siliziumdioxid, Titandioxid, Bentonite, Zeolite, Aluminiumsilikat, Calciumsilikat oder kolloidales Siliziumdioxid. Auch inerte organische Partikeln wie beispielsweise Kunststoffkügelchen können verwendet werden. Diese Kügelchen können aus Polyacrylaten, Polyacrylamiden, Polystyrol oder verschiedenen Copolymeren aus Acrylaten und Styrol bestehen. Die Füllstoffe werden auf Grund des beabsichtigten Gebrauchs der hergestellten Bilder ausgewählt. Einige dieser Füllstoffe können in transparenten Materialien nicht verwendet werden. Sie können aber positive Wirkungen in Aufsichtsmaterialien besitzen. Sehr oft erreicht man mit dem Einsatz solcher Füllstoffe eine gewünschte matte Oberfläche.

[0049] Die Aufzeichnungsmaterialien können auch lösliche Metallsalze enthalten, beispielsweise Erdalkalisalze oder Salze der seltenen Erden.

[0050] In den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien ist mindestens eine Tintenaufnahmeschicht nebst allfälligen Hilfsschichten auf einen Träger aufgebracht.

[0051] Eine grosse Vielfalt an Trägern ist bekannt und wird auch eingesetzt. So können alle Träger, die bei der Herstellung von photographischen Materialien verwendet werden, eingesetzt werden. Verwendet werden beispielsweise transparente Träger aus Celluloseestern wie Celluloseacetat, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, oder Celluloseacetat/butytrat, Polyester wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylnaphthalat, Polyamide, Polycarbonate, Polyimide, Polyolefine, Polyvinylacetale, Polyether, Polyvinylchlorid und Polyvinylsulfone. Bevorzugt werden Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat oder Polyethylnaphthalat wegen ihrer ausgezeichneten Dimensionsstabilität. Bei den in der photographischen Industrie eingesetzten opaken Trägern können beispielsweise Barytpapier, mit Polyolefinen beschichtete Papiere, weissopake Polyester wie z. B. Melinex® der Firma DuPont eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind polyolefinbeschichtete Papiere oder weissopaker Polyester.

[0052] Es ist vorteilhaft, diese Träger, insbesondere Polyester, vor dem Beguss mit einer Substrierschicht zu versehen, um die Haftung der Tintenaufnahmeschichten auf dem Träger zu verbessern. Solche Substrierschichten sind in der photographischen Industrie wohlbekannt und enthalten z. B. Terpolymere aus Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Acrylsäure oder aus Vinylidenchlorid, Methylacrylat und Itaconsäure.

[0053] Ebenfalls als Träger können unbeschichtete Papiere verschiedener Typen verwendet werden, die in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften grosse Unterschiede aufweisen können. Pigmentierte Papiere und Hochglanzpapiere können ebenfalls verwendet werden, wie auch Metallfolien beispielsweise aus Aluminium.

[0054] Die Schichten können ebenfalls auf textile Fasermaterialien aus beispielsweise Polyamiden, Polyester, Baumwolle, Viskose und Wolle aufgebracht werden.

[0055] Die erfindungsgemässen Tintenaufnahmeschichten werden im allgemeinen aus wässrigen Lösungen oder Dispersionen, die alle nötigen Komponenten enthalten, gegossen. In vielen Fällen werden Netzmittel als Begussmittel zugesetzt, um das Giessverhalten und die Schichtgleichmässigkeit zu verbessern. Neben ihrer Wirkung während des Giessvorgangs können diese Verbindungen auch einen Einfluss auf die Bildqualität haben und können deshalb dementsprechend ausgewählt werden. Obwohl solche oberflächenaktiven Verbindungen in der Erfindung nicht beansprucht werden, bilden sie trotzdem einen wesentlichen Bestandteil der Erfindung.

