



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 09 732 T2 2004.04.15**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 024 021 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 09 732.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 204 146.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **06.12.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **23.07.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.04.2004**

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

(30) Unionspriorität:  
**216288            18.12.1998        US**

(73) Patentinhaber:  
**Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US**

(74) Vertreter:  
**WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und  
Rechtsanwälte, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:  
**Kovacs, Csaba A., Rochester, New York  
14650-2201, US; Kung, Teh-Ming, Rochester, New  
York 14650-2201, US; Romano, Jr., Charles  
Eugene, Rochester, New York 14650-2201, US**

(54) Bezeichnung: **Tintenstrahldruckverfahren**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Tintenstrahl-druckverfahren zur Verbesserung der Lichtstabilität und Nassabriebfestigkeit eines Tintenstrahlbildes, das aus einer wässrigen Tinte herstellbar ist, die einen bestimmten kationischen Farbstoff enthält.

[0002] Das Tintenstrahl-druckverfahren ist ein berührungsloses Verfahren zur Anfertigung von Bildern durch pixelweises Aufbringen von Tintentröpfchen auf einem Bildaufzeichnungselement in Abhängigkeit von digitalen Signalen. Es gibt verschiedene Verfahren, die zur Steuerung der Ablagerung von Tintentröpfchen auf dem Bildaufzeichnungselement verwendbar sind, um das gewünschte Bild zu erzeugen. In einem als stetiges Tintenstrahlverfahren bezeichneten Verfahren wird ein stetiger Strom von Tröpfchen geladen und bildweise auf die Oberfläche des Bildaufzeichnungselements abgelenkt, während nicht bilderzeugende Tröpfchen abgefangen und in einen Tintensumpf zurückgeführt werden. In einem anderen, als Drop-on-Demand-Tintenstrahlverfahren bezeichneten Verfahren, werden einzelne Tintentröpfchen nach Bedarf auf das Bildaufzeichnungselement projiziert, um das gewünschte Bild anzufertigen. Gängige Verfahren zur Steuerung der Projektion von Tintentröpfchen im Drop-on-Demand-Verfahren umfassen piezoelektrische Wandler und thermische Blasenbildung. Tintenstrahl-drucker sind am Markt weit verbreitet und werden u. a. von der industriellen Beschriftung bis hin zur Erstellung von Desktop-Dokumenten und Bildern in niedriger Auflage eingesetzt.

[0003] Die in verschiedenen Tintenstrahl-druckern verwendeten Tinten lassen sich nach farbstoffbasierenden Tinten und nach pigmentbasierenden Tinten klassifizieren. Ein Farbstoff ist ein Farbmittel, das molekular dispergiert oder in einem Trägermedium gelöst ist. Das Trägermedium kann bei Raumtemperatur flüssig oder fest sein. Ein gängiges Trägermedium ist Wasser oder eine Mischung aus Wasser und organischen Co-Lösemitteln. Jedes einzelne Farbstoffmolekül ist von Molekülen des Trägermediums umgeben. In farbstoffbasierenden Tinten sind unter dem Mikroskop keine Partikel erkennbar. Zwar wurden in jüngster Zeit zahlreiche Fortschritte in der Technik der farbstoffbasierenden Tintenstrahl-tinten verzeichnet, dennoch weisen Tinten immer noch derartige Nachteile auf, wie geringe optische Dichte auf Normalpapier oder schlechte Lichtstabilität. Wenn Wasser als Trägermedium verwendet wird, weisen derartige Tinten im Allgemeinen auch eine schlechte Wasserfestigkeit auf.

[0004] JP 10-219157 betrifft eine Tintenstrahl-tinte mit einem wässrigen Medium, einem Farbmittel und einer sehr kleinen Menge an Glutaraldehyd als Biozid.

[0005] Bei Verwendung dieser Tinte tritt allerdings das Problem auf, dass beim Bedrucken eines Bildaufzeichnungselements das resultierende Bild bei Einwirkung von Licht über einen gewissen Zeitraum ausbleicht, d. h. die Tinte hat eine schlechte Lichtstabilität. Das Bild weist zudem eine schlechte Nassabriebfestigkeit auf.

[0006] Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Tintenstrahl-druckverfahren zur Verbesserung der Lichtstabilität eines Tintenstrahlbildes bereitzustellen, das aus einer wässrigen Tinte herstellbar ist, die einen deprotonierten kationischen Farbstoff enthält. Der vorliegenden Erfindung liegt zudem die Aufgabe zugrunde, ein Tintenstrahlverfahren bereitzustellen, worin ein Härter zur Verbesserung der Nassabriebfestigkeit des Tintenstrahlbildes aufgebracht wird. Der Erfindung liegt zudem die Aufgabe zugrunde, ein Tintenstrahl-druckverfahren bereitzustellen, in dem der Härterauftrag genau und unabhängig von dem Tintenauftrag steuerbar ist und nicht bildweise über das gesamte Element aufbringbar ist.

[0007] Diese und andere Aufgaben werden durch die vorliegende Erfindung gelöst, die ein Tintenstrahl-druckverfahren zur Verbesserung der Lichtstabilität und Nassabriebfestigkeit eines Tintenstrahlbildes mit folgenden Schritten umfasst:

- a) Bereitstellen eines Tintenstrahl-Aufzeichnungselements, das einen Träger umfasst, auf dem eine Bildaufzeichnungsschicht angeordnet ist, die ein vernetzbares Polymer von Gelatine oder acetoacetyliertem Poly(vinylalkohol) und ein Beizmittel umfasst;
- b) bildweises Aufbringen flüssiger Tintentröpfchen eines Farbstoffs auf der Bildaufzeichnungsschicht, wobei der Farbstoff ein wasserlöslicher, deprotonierter, kationischer Farbstoff ist, der wieder an einen kationischen Farbstoff mit einer N-H-Gruppe protonierbar ist, die Teil eines konjugierten Systems ist; und
- c) Aufbringen einer wässrigen Lösung eines organischen Härters auf das Bild zur Vernetzung des Polymers.

