



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 17 536 T2 2005.08.25**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 970 819 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 17 536.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 202 094.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.06.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **12.01.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **25.08.2005**

(30) Unionspriorität:

**114022            10.07.1998        US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(73) Patentinhaber:

**Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US**

(72) Erfinder:

**Missell, Gregory Edward, Rochester, New York  
14650-2201, US; Decker, David Edward,  
Rochester, New York 14650-2201, US**

(74) Vertreter:

**WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und  
Rechtsanwälte, 80538 München**

(54) Bezeichnung: **POLYMERES BEIZMITTEL ENTHALTENDES TINTENSTRAHL-AUFZEICHNUNGSELEMENT**

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 bezieht sich auf ein Tintenstrahl-Aufzeichnungselement.

**[0002]** In einem typischen Tintenstrahl-Aufzeichnungs- oder -drucksystem werden Tintentröpfchen mit hoher Geschwindigkeit aus einer Düse auf ein Aufzeichnungselement oder Aufzeichnungsmedium geschleudert und bauen ein Bild auf dem Medium auf. Die Tintentröpfchen oder die Aufzeichnungsflüssigkeit umfassen im Allgemeinen ein Aufzeichnungsmittel wie beispielsweise einen Farbstoff oder ein Pigment und eine große Menge an Lösungsmittel. Das Lösungsmittel oder die Trägerflüssigkeit bestehen typischerweise aus Wasser, einem organischen Material wie zum Beispiel einem einwertigen Alkohol, einem mehrwertigen Alkohol oder Gemischen davon.

**[0003]** Ein Tintenstrahl-Aufzeichnungselement umfasst typischerweise einen Träger, der auf mindestens einer seiner Oberflächen eine Tintenempfangsschicht oder bildaufbauende Schicht aufweist, und schließt jene Aufzeichnungselemente ein, die für die Betrachtung in Reflexion vorgesehen sind und einen opaken Träger besitzen, und jene, die für die Betrachtung in der Durchsicht bestimmt sind und einen transparenten Träger besitzen.

**[0004]** Zwar sind bisher zahlreiche unterschiedliche Typen von Bildaufzeichnungselementen für den Einsatz in Tintenstrahlvorrichtungen vorgeschlagen worden, jedoch existieren viele ungelöste Probleme auf diesem Fachgebiet und viele Mängel in den bekannten Produkten, die ihren kommerziellen Nutzen eingeschränkt haben. Die Anforderungen an ein Bildaufzeichnungsmedium oder -element für die Aufzeichnung mit der Tintenstrahltechnik sind sehr hoch.

**[0005]** Es ist wohlbekannt, dass es zur Erreichung und Einhaltung der Fotoqualität von Bildern auf einem derartigen Bildaufzeichnungselement nötig ist, dass ein Tintenstrahlaufzeichnungselement:

- leicht benetzt werden kann, so dass kein Zusammenlaufen, d.h. Koaleszenz benachbarter Tintentröpfchen eintritt, was zu uneinheitlicher Dichte führen würde,
- kein Bluten der Bilder aufweist,
- die Fähigkeit aufweist, hohe Tintenkonzentrationen zu absorbieren und rasch zu trocknen, um zu vermeiden, dass Elemente aneinander haften, wenn nachfolgende Prints oder andere Oberflächen auf ihnen gestapelt werden,
- hohen Glanz besitzt und Stellen mit unterschiedlichem Glanz vermeidet, • keine durch Wechselwirkungen zwischen dem Träger und/oder (einer) Schichten) bedingten Diskontinuitäten oder Defekte wie beispielsweise Risse, Stellen mit Tintenabstoßung, Kammlinien und so weiter aufweist,
- nichtabsorbierte Farbstoffe an der Aggregation und dem Auskristallisieren des Farbstoffs auf der freien Oberfläche hindert, was zu Ausblühungen oder Bronzieren in den Bildteilen führt,
- optimale Bildechtheit aufweist, um das Verblassen durch Kontakt mit Wasser oder durch Einwirkung von Tageslicht, Glühlicht oder Neonlicht zu vermeiden.