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

[0057] Zur Verbesserung der Lichtechtheit können UV-Absorber, wie 2-Hydroxybenzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, Triazin-Derivate oder Zimtsäure-Derivate. Die Menge des UV-Absorbers beträgt 200 mg/m² bis 2000 mg/m², vorzugsweise 400 mg/m² bis 1000 mg/m². Der UV-Absorber kann in jede Schicht des erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterials eingebracht werden, besonders vorteilhaft ist aber, wenn er in die oberste Schicht eingebracht wird.

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

[0059] Die erwähnten Verbindungen können als wässrige Lösungen zu den Giesslösungen zugesetzt werden. Falls die Verbindungen nicht genügend wasserlöslich sind, können sie durch andere, bekannte Verfahren in die Giesslösungen eingebracht werden. So können die Verbindungen beispielsweise in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel wie niedere Alkohole, Glykole, Ketone, Ester oder Amide gelöst werden. Es ist auch möglich, die Verbindungen als feinkörnige Dispersionen, als Ölemulsionen, als Cyclodextran-Einschlussverbindungen oder als Latex, der die Verbindung enthält, in die Giesslösung einzubringen.

[0060] Normalerweise hat das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial eine Trockenschichtdicke von 0.5 µm bis 100 µm, insbesondere aber von 5 µm bis 50 µm.

[0061] Die Giesslösungen können auf verschiedene Arten auf den Träger aufgebracht werden. Die Giessverfahren schliessen beispielsweise den Extrusionsguss, den Luftmesserguss, den Schlitzguss, den Kaskadenguss und den Vorhangguss ein. Die Giesslösungen können auch mit einem Sprühverfahren aufgebracht werden. Die Tintenaufnahmeschichten können aus mehreren Einzelschichten bestehen, die einzeln nacheinander oder gemeinsam aufgebracht werden können. Ein Träger kann auch beidseitig mit Tintenaufnahmeschichten begossen werden. Es ist auch möglich, auf der Rückseite eine antistatische Schicht oder eine Schicht zur Verbesserung der Planlage aufzubringen. Das gewählte Giessverfahren schränkt die Erfindung aber in keiner Art und Weise ein.

[0062] Tinten für den Tintenstrahl Druck bestehen im wesentlichen aus einer flüssigen Trägersubstanz und einem darin gelösten oder dispergierten Farbstoff oder Pigment. Die flüssige Trägersubstanz für Tintenstrahl Drucktinten ist im allgemeinen Wasser oder eine Mischung aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Glykole mit höherem Molekulargewicht, Glycerin, Dipropylenglykol, Polyethylenglykol, Amide, Polyvinylpyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, Cyclohexylpyrrolidon, Carbonsäuren und deren Ester, Ether, Alkohole, organische Sulfoxide, Sulfolan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Cellosolve, Polyurethane, Acrylate usw.

[0063] Die nichtwässrigen Tintenbestandteile dienen allgemein als Feuchthalter, Hilfslösungsmittel, Viskositätsreg-

ler, Eindringhilfsmittel oder Trocknungsbeschleuniger. Die organischen Verbindungen besitzen meistens einen Siedepunkt, der über dem von Wasser liegt. Tinten für den kontinuierlichen Tintenstrahldruck können weiter anorganische oder organische Salze zur Erhöhung der Leitfähigkeit enthalten. Beispiele solcher Salze sind Nitrate, Chloride, Phosphate, und die wasserlöslichen Salze wasserlöslicher organischer Säuren wie Acetate, Oxalate und Citrate. Die Farbstoffe oder Pigmente, die zur Herstellung der zusammen mit den erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien verwendbaren Tinten eingesetzt werden können, enthalten praktisch alle bekannten Klassen dieser farbigen Verbindungen. Typische Beispiele verwendeter Farbstoffe oder Pigment sind in der Patentanmeldung EP 0'559'324 aufgeführt. Die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien können mit fast allen dem Stand der Technik entsprechenden Tinten verwendet werden.