[0008] Es wurde festgestellt, dass sich die Nassabriebfestigkeit und Lichtstabilität eines Bildes verbessert, wenn eine wässrige Lösung, die einen Härter enthält, auf ein Bild aus einer kationischen farbstoffbasierenden Tinte aufgebracht wird, wobei die Bildempfangsschicht ein vernetzbares Polymer und ein Beizmittel umfasst.

[0009] Dieses Verfahren weist gegenüber dem Einbringen eines Härters in eine Tinte einen Vorteil auf, da der Härter sowohl in bebilderten als auch in nicht bebilderten Bereichen aufbringbar ist und der Auftrag unabhängig von einem Tintenauftrag genau kontrollierbar ist.

[0010] Die in der Erfindung eingesetzten Härter sind bei Konzentrationen verwendbar, die in einem Bereich von 0,10 bis 5,0 Gew.-% des aktiven Inhaltsstoffes in der wässrigen Lösung liegen und vorzugsweise von 0,25 bis 2,0 Gew.-%.

[0011] Die wässrige Härterlösung kann zudem bei Bedarf Co-Lösemittel, Feuchtigkeitsmittel, Tenside und andere Inhaltsstoffe enthalten, die üblicherweise Tintenstrahl-tinten zugesetzt werden.

[0012] Der in der Erfindung verwendbare organische Härter umfasst (einschließlich Mischungen daraus):

a) Formaldehyd und Verbindungen, die zwei oder mehr Aldehydfunktionsgruppen enthalten, wie die homologe Reihe von Dialdehyden, die sich von Glyoxal bis Adipaldehyd erstrecken, einschließlich Succinaldehyd und Glutaraldehyd; Diglycolaldehyd; aromatischen Dialdehyden usw.;

b) geblockte Härter (Substanzen, die normalerweise aus dem aktiven Härter abgeleitet sind, die die aktive Verbindung unter geeigneten Bedingungen freisetzen), wie Substanzen, die geblockte Aldehydfunktionsgruppen enthalten, wie Tetrahydro-4-Hydroxy-5-Methyl-2(1H)-Pyrimidinonpolymere, Polymere der Art, die ein Glyoxalpolyolreaktionsprodukt enthalten, das aus einer Anhydroglucoseeinheit besteht: 2 Glyoxaleinheiten, formaldehydfreie Dimethoxyethanalmelaminharze, 2,3-Dihydroxy-1,4-Dioxan, geblockte Dialdehyde und N-Methylolverbindungen, die aus der Kondensation von Formaldehyd mit verschiedenen aliphatischen oder zyklischen Amiden, Harnstoffen und Stickstoffheterozyklen herstellbar sind; und

c) aktive Olefinverbindungen mit zwei oder mehr Olefinbindungen, insbesondere unsubstituierte Vinylgruppen, aktiviert durch benachbarte Elektronen entziehende Gruppen, wie Divinylketon; Resorcinol-Bis(vinylsulfonat); 4,6-Bis(vinylsulfonyl)-m-xylen; Bis(vinylsulfonylalkyl)ether und Amine; 1,3,5-Tris(vinylsulfonyl)-hexahydro-s-Triazin; Diacrylamid; 1,3-Bis(acryloyl)harnstoff; N,N'-Bismaleimide; Bisisomaleimide; Bis(2-Acetoxyethyl)keton; 1,3,5-Triacryloylhexahydro-s-triazin; und geblockte aktive Olefine des Typs Bis(2-acetoxy-ethyl)keton und 3,8-Dioxo-decan-1,10-Bis(pyridiniumperchlorat) Bis(vinylsulfonylmethan), Bis(vinylsulfonyl-methylether) usw.

[0013] Konkrete Beispiele für die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbaren Härter sind u. a.:

Härter 1: Formaldehyd

Härter 2: Bis(vinylsulfonylmethan) (Eastman Kodak Company)

Härter 3: 2,3-Dihydroxy-1,4-Dioxan (Aldrich Chemical Co.)

Härter 4: geblocktes Hexamethylendiisocyanat (Bayer Co.)

Härter 5: Glyoxal

Härter 6: Bis(vinylsulfonylmethylether) (Eastman Kodak Company)

Härter 7: Glutaraldehyd

Härter 8: ein Glyoxalpolyolreaktionsprodukt, bestehend aus 1 Anhydroglucoseeinheit: 2 Glyoxaleinheiten, SE-QUAREZ® 755 (Sequa Chemicals, Inc.)

Härter 9: ein zyklisches Harnstoffglyoxalkondensat aus 1 zyklischen Harnstoffeinheit: 1 Glyoxaleinheit, SUN-REZ® 700M (Sequa Chemicals, Inc.)

Härter 10: formaldehydfreies Dimethoxyethanalmelaminharz, Sequa CPD3086-100 (Sequa Chemicals, Inc)

Härter 11: Phthaldehyd

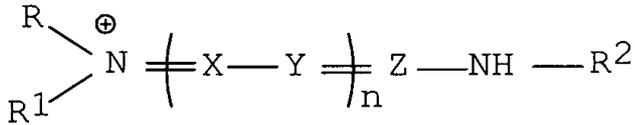
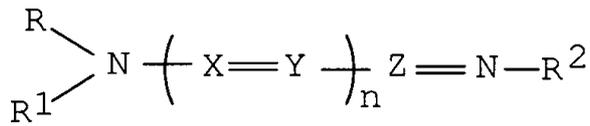
Härter 12: Formaldehyd

[0014] In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel ist der in der Erfindung verwendete Härter Bis(vinylsulfonylmethan), 2,3-Dihydroxy-1,4-Dioxan, Glutaraldehyd oder Formaldehyd.