**[0006]** Es wurde beobachtet, dass in bestimmten Aufzeichnungselementen für Tintenstrahlbilder die bebilderten oder "eingefärbten" Bereiche eine Farb- oder Bunttonänderung erleiden, wenn sie hoher Feuchtigkeit und/oder Bedingungen ausgesetzt sind, unter denen das Trocknen langsam vonstatten geht. Diese Bunttonänderung hängt auch von den spezifischen Tintensortimenten der verschiedenen Hersteller ab. Die Ursache für diese Bunttonänderung ist das Vorliegen ausreichender Mengen an Feuchtigkeit in der Tintenempfangsschicht der Medien, wodurch die Farbstoffe ihre Migration fortsetzen oder sich im Laufe der Zeit in der Tintenempfangsschicht ausbreiten. Ein Bild, das hoher Feuchtigkeit oder Bedingungen, unter denen es sehr langsam trocknet, ausgesetzt ist, oder das, nachdem es gedruckt wurde, abgedeckt wird und dadurch langsamer trocknet, erleidet mit der Zeit eine Buntton- oder Farbänderung.

**[0007]** Das gleichzeitig anhängige US-A-5,789,070 bezieht sich auf ein Tintenstrahl-Aufzeichnungselement, das einen mit einer wasserabsorbierenden Grundsicht beschichteten Träger und eine Deckschicht aus einem kationisch modifizierten Celluloseether umfasst.

**[0008]** Zwar liefert dieses Element in den meisten Fällen zufriedenstellende Ergebnisse, doch gibt es mit diesem Element ein Problem, wenn es im Verein mit bestimmten Druckern und bestimmten Tinten bei hoher Feuchtigkeit oder Bedingungen, unter denen es sehr langsam trocknet, verwendet wird. Unter solchen Bedingungen wurden unzulässige Bunttonänderungen beobachtet.

**[0009]** US-A-3,958,995 bezieht sich auf fotografische Elemente, die vernetzte Beizmittel enthalten. Jedoch

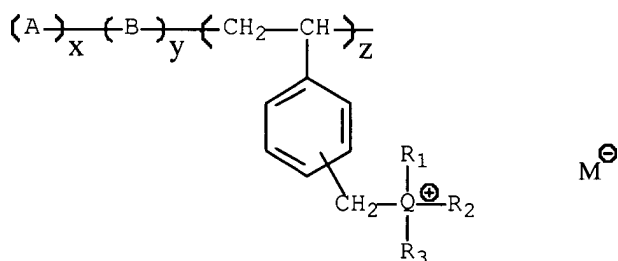
gibt es in diesem Patent keine Mitteilung darüber, ob sich diese Beizmittel für ein Tintenstrahl-Aufzeichnungselement eignen.

**[0010]** Aus EP-A-0 847 868 ist ein Tintenstrahl-Aufzeichnungselement bekannt, das in der angegebenen Reihenfolge einen Träger, eine Grundschrift und eine Deckschicht umfasst und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Grundschrift ein hydrophiles Material wie beispielsweise Gelatine umfasst und die Deckschicht Tinte aufnimmt und einen kationisch modifizierten Celluloseether umfasst.

**[0011]** Aus DE-A 31 32 248 ist eine Tintenstrahl-Aufzeichnungsfolie bekannt, die ein aufgezeichnetes Bild in der Weise bildet, dass auf sie eine wässrige Tinte geschleudert wird, die als wasserlöslichen Farbstoff einen Direktfarbstoff oder einen Säurefarbstoff mit einer dissoziierbaren anionischen Gruppe enthält, und die Folie ein in Wasser unlösliches Beizmittelpolymer der vorliegenden Erfindung umfasst, das in einen Träger inkorporiert oder auf ihm untergebracht ist.

**[0012]** Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Tintenstrahl-Aufzeichnungselement bereitzustellen, das eine geringere Farbänderung aufweist, wenn es bei hoher Feuchtigkeit und/oder unter Bedingungen, unter denen es sehr langsam trocknet, verwendet wird.

**[0013]** Diese und andere Aufgaben werden von der vorliegenden Erfindung gelöst, die ein Tintenstrahl-Aufzeichnungselement umfasst, das einen Träger besitzt, auf dem in der angegebenen Reihenfolge eine ein hydrophiles Material umfassende Grundschrift und eine Tinte aufnehmende, ein Beizmittelpolymer der nachstehenden Formel enthaltende Deckschicht angebracht sind:



hierin:

stellt A Einheiten eines durch Additionspolymerisation polymerisierbaren, mindestens zwei olefinisch ungesättigte Gruppen enthaltenden Monomers dar;

B Einheiten eines copolymerisierbaren,  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigten Monomers;

ist Q gleich N oder P;

sind  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  jeweils unabhängig voneinander eine carbocyclische oder Alkyl-Gruppe;

ist  $\text{M}^-$  ein Anion;

liegt x zwischen 0,25 und 5 Molprozent, vorzugsweise zwischen 1,0 und 5,0 Molprozent;

liegt y zwischen 0 und 90 Molprozent, vorzugsweise zwischen 0 und 45 Molprozent; und

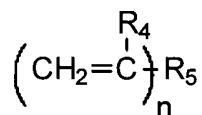
liegt z zwischen 10 und 99 Molprozent, vorzugsweise zwischen 40 und 90 Molprozent.