[0064] Zusätzlich können die Tinten weitere Zusätze enthalten wie oberflächenaktive Substanzen, optische Aufheller, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, Konservierungsmittel, Fällmittel wie mehrfach geladene Metallverbindungen und polymere Verbindungen.

[0065] Die Beschreibung der Tinten dient nur als Illustration und ist in bezug auf die Erfindung in keiner Weise einschränkend.

[0066] Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher beschrieben, ohne dass sie dadurch in irgendeiner Weise eingeschränkt würde.

Versuchsgüsse

[0067] Je 140 g/m² der im folgenden in den Beispielen beschriebenen Giesslösungen wurden bei einer Temperatur von 40° C auf einen polyethylenbeschichteten Papierträger aufgebracht und anschliessend wurde der begossene Träger 60 Minuten bei einer Temperatur von 30° C getrocknet. 1 m² der begossenen Träger enthält jeweils neben den anderen Giesszusätzen 21.1 g nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid, berechnet als Al₂O₃, und 2.39 g Polyvinylalkohol.

Prüfungen

[0068] Die folgenden Verfahren wurde zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Aussenluft und der Lichtbeständigkeit der im folgenden beschriebenen Aufzeichnungsmaterialien verwendet:

1. Simulierte Aussenluft-Beständigkeit

[0069] Auf die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahldrucker EPSON 890 mit Originaltinten Farbfelder mit Dichten zwischen 0.7 und 1.6 in den Farben Blaugrün, Purpur, Gelb und Dreifarbenschwarz 3K gedruckt, wobei in den Feldern die Tintenauftragsmenge immer die gleiche war. Die bedruckten Muster wurden 7 Tage in einem geschlossenen Kasten bei einer Temperatur zwischen 20° C und 25° C sowie einer relativen Feuchtigkeit zwischen 35 % und 70 % im Dunkeln unter moderater Zirkulation von Aussenluft gelagert.

[0070] Die Dichteverluste der gedruckten Farbfelder wurde mit einem X-Rite®-Densitometer gemessen. Sie werden als prozentuale Dichteverluste für die einzelnen Farbfelder und als prozentualer Dichteverluste für die einzelnen Farben des Dreifarbenschwarz 3K ausgehend von der ursprünglichen Dichte angegeben.

2. Lichtbeständigkeit

[0071] Auf die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahldrucker EPSON 750 oder EPSON 890 mit Originaltinten Farbfelder der ungefähren Dichte 1.60 in den Farben Blaugrün, Purpur, Gelb und Dreifarbenschwarz 3K gedruckt.

[0072] Die bedruckten Muster wurden in einem Atlas Ci35A Weather-O-Meter® mit einer 6500 W Xenon-Lampe so lange bestrahlt, bis 10 MLuxh erreicht waren.

[0073] Die Dichten der Farbfelder wurden vor und nach der Bestrahlung mit einem X-Rite®-Densitometer gemessen und die Dichteverluste werden als prozentuale Dichteverluste ausgehend von der ursprünglichen Dichte angegeben.

3. Kombinierte Aussenluft- und Licht-Beständigkeit

[0074] Auf die erfindungsgemässen Aufzeichnungsmaterialien wurden mit einem Tintenstrahldrucker EPSON 750 mit Originaltinten Farbfelder mit Dichten zwischen 0.7 und 1.6 in den Farben Blaugrün, Purpur, Gelb und Dreifarbenschwarz 3K gedruckt, wobei in den Feldern die Tintenauftragsmenge immer die gleiche war. Die bedruckten Muster wurden während 244 Tagen offen der Aussenluft in Gegenwart von gedämpften Raumlicht ausgesetzt.

[0075] Diese Bedingungen entsprechen der Praxis, in der die gedruckten Bilder sowohl durch Licht wie auch durch

Luftverunreinigungen beeinträchtigt werden.