[0015] Die wässrige Härterlösung ist auf das Tintenstrahlbild erfindungsgemäß nicht bildweise aufbringbar, und zwar entweder durch einen separaten thermischen oder piezoelektrischen Druckkopf oder durch ein anderes Verfahren, das die Härterlösung gleichmäßig auf das Bild aufbringen würde, wie beispielsweise einer Sprühleiste oder durch Eintauchen des Elements in ein Härterbad. Beschreibungen zum Aufbringen einer Härterlösung finden sich in US-B-6176574, vom 22.05.1998 mit dem Titel "Printing Apparatus With Spray Bar For Improved Durability" von Wen et al. und in US-B-6254230 vom 22.05.1998 mit dem Titel "Ink Jet Printing Apparatus With Print Head For Improved Image Quality" von Wen et al.

[0016] US-A-5,523,274 beschreibt in der Erfindung verwendbare, deprotonierte kationische Farbstoffe, die an einen kationischen Farbstoff mit einer N-H-Gruppe, die Teil eines konjugierten Systems ist, reprotoniert werden können.

[0017] In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung weisen der in der vorliegenden Erfindung verwendete deprotonierte kationische Farbstoff und der entsprechende kationische Farbstoff, der eine N-H-Gruppe enthält, die Teil eines konjugierten Systems ist, folgende Strukturen auf



worin:

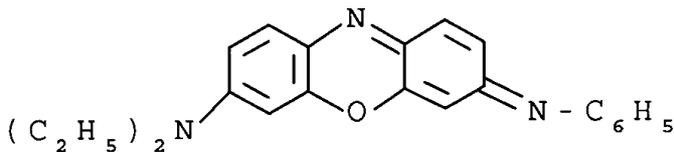
X, Y und Z eine konjugierte Bindung zwischen Stickstoffatomen bilden, die aus CH, C-Alkyl, N oder einer Kombination davon ausgewählt sind, wobei die konjugierte Bindung wahlweise Teil eines aromatischen oder heterozyklischen Rings ist;

R für eine substituierte oder nicht substituierte Alkylgruppe von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen steht;

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für eine substituierte oder nicht substituierte Phenyl- oder Naphthyl-Gruppe oder für eine substituierte oder nicht substituierte Alkylgruppe von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen stehen; und

n für eine ganze Zahl von 0 bis 11 steht;

[0018] Deprotonierte kationische Farbstoffe nach der oben genannten Formel werden beschrieben in US-A-4,880,769, US-A-4,137,042 sowie in US-A-5,559,076 und The Chemistry of Synthetic Dyes, herausgegeben von in K. Venkataraman, Band IV, Seite 161, Academic Press, 1971. Konkrete Beispiele derartiger Farbstoffe sind u. a. folgende (die Maximalwerte und die Farbbeschreibungen in Klammern beziehen sich auf den Farbstoff in seiner protonierten Form):

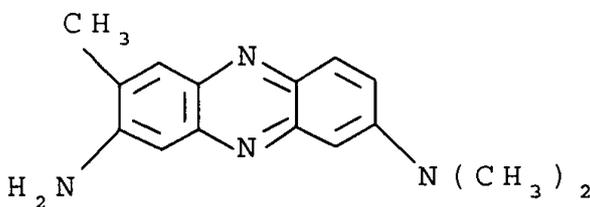


### Farbstoff 1

$\lambda$  max. 556 nm (641 nm)

purpurrot (blaugrün)

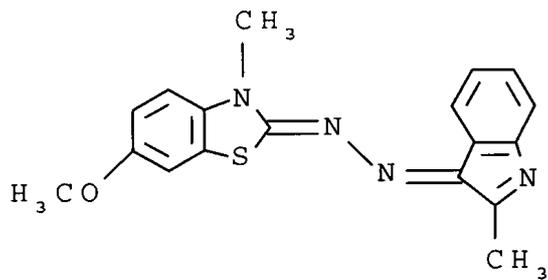
US-A-4,880,769 (Farbstoff 1)



### Farbstoff 2

$\lambda$  max. 459 nm (536 nm)

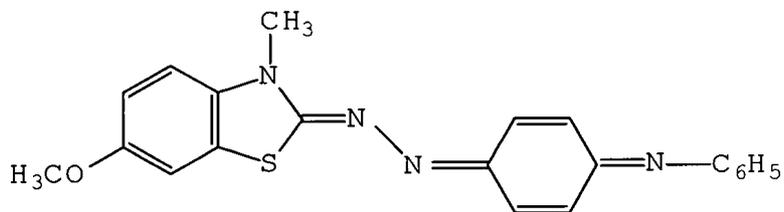
gelb (purpurrot)



**Farbstoff 3**

$\lambda$  max. 459 nm (522 nm)

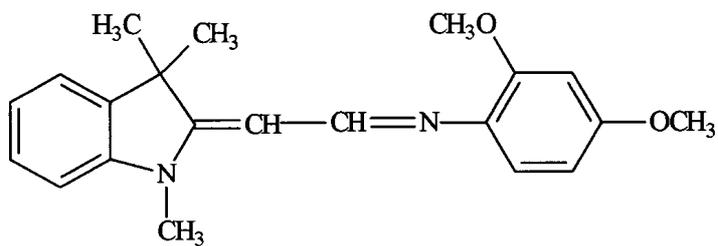
gelb (purpurrot)