**[0014]** Durch Verwendung der vorliegenden Erfindung werden Tintenstrahl-Aufzeichnungselemente erhalten, die eine geringere Farbänderung aufweisen, wenn sie bei hoher Feuchtigkeit und/oder unter Bedingungen, unter denen sie sehr langsam trocknen, verwendet werden.

**[0015]** Das oben beschriebene Beizmittelpolymer kann in jedem Betrag eingesetzt werden, der für den beabsichtigten Zweck von Wirkung ist. Im Allgemeinen wurden gute Resultate erzielt, wenn das Beizmittelpolymer in Mengen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-%, der obersten Schicht vorliegt.

**[0016]** Die Zugabe des Beizmittels zur Deckschicht beeinträchtigt nicht nachteilig andere Leistungsmerkmale wie beispielsweise die Trocknungszeit, die Lichtechtheit, die Koaleszenz, das Bluten, die Adhäsion der Schichten, die Wasserbeständigkeit und den Glanz, wenn mit unterschiedlichen Tintenstrahl-tinten bedruckt wird.

**[0017]** Bevorzugte in der vorliegenden Erfindung eingesetzte Beizmittelpolymere umfassen Einheiten mit der oben angegebenen Formel, in der A eine wiederkehrende Einheit eines durch Additionspolymerisation polymerisierbaren, mindestens zwei olefinisch ungesättigte Gruppen enthaltenden Monomers ist, wie beispielsweise Vinyl-Gruppen der folgenden allgemeinen Struktur:



in der  $n$  zwischen 1 und 10 liegt und vorzugsweise gleich 2 oder 3 ist; jede Gruppe  $\text{R}_4$  stellt für sich genommen Wasserstoff oder eine Methyl-Gruppe dar, und  $\text{R}_5$  ist eine Brückengruppe, die eine oder mehrere Kondensationsverknüpfungen umfasst, zum Beispiel Amid, Sulfonamid, Ester wie beispielsweise Sulfonsäureester, Arylen usw., oder eine Kondensationsverknüpfung und einen organischen Kern wie zum Beispiel Alkylen, z.B. Methylen, Ethylen, Trimethylen, Arylen usw.

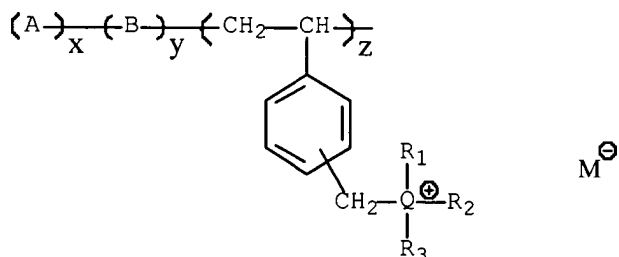
**[0018]** Geeignete Monomere, aus denen die wiederkehrenden Einheiten A gebildet werden, schließen Divinylbenzol, Allylacrylat, Allylmethacrylat, N-Allylmethacrylamid, usw. ein.

**[0019]** B ist in der oben stehenden Formel eine Einheit eines copolymerisierbaren  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigten Monomers (einschließlich zwei, drei oder mehr wiederkehrender Einheiten) wie zum Beispiel Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten, 2-Methylpenten usw. Eine bevorzugte Klasse olefinisch ungesättigter Monomere, die eingesetzt werden können, schließt die niederen 1-Alkene mit 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, Styrol und Tetramethylbutadien und Methylmethacrylat ein.

**[0020]** In der oben stehenden Formel stellen  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  und  $\text{R}_3$  jeweils unabhängig voneinander eine carbocyclische Gruppe wie beispielsweise eine Aryl-Gruppe, eine Aralkyl-Gruppe und eine Cycloalkyl-Gruppe wie zum Beispiel eine Benzyl-, Phenyl-, p-Methylbenzyl-, Cyclohexyl-, Cyclopentyl-Gruppe usw. oder eine Alkyl-Gruppe mit vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen wie beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isobutyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Decyl-Gruppe usw. dar. In einer bevorzugten Ausführungsform sind  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  Methyl-Gruppen, und  $\text{R}_3$  ist eine Benzyl-Gruppe.