Beispiele

Beispiel 1a - 1d, Vergleichsbeispiel C - 1

Giesslösungen

[0076] 38.0 g Aluminiumoxid/hydroxid der Formel AlOOH , das nach der Vorschrift von Beispiel 1 der Patentanmeldung DE 3'823'895 in Abwesenheit von Säure hergestellt worden war, wurden bei einer Temperatur von 40° C unter guter mechanischer Rührung in 104 g wässriger Milchsäurelösung (1.7 %) dispergiert. Danach wurden die in Tabelle 1 für den angegebenen Molprozent-Gehalt des Aluminiumoxid/hydroxids benötigten Mengen einer wässrigen und wie in der Tabelle angegeben konditionierten wässrigen Lösung (50 %) von Aluminiumchlorhydrat der Formel $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$ (Locron®, erhältlich bei Clariant AG, Muttenz, Schweiz) zugegeben. Nach guter mechanischer Rührung während weiteren 2 Stunden wurden 11.4 g einer wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 88 % (10 %, Molekulargewicht 72'000, erhältlich als Moviol 2688 bei Clariant AG, Muttenz, Schweiz) und 25.4 g einer wässrigen Lösung von Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad von 98 % (9 %, Molekulargewicht 195'000, erhältlich als Moviol 5698 bei Clariant AG, Muttenz, Schweiz) zugegeben. Das Endgewicht der Giesslösung wurde mit deionisiertem Wasser auf 200 g eingestellt und die Lösung 30 Sekunden mit Ultraschall behandelt.

Tabelle 1

Beispiel	Menge Aluminiumchlorhydrat (Molprozent)	Konditionierungsbedingungen der Aluminiumchlorhydrat-Lösung
1a	2	5 Minuten bei 20° C
1b	2	24 Stunden bei 20° C
1c	2	168 Stunden bei 20° C
1d	2	24 Stunden bei 50° C
C-1	0	

Beispiel 2, Vergleichsbeispiel C - 2

Herstellung von mit Lanthan dotiertem Aluminiumoxid/hydroxid (0.2 Molprozent bezogen auf Al_2O_3)

[0077] 50 g des Aluminiumoxid/hydroxids der Formel AlOOH , das nach der Vorschrift von Beispiel 1 der Patentanmeldung DE 3'823'895 in gänzlicher Abwesenheit von Säure hergestellt worden war, wurden unter guter mechanischer Rührung bei 20° C in 948 g bidestilliertem Wasser während 15 Minuten dispergiert. Danach wurde die Temperatur auf 90° C erhöht und anschliessend wurde 15 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt. Dann wurden 0.186 g LaCl_3 (erhältlich bei Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz) als Festsubstanz zugegeben und es wurde während 120 Minuten weitergerührt. Der Festkörper wurde abfiltriert, dreimal mit bidestilliertem Wasser gewaschen und bei einer Temperatur von 110° C getrocknet. Der Gehalt an Lanthan beträgt 0.2 Molprozent bezogen auf Al_2O_3 .

Giesslösungen

[0078] In der Herstellungsvorschrift der Giesslösungen von Beispiel 1 wird an Stelle des in Abwesenheit von Säure nach der Vorschrift von Beispiel 1 der Patentanmeldung DE 3'823'895 hergestellten Aluminiumoxid/hydroxids das im obigen Abschnitt beschriebene, mit Lanthan dotierte (0.2 Molprozent bezogen auf Al_2O_3), ebenfalls in Abwesenheit von Säure hergestellte Aluminiumoxid/hydroxid verwendet. In Tabelle 2 sind der Molprozent-Gehalt an Aluminiumchlorhydrat des Aluminiumoxid/hydroxids sowie die Konditionierungsbedingungen der Aluminiumchlorhydrat-Lösung zusammengestellt.