**Farbstoff 4**

$\lambda$  max. 503 nm (621 nm)

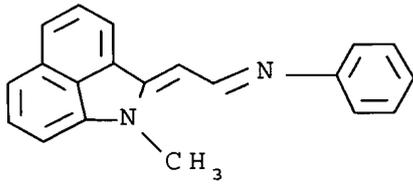
rot (blau)



**Farbstoff 5**

$\lambda$  max. 379 nm (405 nm)

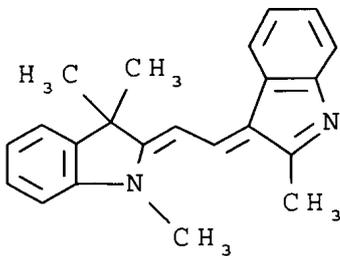
gelb (gelb)



Farbstoff 6

$\lambda_{\text{max}}$  479 nm (513 nm)

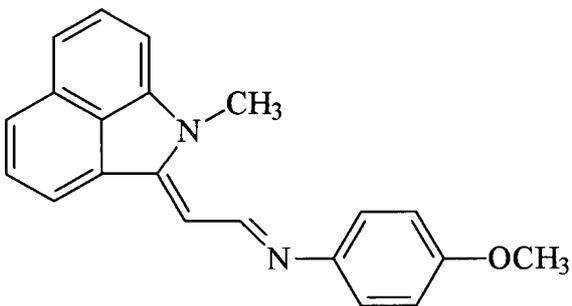
gelb (purpurrot)



Farbstoff 7

$\lambda_{\text{max}}$  485 nm (495 nm)

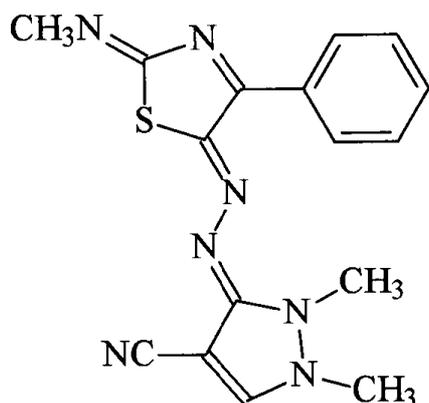
gelb (gelb)



Farbstoff 8

gelb (purpurrot)

US-A-5,559,076 (Farbstoffvorläufer 5)



## Farbstoff 9

(purpurrot)

[0019] Die zuvor beschriebenen Farbstoffe sind in jeder Menge verwendbar, die für den vorgesehenen Zweck geeignet ist. Im allgemeinen sind gute Ergebnisse erzielt worden, wenn der Farbstoff in einer Menge von 0,05 bis 1,0 g/m<sup>2</sup> und vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 g/m<sup>2</sup> vorhanden ist. Farbstoffmischungen sind ebenfalls verwendbar.

[0020] In dem in der Erfindung verwendeten Bildaufzeichnungselement wird ein Beizmittel benutzt, um den deprotonierten kationischen Farbstoff zu fixieren. Beispielsweise ist ein anionisches Polymer verwendbar, wie sulfonierte und carboxylierte Polyester, sulfonierte und carboxylierte Acrylate, Poly(vinylsulfonsäure), Poly(vinylstyrolsulfonat-Natriumsalz), sulfonierte und carboxylierte Polyurethane, sulfonierte Polyamide, Polyolefemulsionen, carboxyliertes Butadien oder derivatisierte anionische Gelatine. In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel sind folgende Beizmittel in einem in der Erfindung verwendeten Aufzeichnungselement verwendbar:

Beizmittel 1 Polyesterdispersion AQ9 (Eastman Chemical Co.)

Beizmittel 2 Polyesterdispersion AQ8 (Eastman Chemical Co.)

Beizmittel 3 Polyesterdispersion AQ48 (Eastman Chemical Co.)

Beizmittel 4 Polyesterdispersion AQ55 (Eastman Chemical Co.)

Beizmittel 5 Polyesterdispersion AQ1045 (Eastman Chemical Co.)

Beizmittel 6 sulfoniertes Polyester EvCote® EV-LC (EvCo Research Co.)

Beizmittel 7 carboxyliertes Polyester EvCote® EV-565 (EvCo Research Co.)

[0021] Die zuvor genannten Beizmittel sind in jeder Menge verwendbar, die für den vorgesehenen Zweck geeignet ist. Im Allgemeinen sind gute Ergebnisse erzielbar, wenn das Beizmittel in einer Menge von 0,5 bis 5 g/m<sup>2</sup> des Elements vorhanden ist.

[0022] Wie zuvor erwähnt, ist das in der Erfindung verwendete vernetzbare Polymer Gelatine oder acetoacetylierter Poly(vinylalkohol). Als Gelatine verwendbar ist u. a. die konventionelle, alkalisch oder sauer aufbereitete Knochen- oder Schweinehautgelatine. Es ist zudem eine Vielzahl chemisch modifizierter Gelatinen verwendbar, die durch Reagieren der Aminogruppe von Lysin hergestellt werden, Einige Funktionsgruppen, die der Gelatine zugefügt wurden, umfassen: Phthalat, Phenylcarbonyl, Succinyl, Carbonyl, Lauryl und Dodecylsuccinyl. Auch quaternisiertes Gel, silanmodifiziertes Gel und Propfcopolymere von Gel mit Poly(styrolsulfonat), Poly(vinylpyrrolidon) und Poly(methacrylsäure) sind verwendbar.