**[0021]**  $\text{M}^-$  in der oben stehenden Formel ist ein Anion, d.h. ein negativ geladenes salzbildendes ionisches Radikal oder Atom wie beispielsweise ein Halogenid, z.B. Bromid oder Chlorid, Sulfat, Alkylsulfat, Alkan- oder Arensulfonat, Acetat, Phosphat usw.

**[0022]** Weitere Beispiele für Beizmittelpolymere, die sich für die vorliegende Erfindung und die Herstellung der oben stehenden Polymere eignen, finden sich in US-A-3,958,995. Spezifische Beispiele für die Hauptkomponenten solcher Beizmittelpolymere schließen die folgenden ein:

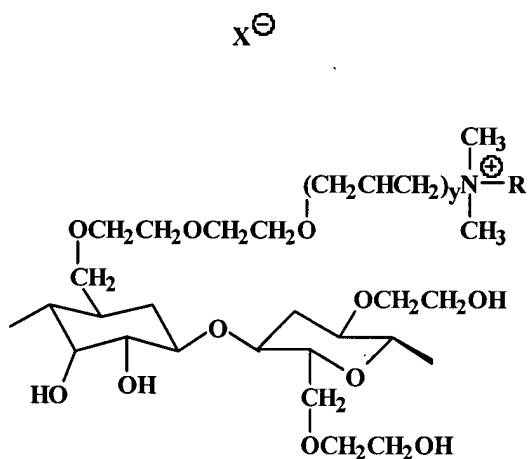


Beiz- mittel	A	B	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
2	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
3	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - CHCH <sub>2</sub>
4	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - CH=CH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - CHCH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - CHCH <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> - CHCH <sub>2</sub> OH
5	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> ) CO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - OH
6	(H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> )- CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> C=C(CH <sub>3</sub> ) CO <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

**[0023]** Andere kompatible Polymere und/oder Füllstoffe können der obersten Schicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungselements zugesetzt werden, um je nach dem Endzweck spezielle Leistungsaspekte zu verstärken. Polymere, die verwendet werden können, schließen nichtionische Celluloseether, anionische Celluloseether, Polyvinylalkohol, sulfonierte Polyester, Polyvinylpyrrolidon und so weiter ein. Die oberste Schicht hat im Allgemeinen eine Dicke von 0,1 bis 2,0 µm.

**[0024]** Zum Beispiel kann die oberste Schicht des erfindungsgemäßen Aufzeichnungselements zusätzlich zu dem Beizmittelpolymer andere Materialien wie beispielsweise Methylcellulose, z.B. A4M (Dow Chemical Co.), und Hydroxyethylcellulose wie zum Beispiel JR400 (Hydroxyethylcellulose, die mit einem mit Trimethylammoniumchlorid substituierten Epoxid von Amerchol Corp. umgesetzt wurde) in einem Gewichtsverhältnis von 80/20 enthalten. Diese Materialien können in Mengen von 0,75 g/m<sup>2</sup> bis 1,25 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise von 1 g/m<sup>2</sup> bis 1,1 g/m<sup>2</sup>, eingesetzt werden.

**[0025]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der eingesetzten Hydroxyethylcellulose um einen kationisch modifizierten Celluloseether, wie in US-A-5,789,070 beschrieben, der folgenden Struktur:



;

in der

$R C_n H_{2n+1}$  darstellt,  
 X ein Halogenid-Anion ist und  
 y gleich 1 bis 30 ist.

**[0026]** Die oberste Schicht kann 5 bis 75 Gewichtsprozent des oben beschriebenen kationisch modifizierten Celluloseethers enthalten. Geeignete kationisch modifizierte Celluloseether-Polymere schließen Celquat® SC240C (Hydroxyethylcellulose, die mit einem mit Trimethylammoniumchlorid substituierten Epoxid von National Starch und Chemical Co. umgesetzt wurde) und Quatrisoft® LM-200 (Hydroxyethylcellulose, die mit einem mit Dodecyldimethylammoniumchlorid substituierten Epoxid von Amerchol Corp. umgesetzt wurde) ein.

**[0027]** Die Grundschrift soll in erster Linie als Schwammschicht für die Absorption von Tintenlösungsmittel dienen. Sie besteht daher in erster Linie aus hydrophilen oder porösen Materialien. Im Allgemeinen hat die Grundschrift eine Dicke von 3 bis 20 µm und liegt in einer Menge von 5 g/m<sup>2</sup> bis 7 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise von 5,3 g/m<sup>2</sup> bis 5,5 g/m<sup>2</sup>, vor. Geeignete hydrophile Materialien schließen Gelatine, acetylierte Gelatine, Phthalatgelatine, oxidierte Gelatine, Chitosan, Polyalkylenoxid, Polyvinylalkohol, modifizierten Polyvinylalkohol, sulfonierten Polyester, partiell hydrolysiertes Polyvinylacetat/Vinylalkohol, Polyacrylsäure, Poly-1-vinylpyrrolidon, Poly-natriumstyrolsulfonat, Poly-2-aerylamido-2-methansulfonsäure oder Polyacrylamid oder deren Gemische ein. Copolymere dieser Polymere mit hydrophoben Monomeren können ebenfalls eingesetzt werden.