Tabelle 2

Beispiel	Menge Aluminiumchlorhydrat (Molprozent)	Konditionierungsbedingungen der Aluminiumchlorhydrat-Lösung
2	2	2 Stunden bei 20° C

Tabelle 2 (fortgesetzt)

Beispiel	Menge Aluminiumchlorhydrat (Molprozent)	Konditionierungsbedingungen der Aluminiumchlorhydrat-Lösung
C-2	0	

Beispiele 3a - 3d, Vergleichsbeispiel C - 3Giesslösungen

[0079] In der Herstellungsvorschrift der Giesslösungen von Beispiel 1 wird an Stelle des in Abwesenheit von Säure nach der Vorschrift von Beispiel 1 der Patentanmeldung DE 3'823'895 hergestellten Aluminiumoxid/hydroxids das in Anwesenheit von Säure hergestellte Aluminiumoxid/hydroxid Disperal HP14/4 (erhältlich bei SASOL Germany GmbH, Hamburg, Deutschland) verwendet. In Tabelle 3 sind der Molprozent-Gehalt an Aluminiumchlorhydrat des Aluminiumoxid/hydroxids sowie die Konditionierungsbedingungen der Aluminiumchlorhydrat-Lösung zusammengestellt.

Tabelle 3

Beispiel	Menge Aluminiumchlorhydrat (Molprozent)	Konditionierungsbedingungen der Aluminiumchlorhydrat-Lösung
3a	1	5 Minuten bei 25° C
3b	2	5 Minuten bei 25° C
3c	1	24h Stunden bei 50° C
3d	2	24h Stunden bei 50° C
C - 3	0	

Beispiel 4, Vergleichsbeispiel C - 4Giesslösungen

[0080] Im Beispiel 4 wurde zu der Giesslösung von Beispiel 1a am Schluss noch 340 mg Thiodiethylenglykol zugegeben.

[0081] Im Vergleichsbeispiel C - 4 wurde zu der Giesslösung von Beispiel 1a am Schluss kein Thiodiethylenglykol zugegeben.

[0082] Der getrocknete Guss von Beispiel 4 enthält neben den anderen Komponenten 242 g/m² Thiodiethylenglykol.

Ergebnisse

[0083] Die unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für die simulierte Aussenluft-Beständigkeit für erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterialien, die mit Aluminiumchlorhydrat modifiziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthalten, sind in Tabelle 4 zusammengestellt, wie auch die Aussenluft-Beständigkeit für Vergleichs-Aufzeichnungsmaterialien, die unmodifiziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthalten.

Tabelle 4

Beispiel	Farbdichteverlust in %					
	Blaugrün	Purpur	Gelb	Blaugrün (3K)	Purpur (3K)	Gelb (3K)
1a	4	2	1	14	14	0
C - 1	20	10	1	22	17	0
3a	20	11	4			
3b	7	6	1			
3c	18	11	3			

Tabelle 4 (fortgesetzt)

Beispiel	Farbdichteverlust in %					
	Blaugrün	Purpur	Gelb	Blaugrün (3K)	Purpur (3K)	Gelb (3K)
3d	4	5	1			
C-3	26	14	3			
4	8	0	12	11	4	0
C-4	12	2	12	11	4	0

[0084] Der Vergleich der Ergebnisse der Versuchsserie 1 in Tabelle 4 zeigt sofort, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das mit Aluminiumchlorhydrat modifiziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthält (Beispiel 1a), das in Abwesenheit von Säure hergestellt wurde, viel geringere Dichteverluste der Farbstoffe Blaugrün und Purpur sowohl in den reinen Farbfeldern wie auch im Dreifarbenschwarz 3K zeigt als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das unmodifiziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthält (Vergleichsbeispiel C - 1).