[0023] Der zur Verwendung in der Erfindung geeignete acetoacetylierte Poly(vinylalkohol) wird in US-A-4,350,788 beschrieben. Diese Materialien sind kommerziell unter der Bezeichnung Gohsefimer® Z-200 von Nippon Gohsei erhältlich.

[0024] In der in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Schicht sind zudem verschiedene bekannte Additive verwendbar, u. a. Mattiermittel, wie Titandioxid, Zinkoxid, Siliciumdioxid und polymere Körner, wie vernetztes Poly(methylmethacrylat) oder Polystyrolkörner, die zur Vermeidung des Blockierungseffekts und zur Verbesserung der Schmutzbeständigkeit beitragen; Tenside, wie nicht ionische Kohlenwasserstoff oder Fluorkohlenstofftenside oder kationische Tenside, wie quaternäre Ammoniumsalze, fluoreszierende Farbstoffe, pH-Einsteller, Schaumhemmer, Schmiermittel, Konservierungsstoffe, Viskositätsmodifikatoren, Farbstoff fixiermittel, wasserabstoßende Mittel, Dispersionsmittel, UV-Absorptionsmittel, Schimmelfestausrüster, Beizmittel, Antistatikmittel, Antioxidationsmittel, optische Aufheller usw. Bei Bedarf ist der Tintenempfangsschicht auch ein Härter zusetzbar.

[0025] Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Tintenstrahl-tinten sind in der Technik bekannt. Die im Tintenstrahl-drucken verwendeten Tintenzusammensetzungen sind typischerweise flüssige Zusammen-setzungen aus einem Lösemittel oder einer Trägerflüssigkeit, Farbstoffen, Feuchthaltemitteln, organischen Lösemitteln, Detergenzien, Verdickern, Konservierungsstoffen, Mitteln zur Verbesserung der Leitfähigkeit, Mittel gegen Ablagerungen, Trocknungsmittel, Schaumhemmer usw. Das Lösemittel oder die Trägerflüssigkeit kön-nen reines Wasser sein oder Wasser, das mit anderen wassermischbaren Lösemitteln gemischt ist, wie mehrwertigen Alkoholen. Tinten, in denen organische Materialien, wie mehrwertige Alkohole, die vorherrschende Träger- oder Lösemittelflüssigkeit sind, sind ebenfalls verwendbar. Insbesondere sind gemischte Lösemittel aus Wasser und mehrwertigen Alkoholen geeignet.

[0026] In der Tintenstrahl-tinte kann ein Träger vorhanden sein, der sich je nach Art des Tintenstrahl-druckers, für den die Tinten vorgesehen sind, stark unterscheiden kann. Für Drucker, die wässrige Tinten verwenden, ist Wasser oder eine Mischung von Wasser mit mischbaren organischen Co-Lösemitteln das bevorzugte Träger-mittel. Co-Lösemittel (0–20 Gew.-% der Tinte) werden zugesetzt, um zu vermeiden, dass die Tinte austrocknet, oder dass die Tinten in den Öffnungen im Druckkopf verkrusten, oder um dazu beizutragen, dass die Tinte in das Empfangssubstrat eindringt. Bevorzugte Co-Lösemittel für die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Tinten umfassen Glycerol, Ethylenglycol, Propylenglycol, 2-Methyl-2,4-Pentandiol und Diethylenglycol sowie Mischungen davon, und zwar bei Gesamtkonzentrationen im Bereich von 5 bis 20 Gew.-% der Tinte.

[0027] Der Träger für das in der Erfindung verwendete Tintenstrahl-aufzeichnungselement kann ein beliebiger Träger sein, so wie er üblicherweise für Tintenstrahl-empfangselemente Verwendung findet, wie beispielsweise Papier, harzbeschichtetes Papier, Poly(ethylenterephthalat), Poly(ethylen-naphthalat) und mikroporöse Materi-alien, wie polypolyethylenpolymerhaltiges Material, das von PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pennsylvania, USA unter dem Markennamen Teslin®, Tyvek® Synthetikpapier (DuPont Corp.) vertrieben wird, und OPPa-lyte® Folien (Mobil Chemical Co.) sowie andere in US-A-5,244,861 aufgeführte Folien.

[0028] Der in der vorliegenden Erfindung verwendete Träger kann eine Dicke von 50 bis 500 µm und vorzugs-weise von 75 bis 300 µm aufweisen. Antioxidanzien, Antistatistikmittel, Weichmacher und weitere bekannte Ad-ditive können bei Bedarf in den Träger aufgenommen werden. In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel wird Papier verwendet.

[0029] Um die Haftung der Bildaufzeichnungsschicht auf dem Träger zu verbessern, kann die Oberfläche des Trägers vor Aufbringen der Bildaufzeichnungsschicht einer Corona-Entladung unterzogen werden.

[0030] Zudem lässt sich auf der Oberfläche des Trägers eine Substratschicht aufbringen, beispielsweise eine Schicht aus einem halogenierten Phenol oder einem teilhydrolysierten Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymer, um die Haftung der Bildaufzeichnungsschicht zu verbessern. Falls eine Substratschicht verwendet wird, sollte die-se eine Dicke (d. h. eine Trockenauftragsdicke) von weniger als 2 µm aufweisen.

[0031] Die Bildaufzeichnungsschicht kann in jeder Menge vorhanden sein, die für den vorgesehenen Zweck wirksam ist. Im Allgemeinen sind gute Ergebnisse erzielbar, wenn sie in einer Menge von 5 bis 30 g/m<sup>2</sup> und vorzugsweise von 8 bis 15 g/m<sup>2</sup> vorliegt, was einer Dicke von 5 bis 30 µm entspricht, vorzugsweise von 8 bis 15 µm.