**[0028]** Der pH-Wert der Grundschrift kann so eingestellt werden, dass die Quellung optimiert (Wasserkapazität), der Glanz verstärkt oder die Farbstoffwanderung minimiert wird. Zum Beispiel kann der pH-Wert der Schicht auf 3,5 gesenkt werden, um das Quellungsvermögen zu verbessern und dadurch die Tintentrocknungszeiten zu verkürzen und Wasserechtheit zu verleihen. In einer anderen Ausführungsform kann der pH-Wert der Bildaufzeichnungsschicht auf 8,5 angehoben werden, um den Glanz zu verstärken und das durch das Auskristallisieren des Farbstoffs auf der Oberfläche bedingte Bronzieren zu vermindern.

**[0029]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht die Grundschrift aus 50 %-100 % Fotogelatine, die so modifiziert wurde, dass der pH-Wert weit vom isoelektrischen Punkt der Gelatine entfernt liegt, so dass die Wasseraufnahme maximiert werden kann. Der Rest der Schicht kann aus einem Polymer oder einem anorganischen Material bestehen, das mit der Gelatine kompatibel ist und keinen nachteiligen Einfluss auf die funktionalen Eigenschaften hat.

**[0030]** Wenn gewünscht, kann die Grundschrift des Aufzeichnungselements der Erfindung durch die Zugabe von keramischen oder harten polymeren Teilchen, durch Aufschäumen oder Blasen während der Beschichtung oder durch Hervorrufen von Phasentrennung in der Schicht durch Einführung eines Nichtlösungsmittels porös gemacht werden. Zusätzlich kann der Grundschrift durch Inkorporierung einer zweiten Phase wie beispielsweise Polyester, Polymethacrylate, Polyvinylbenzol enthaltende Copolymere und so weiter Steifigkeit verliehen werden.

**[0031]** In der vorliegenden Erfindung kann das Aufzeichnungselement opak, durchscheinend oder transparent sein. Die in dem Aufzeichnungselement der vorliegenden Erfindung eingesetzten Trägermaterialien sind somit hinsichtlich ihrer Natur nicht sonderlich begrenzt, und unterschiedliche Träger können verwendet werden. Dementsprechend können gewöhnliche Papiere, harzbeschichtete Papiere, unterschiedliche Kunststoffe wie Polyesterharze, zum Beispiel Polyethylenterephthalat, Polyethylennaphthalat und Polyesterdiacetat, Polycarbonatharze, fluorhaltige Harze wie beispielsweise Polytetrafluorethylen, Metallfolien, verschiedene Gläser und so weiter als Träger eingesetzt werden. Wenn die Träger der vorliegenden Erfindung transparent sind, kann man transparente Aufzeichnungselemente erhalten, die sich als lichtdurchlässige Folien auf einem Overhead-Projektor einsetzen lassen. Die Dicke der in der Erfindung verwendeten Träger kann Werte von 12 µm bis 500 µm, vorzugsweise von 75 µm bis 300 µm einnehmen.

**[0032]** Wenn gewünscht, kann zur Verbesserung der Haftung der Grundschrift auf dem Träger vor der Aufbringung der Grundschrift oder der Lösungsmittel absorbierenden Schicht auf den Träger die Oberfläche des Trägers Koronaentladungen ausgesetzt werden. Alternativ kann auf der Oberfläche des Trägers eine Grundierung in Gestalt einer Schicht aus einem halogenierten Phenol oder einem partiell hydrolysierten Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer angebracht werden.

**[0033]** Da das Bildaufzeichnungselement mit anderen Bildaufzeichnungsbauteilen oder den Antriebs- oder Transportmechanismen von Bildaufzeichnungsvorrichtungen in Berührung kommen kann, können Additive wie beispielsweise grenzflächenaktive Substanzen, Schmiermittel, Mattierungsteilchen und so weiter dem Element in Mengen zugesetzt werden, die nicht die interessierenden Eigenschaften nachteilig beeinflussen.