[0085] Der Vergleich der Ergebnisse der Versuchsserie 3 in Tabelle 4 zeigt sofort, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das mit Aluminiumchlorhydrat modifiziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthält (Beispiele 3a - 3d), das in Anwesenheit von Säure hergestellt wurde, ebenfalls geringere Dichteverluste der Farbstoffe Blaugrün, Purpur und Gelb in den reinen Farbfeldern zeigt als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das unmodifiziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthält (Vergleichsbeispiel C - 3). Die Dichteverluste sind bei einem Gehalt an Aluminiumchlorhydrat von 2 Molprozent (Versuche 3a und 3c) deutlich geringer bei einem Gehalt an Aluminiumchlorhydrat von 1 Molprozent (Versuche 3b und 3d). Die Konditionierung der Aluminiumchlorhydrat-Lösung während längerer Zeit bei höheren Temperaturen führt nochmals zu einer Erniedrigung der Dichteverluste (Versuche 3a und 3c sowie 3b und 3d).

[0086] Der Vergleich der Versuchsserien 1 und 3 zeigt ebenfalls, dass die Dichteverluste geringer sind, wenn nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid verwendet wird, das in Abwesenheit von Säure hergestellt wurde.

[0087] Der Vergleich der Ergebnisse der Versuche 4 und C - 4 in Tabelle 4 zeigt sofort, dass die Dichteverluste in den Farben Blaugrün und Purpur nochmals geringer sind, wenn das Aufzeichnungsmaterial zusätzlich noch Thiodiethylenglykol enthält.

[0088] Die unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für die Lichtbeständigkeit für erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien, die mit Aluminiumchlorhydrat modifiziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthalten, sind in Tabelle 5 zusammengestellt, wie auch die Lichtbeständigkeit für Vergleichs-Aufzeichnungsmaterialien, die unmodifiziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthalten.

Tabelle 5

(Drucker EPSON 890)						
Beispiel	Farbdichteverlust in %					
	Blaugrün	Purpur	Gelb	Blaugrün (3K)	Purpur (3K)	Gelb (3K)
1a	12	46	20	6	22	0
C - 1	27	46	28	8	17	0

[0089] Der Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 5 zeigt sofort, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, das mit Aluminiumchlorhydrat modifiziertes nanokristallines, nanoporöses, Aluminiumoxid/hydroxid enthält (Beispiel 1a), das in Abwesenheit von Säure hergestellt wurde, geringere Dichteverluste der Farbstoffe Blaugrün und Gelb als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das unmodifiziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthält (Vergleichsbeispiel C - 1).

[0090] Die unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für die Lichtbeständigkeit für erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterialien, die mit Aluminiumchlorhydrat modifiziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthalten, sind in Tabelle 6 zusammengestellt, wie auch die Lichtbeständigkeit für Vergleichs-Aufzeichnungsmaterialien, die unmodifiziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthalten.

Tabelle 6

(Drucker EPSON 750)						
Beispiel	Farbdichteverlust in %					
	Blaugrün	Purpur	Gelb	Blaugrün (3K)	Purpur (3K)	Gelb (3K)
2	40	33	14	48	34	21
C - 2	60	46	19	60	46	33

[0091] Der Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 6 zeigt sofort, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl-
druck, das mit Aluminiumchlorhydrat modifiziertes nanokristallines, nanoporöses, mit Lanthan dotiertes Aluminiumoxid/
hydroxid enthält (Beispiel 2), das in Abwesenheit von Säure hergestellt wurde, geringere Dichteverluste aller Farbstoffe
aufweist als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das unmodifiziertes, mit Lanthan dotiertes nanokristallines,
nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthält (Vergleichsbeispiel C - 2).

[0092] Die unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen erhaltenen Dichteverluste für die kombinierte Aussen-
luft- und Lichtbeständigkeit für erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterialien, die mit Aluminiumchlorhydrat modifi-
ziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthalten, sind in Tabelle 7 zusammengestellt, wie auch
die kombinierte Aussenluft- und Lichtbeständigkeit für Vergleichs-Aufzeichnungsmaterialien, die unmodifiziertes nano-
kristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthalten.