[0032] Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung.

#### Beispiel 1

##### Kontrollbeispiel C-1

##### Herstellung von Empfangselement A

[0033] Ein polyethylenharzbeschichtetes Fotopapier wurde einer Coronaentladung unterzogen und dann mit einer Tintenempfangsschicht aus Beizmittel 4 (3,7 g/m<sup>2</sup>), alkalisch aufbereiteter fotografischer Knochenleim-gelatine (5,5 g/m<sup>2</sup>) sowie Styrolbutadienpolymerkörnern (0,11 g/m<sup>2</sup>) mit einer mittleren Größe von 20 µm be-schichtet. Die Schicht wurde aus destilliertem Wasser aufgetragen.

##### Herstellung von purpurroter Tinte

[0034] Eine Tinte wurde durch Lösen von 5 Gewichtsteilen des zuvor beschriebenen purpurroten Farbstoffs 9 unter Rühren in einer Mischung von 60 Teilen des Feuchthaltemittels Glycerol, 60 Teilen des Feuchthaltemit-tels Diethylenglycol, 3 Teilen des Tensids Surfynol® 465, 1 Teil von 10% des Biozids Proxel® GXL in Wasser, 8 Teilen von 85% Milchsäure in Wasser (zum Protonieren des Farbstoffs) und 860 Teilen von deionisiertem Wasser als Lösemittel hergestellt.

## Drucken

[0035] Das Obere einer schwarzen Tintenpatrone eines Tintenstrahldruckers des Typs Epson 200 wurde mit einem Messer geöffnet. Die Epson Tinte sowie der Schwamm wurden entfernt, und die Patrone wurde mit Wasser und Ethanol ausgewaschen und getrocknet. Der Schwamm wurde durch einen Schwamm des Typs Willtec® (Illbruck Co.) ersetzt. Die zuvor beschriebene blaugrüne Tinte wurde mit einem Membranfilter des Typs Autovial® 0,45 µm gefiltert (Whatman, Katalog-Nr. AV125UGMF), und die Patrone wurde mit der gefilterten blaugrünen Tinte befüllt. Das Obere der schwarzen Patrone wurde mit Permacel® Klebeband (Permacel Company, P-252) verschlossen. Ein Keil mit 21 Dichtestufen wurde auf das Empfangselement A bei 100% Auftrag mit einem Epson 200 Drucker bei 360 dpi Auflösung gedruckt.

## Lichtstabilitätsprüfung

[0036] Nachdem die höchste Dichtestufe des Keils mit 21 Stufen mithilfe eines Densitometers des Typs X-Rite® gemessen worden war, wurde der Keil sieben Tage lang einem simulierten Tageslicht ausgesetzt, und zwar nach dem Verfahren, das vom Image Stability Technical Center als Norm für eine Tageslichtbelichtung von 50 kLux empfohlen wird (ANSI IT9.9-1990 "Stability of Color Photographic Images" Abschnitt 5, Paragraph 5.6 zur Beschreibung simulierter indirekter Tageslichtstrahlung in Innenräumen). Nach sieben Tagen Belichtung wurde die optische Dichte der höchsten Dichtestufe erneut gemessen. Um die verbliebene prozentuale optische Dichte zu berechnen, wurde der optische Dichtewert bei  $\lambda$ -max nach sieben Tagen Lichteinwirkung durch den optischen Dichtewert bei  $\lambda$ -max vor der Lichteinwirkung dividiert, und das Ergebnis wurde mit 100 multipliziert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zu sehen.

## Erfindungsgemäßes Beispiel 1

[0037] Dieses Beispiel entsprach dem Kontrollbeispiel C-1 mit dem Unterschied, dass das Bild nach dem Drucken für fünf Minuten in eine 2%ige Lösung von Härter 2 in Wasser getaucht wurde. Es wurde bei Umgebungstemperatur getrocknet. Der eigentliche Lichtstabilitätstest und das Berechnungsverfahren entsprachen dem für Beispiel 1. Dieses Element wurde wie in Kontrollbeispiel C-1 getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zu sehen.

## Erfindungsgemäßes Beispiel 2

[0038] Dieses Beispiel entsprach dem erfindungsgemäßen Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass Härter 3 benutzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zu sehen.

Tabelle 1

Härter	verbleibende optische Dichte
Keiner (Kontrolle C-1)	76
2	92
3	92

[0039] Die vorausgehenden Ergebnisse zeigen, dass ein erfindungsgemäß hergestelltes Tintenstrahlbild im Vergleich mit einem Kontrollelement, das nicht mit einer Härterlösung behandelt wurde, eine überlegene Lichtstabilität aufweist.

## Beispiel 2

## Kontrollbeispiel C-2

## Herstellung von Empfangselement B

[0040] Ein polyethylenharzbeschichtetes Fotopapier wurde einer Coronaentladung unterzogen. Es wurde

dann mit einer lösemittelabsorbierenden Schicht alkalisch aufbereiteter fotografischer Knochenleimgelatine (Eastman Gelatin Co.) ( $6,05 \text{ g/m}^2$ ) und dann einer Tintenempfangsschicht aus Beizmittel 5 ( $2,42 \text{ g/m}^2$ ), alkalisch aufbereiteter fotografischer Knochenleimgelatine (Eastman Gelatin) ( $0,77 \text{ g/m}^2$ ) sowie Styrolbutadienpolymerkörnern ( $0,11 \text{ g/m}^2$ ) mit einer mittleren Größe von  $10 \mu\text{m}$  beschichtet. Die Schichten wurden aus destilliertem Wasser aufgetragen.