**[0034]** Die oben beschriebenen Schichten, einschließlich der Grundschrift und der obersten Schicht, können mit herkömmlichen Beschichtungsmethoden auf ein üblicherweise in der Fachwelt verwendetes Trägermaterial aufgebracht werden. Die Beschichtungsmethoden können Spiralrakelbeschichtung, Schlitzdüsenbeschichtung, Kaskadenbeschichtung, Gravurbeschichtung, Vorhangbeschichtung und so weiter einschließen, beschränken sich aber nicht darauf. Einige dieser Methoden gestatten die gleichzeitige Auftragung beider Schichten, was aus ökonomischen Gründen vorzuziehen ist.

**[0035]** Tintenstrahlentinten, die für die Bebilderung der Aufzeichnungselemente der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind dem Fachmann wohl bekannt. Bei den Tintenkompositionen, die im Tintenstrahlendruck eingesetzt werden, handelt es sich typischerweise um flüssige Kompositionen, die ein Lösungsmittel oder eine Trägerflüssigkeit, Farbstoffe oder Pigmente, Feuchthaltemittel, organische Lösungsmittel, Detergentien, Verdickungsmittel, Konservierungsmittel und so weiter umfassen. Das Lösungsmittel oder die Trägerflüssigkeit kann Wasser als solches sein oder Wasser vermischt mit anderen mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln wie beispielsweise mehrwertigen Alkoholen. Tinten, in denen organische Stoffe wie zum Beispiel mehrwertige Alkohole die vorherrschende Träger- oder Lösungsflüssigkeit darstellen, können ebenfalls verwendet werden. Besonders gut eignen sich gemischte, aus Wasser und mehrwertigen Alkoholen bestehende Lösungsmittel. Die in derartigen Kompositionen eingesetzten Farbstoffe sind typischerweise wasserlösliche Direkt- oder Säurefarbstoffe. Derartige flüssige Kompositionen sind umfassend im Rahmen des früheren Standes der Technik beschrieben worden wie zum Beispiel in US-A-4,381,946; US-A-4,239,543 und US-A-4,781,758.

**[0036]** Obwohl die hier mitgeteilten Aufzeichnungselemente in erster Linie als für Tintenstrahlendruck geeignet bezeichnet wurden, können sie auch als Aufzeichnungsmedien für Plottervorrichtungen mit Registrierstift eingesetzt werden. Plotter mit Registrierstift arbeiten in der Weise, dass sie direkt auf die Oberfläche eines Aufzeichnungsmediums mit einem Schreibstift schreiben, der aus einem Bündel von Kapillarröhrchen besteht, die mit einem Tintenreservoir verbunden sind.

**[0037]** Das folgende Beispiel veranschaulicht die Erfindung eingehender.

#### Element 1 – Kontrolle

**[0038]** Dieses Aufzeichnungselement wurde durch Schlitzdüsenbeschichtung hergestellt. Die Grundschrift wurde aus einer 10 % Feststoffe enthaltenden wässrigen Formulierung direkt auf mit Koronaentladungen behandeltes, mit Polyethylen beschichtetes Fotopapier aufgetragen und gründlich bei 100 °C getrocknet. Die am Ende erhaltene Trockenbelegung der Grundschrift betrug 5,4 g/m<sup>2</sup>. Die Bildaufzeichnungsschicht (oberste Schicht) wurde in einem zweiten Arbeitsgang direkt über der Grundschrift aus Beschichtungsformulierungen mit 1 bis 2 % Feststoffgehalt aufgetragen. Die letztere Schicht wurde unter identischen Bedingungen wie die Grundschrift getrocknet. Die Trockenbelegung der Bildempfangsschicht (oberste Schicht) belief sich auf 1,1 g/m<sup>2</sup>.

**[0039]** Die Grundschrift des Elements war eine Mischung von 60 Gew.-% Fotogelatine auf der Grundlage von durch Kalkbehandlung gewonnenem Ossein, 30 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon (PVP K-90, ISP) und 10 Gew.-% Beizmittel C-2 (siehe unten). Der pH-Wert der Beschichtungsformulierung wurde durch direkte Zugabe von Salzsäure (36–38 %, JT Baker) auf 3,5 eingestellt.

**[0040]** Die oberste Schicht des Elements bestand aus einer Mischung von Methylcellulose (A4M) (Dow Chemical Co.) und Hydroxyethylcellulose (Quatrisoft® LM200, Amerchol Corp.) im Verhältnis 20 %/80 %.