Tabelle 7

Beispiel	Farbdichteverlust in %			
	Blaugrün	Purpur	Gelb	3K hinter Graufilter
1 b	46	50	19	45
1c	43	50	21	41
C-3	63	71	4	62

[0093] Der Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 7 zeigt sofort, dass das Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl-
druck, das mit Aluminiumchlorhydrat modifiziertes nanokristallines, nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthält (Bei-
spiele 1 a und 1 b), das in Abwesenheit von Säure hergestellt wurde, viel geringere Dichteverluste der Farbstoffe
Blaugrün, Purpur und Gelb zeigt als das entsprechende Aufzeichnungsmaterial, das unmodifiziertes nanokristallines,
nanoporöses Aluminiumoxid/hydroxid enthält, das in Anwesenheit von Säure hergestellt wurde (Vergleichsbeispiel C
- 3).

Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahl-
druck, das auf einem Träger mindestens eine Tintenaufnahmeschicht
bestehend aus Bindemitteln und mindestens einem nanokristallinen, nanoporösen Aluminiumoxid oder Alumi-
niumoxid/hydroxid enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nanokristalline, nanoporöse Aluminiumoxid oder
Aluminiumoxid/hydroxid mit Aluminiumchlorhydrat umgesetzt worden ist.
2. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nanokristalline, nanoporöse
Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid/hydroxid in Abwesenheit von Säure hergestellt worden ist.
3. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Alumi-
niumchlorhydrat zwischen 0.1 und 7.0 Molprozent bezogen auf Al_2O_3 liegt.
4. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge an Alumi-
niumchlorhydrat zwischen 0.5 und 4.0 Molprozent bezogen auf Al_2O_3 liegt.
5. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumchlor-
hydrat als Festsubstanz zu den wässrigen Aluminiumoxid-Dispersionen oder Aluminiumoxid/hydroxid-Dispersio-
nen zugesetzt wird.

6. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aluminiumchlorhydrat als wässrige Lösung, die zwischen 2 Stunden und 168 Stunden bei Temperaturen zwischen 25° C und 100° C konditioniert worden ist, zu den wässrigen Aluminiumoxid-Dispersionen oder Aluminiumoxid/hydroxid-Dispersionen zugesetzt wird.
7. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Aufzeichnungsmaterial zusätzlich noch Thiodiethylenglykol enthält.
8. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das nanokristalline, nanoporöse Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid/hydroxid mit Salzen der seltenen Erden umgesetztes AlOOH oder Pseudo-Böhmmit ist, das ein oder mehrere Elemente der Ordnungszahl 57 bis 71 des Periodischen Systems der Elemente in einer Menge zwischen 0.2 und 2.5 Molprozent bezogen auf Al₂O₃ enthält.
9. Aufzeichnungsmaterial gemäss den Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Träger beschichtetes oder unbeschichtetes Papier, durchsichtiger oder opaker Polyester oder textile Fasermaterialien verwendet werden.
10. Pigmenthaltige Beschichtungsmassen zur Herstellung von Tintenaufnahmeschichten für ein Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck gemäss den Ansprüchen 1 bis 9.