[0041] Empfangselement B wurde ebenso wie Beispiel 1 mit der gleichen Tinten getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu sehen.

#### Erfindungsgemäßes Beispiel 3

[0042] Dieses Beispiel entsprach dem Kontrollbeispiel C-2 mit dem Unterschied, dass das Bild nach dem Drucken für fünf Minuten in eine 2%ige Lösung von Härter 2 in Wasser getaucht wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu sehen.

#### Erfindungsgemäßes Beispiel 4

[0043] Dieses Beispiel entsprach dem Kontrollbeispiel C-2 mit dem Unterschied, dass das Bild nach dem Drucken für fünf Minuten in eine 2%ige Lösung von Härter 3 in Wasser getaucht wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zu sehen.

Tabelle 2

Härter	verbleibende optische Dichte
Keiner (Kontrolle C-2)	74
2	83
3	85

[0044] Die vorausgehenden Ergebnisse zeigen, dass ein erfindungsgemäß hergestelltes Tintenstrahlbild im Vergleich mit einem Kontrollelement, das nicht mit einer Härterlösung behandelt wurde, eine überlegene Lichtstabilität aufweist.

#### Beispiel 3

#### Kontrollbeispiel C-3

#### Herstellung von Empfangselement C

[0045] Ein  $102 \mu\text{m}$  dicker Poly(ethylenterephthalat)-Filmträger wurde mit einer Substratschicht von Acrylnitrilvinylidenchlorid-Acrylsäureterpolymerlatex ( $0,11 \text{ g/m}^2$ ) beschichtet. Über der Substratschicht wurde eine Lösemittel absorbierende Schicht von alkalisch aufbereiteter fotografischer Knochenleimgelatine aufgetragen (Eastman Gelatin) ( $6,05 \text{ g/m}^2$ ). Über dieser Schicht wurde eine Tintenempfangsschicht von Beizmittel 4 ( $0,77 \text{ g/m}^2$ ), alkalisch aufbreiteter fotografischer Knochenleimgelatine ( $2,42 \text{ g/m}^2$ ) und Styrolbutadienpolymerkörnern ( $0,11 \text{ g/m}^2$ ) mit einer mittleren Größe von  $10 \mu\text{m}$  aufgetragen.

#### Herstellung von blaugrüner Tinte

[0046] Die Tinte wurde in derselben Weise wie die purpurrote Tinte hergestellt, mit dem Unterschied, dass der zuvor beschriebene Blaugrünfarbstoff 1 verwendet wurde.

#### Drucken

[0047] Das Obere einer schwarzen Tintenpatrone eines Tintenstrahl Druckers des Typs Epson 200 wurde mit einem Messer geöffnet. Die Epson Tinte sowie der Schwamm wurden entfernt, und die Patrone wurde mit Wasser und Ethanol ausgewaschen und getrocknet. Der Schwamm wurde durch einen Schwamm des Typs Willtec

® (Illbruck Co.) ersetzt. Die blaugrüne Tinte wurde mit einem Membranfilter des Typs Autovial® 0,45 µm gefiltert (Whatman, Katalog-Nr. AV125UGMF), und die Patrone wurde mit der gefilterten blaugrünen Tinte befüllt. Das Obere der schwarzen Patrone wurde mit Permacel® Klebeband (Permacel Company, P-252) verschlossen. Ein Print im Format 18 cm × 23 cm und einem Auftrag von 100% wurde mit einem Drucker des Typs Epson 200 bei 360 dpi Auflösung auf Empfangselement A angefertigt.

[0048] Es wurden drei volle Spektralmessungen von 340 nm bis 800 nm im Abstand von 4 cm zu den Print-Rändern und im Mittelpunkt eines Streifens mit einem Dioden-Array-Spektrometer des Typs Hewlett-Packard 8450A vorgenommen. Der Streifen wurde für 30 Minuten in deionisiertes Wasser getaucht. Im noch nassen Zustand wurden die Streifen auf einer Metalleiste mit einer Last von 500 g von oben beschwert. Die Streifen wurden dann auf einen nassen Schwamm gelegt (Willtec ® in 4 cm Breite) (Illbruck Co.)) und 10 mal abgerieben. Die Streifen konnten dann bei Raumtemperatur über Nacht trocknen und wurden an den zuvor genannten drei gleichen Stellen erneut gemessen. Die verbliebene optische Dichte in Prozent wurde berechnet, indem die optische Dichte, die von der Grundlinie bis zur Spitze bei maximaler Absorption nach dem Abreiben gemessen wurde, durch die mittlere optische Dichte dividiert wurde, die von der Grundlinie zur Spitze bei maximaler Absorption vor dem Abreiben gemessen und Ergebnis mit einhundert multipliziert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zu sehen.

#### Erfindungsgemäßes Beispiel 5

[0049] Dieses Element wurde wie in Kontrollbeispiel C-3 gedruckt und getestet, abgesehen von der Behandlung mit Härterlösung, wie nachfolgend beschrieben. Es wurden vier Streifen geschnitten. Die einzelnen Streifen wurden für fünf Minuten in eine Lösung von Härter 3 in unterschiedlichen Konzentrationen in deionisiertem Wasser getaucht. Die Streifen wurden bei Umgebungstemperatur getrocknet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zu sehen.

Tabelle 3

Konzentration der Lösung von Härter 3 in %	gesamte verbliebene optische Dichte in %
0,0 (Kontrolle)	24
0,25	94
0,5	100
1,0	105
2,0	99

[0050] Die vorausgehenden Ergebnisse zeigen, dass ein erfindungsgemäß hergestelltes Tintenstrahlbild im Vergleich mit einem Kontrollelement, das nicht mit einer Härterlösung behandelt wurde, eine überlegene Nasabriebfestigkeit aufweist.