**[0041]** Die folgenden eng damit verbundenen Beizmittel wurden zu Vergleichszwecken in den Vergleichselementen eingesetzt, um zu zeigen, dass nicht alle Beizmittel geeignet sind:

C-1: Poly-N,N-dimethylcyclohexylvinylbenzylammoniumchlorid

C-2: N-Vinylbenzyl-N,N,N-trimethylammoniumchlorid/Ethylenglykoldimethacrylat-Copolymer

#### Element 2 – Vergleich

**[0042]** Dieses Element ist dasselbe wie Kontrollelement 1, mit der Ausnahme, dass das Vergleichsbeizmittel C-1 in einer Menge von 10 Gew.-% der obersten Schicht zugesetzt und auf der Grundschrift, wie oben beschrieben, aufgetragen wurde. Die Tenside Olin 10G (Dixie Chemicals Corp.) und FS-300 (Zonyl®, DuPont Corp.) wurden zur Verbesserung der Beschichtbarkeit zugesetzt.

## Element 3 – Vergleich

**[0043]** Dieses Element ist dasselbe wie Element 2, mit der Ausnahme, dass das Vergleichsbeizmittel C-2 verwendet wurde.

## Element 4 – Erfindung

**[0044]** Dieses Element ist dasselbe wie Element 1, mit der Ausnahme, dass Beizmittel 1 verwendet wurde.

**[0045]** Jedes Element wurde dann auf einem Epson 600-Tintenstrahldrucker unter Verwendung von Standard Epson 600-Tinten Cyan, Magenta und Gelb (US-A-5,158,377; US-A-5,221,148 und US-A-5,421,658) mit einer Auflösung von 300 × 600 dpi und auf einem Lexmark 7000-Tintenstrahldrucker unter Verwendung von Lexmark Photo-Tinten Cyan, Magenta und Gelb (US-A-5,364,461; US-A-5,254,160 und US-A-5,497,178) mit einer Auflösung von 300 × 600 dpi bebildert. Ein Ausdruck wurde bei 21 °C und 50 % relativer Feuchte über einen Zeitraum von 24 Stunden getrocknet und ein anderer Ausdruck bei 26 °C und 80 % relativer Feuchte über einen Zeitraum von 24 Stunden getrocknet.

**[0046]** Zur Messung der Bunttonänderung wurden die Messungen der Helligkeitsachse L\*, der Rot/Grün-Achse a\* und der Gelb/Blau-Achse b\* im Farbraum-System herangezogen. Die Werte a\* und b\*, Maße für die Bunttonänderung, wobei a\* von –a, Grün, nach +a, Rot, und von –b, Blau, nach +b, Gelb, geht, wurden für beide Trocknungsbedingungen gemessen. Der Delta-Wert für die beiden Trocknungsbedingungen wurde anschließend berechnet, um die Verschiebung längs der "a"-Achse und längs der "b"-Achse sichtbar zu machen. Das Vorzeichen + oder – von Delta gibt die Farbe der Verschiebung auf jeder Achse an, und der Absolutwert ist ein Maß für die Größe der Verschiebung. Je kleiner Delta ist, umso geringer ist die Bunttonänderung. Die Ergebnisse werden in den folgenden Tabellen gezeigt:

TABELLE I

Lexmark 7000-Drucker

	Trocknung bei 21 °C, 50 % relativer Feuchte		Trocknung bei 26 °C, 80 % relativer Feuchte		Delta a*	Delta b*
	a*	b*	a*	b*		
Element (Beizmittel)						
1 (Keines)	-8,1	2,3	-12,3	19,0	-4,2	16,7
2 (C-1)	-9,8	4,1	-11,8	15,7	-2	11,6
3 (C-2)	8,3	8,9	10,4	11,6	-2,1	2,7
4 (1)	-9,3	-0,6	-10,2	1,0	-0,9	1,6



TABELLE 2

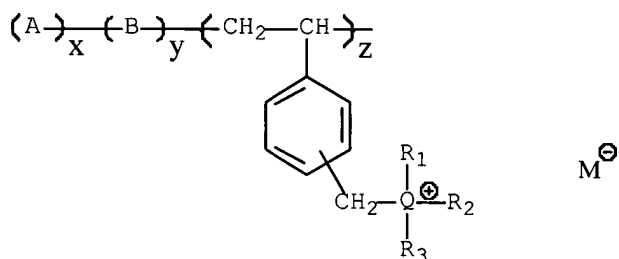
Epson 600-Drucker

	Trocknung bei 21 °C, 50 % relativer Feuchte		Trocknung bei 26 °C, 80 % relativer Feuchte			
Element (Beizmittel)	a*	b*	a*	b*	Delta a*	Delta b*
1 (Keines)	-9,4	2,7	-16	21,5	-6,6	18,8
2 (C-1)	-10,3	-7,2	-12,7	-4,5	-2,4	2,7
3 (C-2)	-10	1,3	-12	3,7	-2	2,4
4 (1)	-8,9	-8,2	-9,1	-7,1	-0,2	1,1

**[0047]** Die oben stehenden Ergebnisse zeigen, dass der Einsatz des erfindungsgemäßen Beizmittels eine wesentlich kleinere Bunttonänderung (Delta a\* und Delta b\*) zur Folge hatte als bei dem Kontrollelement ohne Beizmittel und den Vergleichselementen mit dem Vergleichsbeizmittel.

### Patentansprüche

1. Tintenstrahl-Aufzeichnungselement mit einem Träger, auf dem sich in der angegebenen Reihenfolge eine ein hydrophiles Material enthaltende Grundschrift und eine Tinte aufnehmende, ein Polymer als Beizmittel der nachstehenden Formel umfassende obere Schicht befinden:



in der:

A Einheiten eines durch Addition polymerisierbaren Monomers mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen darstellt;

B Einheiten eines copolymerisierbaren  $\alpha,\beta$ -olefinisch ungesättigten Monomers darstellt;

Q gleich N oder P ist;

$R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  jeweils unabhängig voneinander eine carbocyclische Gruppe oder eine Alkyl-Gruppe darstellen;

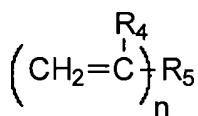
$M^-$  ein Anion ist;

x zwischen 0,25 und 5 Molprozent liegt;

y zwischen 0 und 90 Molprozent liegt; und

z zwischen 10 und 99 Molprozent liegt.

2. Element nach Anspruch 1, worin A eine wiederkehrende Einheit eines durch Addition polymerisierbaren Monomers mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen der folgenden Struktur ist:



in der n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist; jede Gruppe  $R_4$  ist unabhängig voneinander ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe; und  $R_5$  ist eine Brückengruppe, die eine oder mehrere durch Kondensation gebildete

Verknüpfungen umfasst.

3. Element nach Anspruch 1, worin Q gleich N ist,  $R_1$  und  $R_2$  sind jeweils Methyl-Gruppen,  $R_3$  ist eine Benzyl-Gruppe, A ist eine Einheit eines Divinylbenzol-Monomers, und B ist eine wiederkehrende Styrol-Einheit.

4. Element nach Anspruch 1, worin das Beizmittel-Polymer in Konzentrationen von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% in der oberen Schicht vorliegt.

5. Element nach Anspruch 1, worin die Grundsicht aus Gelatine, acetylierter Gelatine, Phthalatgelatine, oxidierter Gelatine, Chitosan, Polyalkylenoxid, Polyvinylalkohol, modifiziertem Polyvinylalkohol, sulfoniertem Polyester, partiell hydrolysiertem Vinylacetat-Vinylalkohol-Copolymer, Polyacrylsäure, Poly(1-vinylpyrrolidon), polymerem Natrium-Styrolsulfonat, Poly(2-acrylamido-2-methansulfonsäure) oder Polyacrylamid oder Gemischen davon besteht.

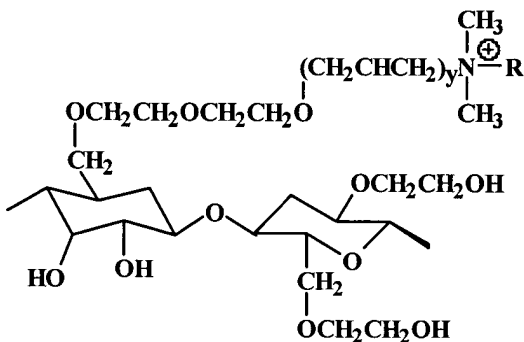
6. Element nach Anspruch 1, worin die Grundsicht Gelatine umfasst.

7. Element nach Anspruch 1, worin die Grundsicht eine Dicke von 3  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$  und die obere Schicht eine Dicke von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$  aufweist.

8. Element nach Anspruch 1, worin die Grundsicht, die obere Schicht oder beide Schichten Mattierungsteilchen enthalten.

9. Element nach Anspruch 1, worin die obere Schicht auch Methylcellulose und Hydroxyethylcellulose enthält.

10. Element nach Anspruch 9, worin es sich bei der Hydroxyethylcellulose um einen kationisch modifizierten Celluloseether der folgenden Struktur handelt:



;

in der

R gleich  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  ist;

X ein Halogenid-Anion ist und

y gleich 1 bis 30 ist

Es folgt kein Blatt Zeichnungen