Claims

1. Recording sheet for ink jet printing having coated onto a support at least one ink-receiving layer containing binders and at least one nanocrystalline, nanoporous aluminium oxide or aluminium oxide/hydroxide, **characterised in that** said nanocrystalline, nanoporous aluminium oxide or aluminium oxide/hydroxide has been reacted with aluminium chlorohydrate.
2. Recording sheet according to claim 1, **characterised in that** the nanocrystalline, nanoporous aluminium oxide or aluminium oxide/hydroxide has been prepared in the absence of acids.
3. Recording sheet according to claims 1 and 2, **characterised in that** the quantity of aluminium chlorohydrate is from 0.1 to 7.0 mole percent relative to Al₂O₃.
4. Recording sheet according to claims 1 and 2, **characterised in that** the quantity of aluminium chlorohydrate is from 0.5 to 4.0 mole percent relative to Al₂O₃.
5. Recording sheet according to claims 1 to 4, **characterised in that** the aluminium chlorohydrate is added to the aqueous dispersions of aluminium oxide or aluminium oxide/hydroxide as a solid.
6. Recording sheet according to claims 1 to 4, **characterised in that** the aluminium chlorohydrate is added to the aqueous dispersions of aluminium oxide or aluminium oxide/hydroxide as an aqueous solution that has been aged for a period of 2 hours to 168 hours at a temperature between 25° C and 100° C.
7. Recording sheet according to claims 1 to 6, **characterised in that** the recording sheet additionally contains thiodiethylene glycol.
8. Recording sheet according to claims 1 to 7, **characterised in that** the nanocrystalline, nanoporous aluminium oxide or aluminium oxide/hydroxide is AlOOH or pseudo-boehmite comprising one or more of the elements of the rare earth metal series of the periodic system of the elements with atomic numbers 57 to 71 in an amount of from 0.2 to 2.5 mole percent relative to Al₂O₃.
9. Recording sheet according to claims 1 to 8, **characterised in that** the support is coated or uncoated paper, transparent or opaque polyester or fibrous textile material.
10. Coating compositions for the preparation of ink-receiving layers for recording sheets for ink jet printing according to claims 1 to 9.

Revendications

1. Feuille d'enregistrement pour l'impression par jet d'encre comprenant, sur un support, au moins une couche ré-
ceptrice d'encre composée de liants et d'au moins un oxyde d'aluminium ou d'un oxyde/hydroxyde d'aluminium
nanocrystallin, nanoporeux, **caractérisée en ce que** l'oxyde d'aluminium ou l'oxyde/hydroxyde d'aluminium a été
transformé au contact de chlorhydrate d'aluminium.
2. Feuille d'enregistrement selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** l'oxyde d'aluminium ou l'oxyde/hydroxy-
de d'aluminium a été préparé en absence d'acides.
3. Feuille d'enregistrement selon une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la quantité du chlorhydrate
d'aluminium est située entre 0.1 et 7.0 pour-cent molaires par rapport à l' Al_2O_3 .
4. Feuille d'enregistrement selon une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** la quantité du chlorhydrate
d'aluminium est située entre 0.5 et 4.0 pour-cent molaires par rapport à l' Al_2O_3 .
5. Feuille d'enregistrement selon les revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le chlorhydrate d'aluminium est
ajouté aux dispersions aqueuses d'oxyde d'aluminium ou d'oxyde/hydroxyde d'aluminium sous forme de matière
solide.
6. Feuille d'enregistrement selon les revendications 1 à 4, **caractérisée en ce que** le chlorhydrate d'aluminium est
ajouté aux dispersions aqueuses d'oxyde d'aluminium ou d'oxyde/hydroxyde d'aluminium sous forme de solution
aqueuse, conditionnée pendant 2 heures à 168 heures à des températures entre 25° C et 100° C.
7. Feuille d'enregistrement selon les revendications 1 à 6, **caractérisée en ce que** la feuille d'enregistrement contient
en addition du thiodiéthylèneglycol.
8. Feuille d'enregistrement selon les revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** l'oxyde d'aluminium ou l'oxyde/
hydroxyde d'aluminium nanocrystallin, nanoporeux est l' AlOOH ou la pseudo-bohémite qui contient 0.04 à 4.2
pour-cent molaires d'un ou de plusieurs éléments ayant les numéros atomiques 57 à 71 de la classification péri-
odique des éléments par rapport à l' Al_2O_3 .
9. Feuille d'enregistrement selon les revendications 1 à 8, **caractérisée en ce que** le support est le papier normal
ou enduit, le polyester transparent ou opaque ou les matériaux textiles fibreux.
10. Enduits contenant des pigments pour la préparation de couches réceptrices d'encre d'une feuille d'enregistrement
pour l'impression par jet d'encre selon les revendications 1 à 9.