#### Beispiel 4

[0051] Das Beispiel entsprach dem Beispiel 3 mit dem Unterschied, dass Empfangselement D und unterschiedliche Härter verwendet wurden, wie in Tabelle 4 gezeigt, einschließlich Kontrollhärter von Zinksulfat und Aluminiumnitrat.

#### Herstellung von Empfangselement D

[0052] Ein 102 µm dicker Poly(ethylenterephthalat)-Filmträger wurde mit einer Substratschicht von Acrylnitrilvinylidenchlorid-Acrylsäureterpolymerlatex (0,11 g/m<sup>2</sup>) beschichtet. Über der Substratschicht wurde eine Lösemittel absorbierende Schicht von Beizmittel 4 (3,3 g/m<sup>2</sup>), alkalisch aufbereiteter fotografischer Knochenleimgelatine (Eastman Gelatin) (3,74 g/m<sup>2</sup>) und Styrolbutadienpolymerkörnern (0,11 g/m<sup>2</sup>) mit einer mittleren Größe von 10 µm aufgetragen. Über diese Schicht wurde eine Tintenempfangsschicht von Beizmittel 4 (0,44 g/m<sup>2</sup>)

und alkalisch aufbereiteter fotografischer Knochenleimgelatine (1,76 g/m<sup>2</sup>) aufgetragen.

Tabelle 4

Härter	gesamte verbliebene optische Dichte in %
Zinksulfat (Kontrolle)	13
Aluminiumnitrat (Kontrolle)	13
2	99
7	100
12	100

[0053] Die vorausgehenden Ergebnisse zeigen, dass ein erfindungsgemäß hergestelltes Tintenstrahlbild im Vergleich mit den Kontrollelementen mit anorganischen Härtern eine überlegene Nassabriebfestigkeit aufweist.

Beispiel 5

## Herstellung von Empfangselement E

[0054] Ein 102 µm dicker Poly(ethylenterephthalat)-Filmträger wurde mit einer Substratschicht von Acrylnitrilvinylidenchlorid-Acrylsäureterpolymerlatex (0,11 g/m<sup>2</sup>) beschichtet. Über der Substratschicht wurde eine Tintenempfangsschicht von Beizmittel 4 (3,70 g/m<sup>2</sup>), acetoacetyliertem Poly(vinylalkohol), Gohsefimer® Z-200 (Nippon Gohsei) (5,54 g/m<sup>2</sup>) und Styrolbutadienpolymerkörnern (0,11 g/m<sup>2</sup>) mit einer mittleren Größe von 20 µm aufgetragen.

[0055] Das Beispiel entsprach dem Beispiel 2 mit dem Unterschied, dass Empfangselement E und ein unterschiedlicher Härter verwendet wurden, wie in Tabelle 5 in Verbindung mit einem Kontrollelement gezeigt, bei dem kein Härter zum Einsatz kam.

Tabelle 5

Härter	gesamte verbliebene optische Dichte in %
kein Härter	0
3	80

[0056] Die vorausgehenden Ergebnisse zeigen, dass ein erfindungsgemäß hergestelltes Tintenstrahlbild im Vergleich mit einem Kontrollelement, das nicht mit einer Härterlösung behandelt wurde, eine überlegene Nassabriebfestigkeit aufweist.

[0057] Obwohl die Erfindung mit besonderem Bezug auf bevorzugte Ausführungsbeispiele beschrieben wurde, ist die Erfindung nicht darauf beschränkt, sondern kann innerhalb des Geltungsbereichs Änderungen und Abwandlungen unterzogen werden.

## Patentansprüche

1. Tintenstrahlverfahren zur Verbesserung der Lichtstabilität und Nassabriebfestigkeit eines Tintenstrahlbildes, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

a) Bereitstellen eines Tintenstrahl-Aufzeichnungselements, das einen Träger umfasst, auf dem eine Bildauf-

zeichnungsschicht angeordnet ist, die ein vernetzbares Polymer von Gelatine oder acetoacetyliertem Poly(vinylalkohol) und ein Beizmittel umfasst;

b) bildweises Aufbringen flüssiger Tintentröpfchen eines kationischen, wasserlöslichen Farbstoffs auf der Bildaufzeichnungsschicht, wobei der Farbstoff ein wasserlöslicher, entprotonierter, kationischer Farbstoff ist, der wieder an einen kationischen Farbstoff mit einer N-H-Gruppe protonierbar ist, die Teil eines konjugierten Systems ist; und

c) Aufbringen einer wässrigen Lösung eines organischen Härters auf das Bild zur Vernetzung des Polymers.

2. Tintenstrahldruckverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung eines Härters mithilfe eines Tintenstrahldruckkopfes aufbringbar ist.

3. Tintenstrahldruckverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung eines Härters durch Eintauchen des Elements in die wässrige Härterlösung zur Vernetzung des Polymers aufbringbar ist.

4. Tintenstrahldruckverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger Papier ist.

5. Tintenstrahldruckverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzbare Polymer in einer Menge von 5 bis 30 g/m<sup>2</sup> vorhanden ist.

6. Tintenstrahldruckverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beizmittel eine Polyesterdispersion in Wasser ist.

7. Tintenstrahldruckverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beizmittel in einer Menge von 0,5 bis 5 g/m<sup>2</sup> vorhanden ist.

8. Tintenstrahldruckverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter Bis(vinylsulfonmethan), 2,3-Dihydroxy-1,4-Dioxan, Glutaraldehyd oder Formaldehyd ist.

9. Tintenstrahldruckverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die flüssige Tinte einen Wasserträger umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen