

(19)



(11)

EP 1 226 959 B2

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
20.04.2011 Patentblatt 2011/16

(51) Int Cl.:
B41M 5/00 (2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
03.05.2006 Patentblatt 2006/18

(21) Anmeldenummer: **02000747.2**

(22) Anmeldetag: **12.01.2002**

(54) **Poröses Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial**

Porous ink-jet recording material

Matériau poreux pour l'enregistrement par jet d'encre

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorität: **26.01.2001 DE 10103716**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.07.2002 Patentblatt 2002/31

(73) Patentinhaber: **Felix Schoeller jr Foto- und
Spezialpapiere
GmbH & Co. KG
49086 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:
• **Barcock, Richard Anthony**
Aylesbury,
Buckinghamshire,
HP20 2TH (GB)
• **Dodds, Alastair Stuart**
Harlow,
Essex CM20 1RS (GB)

• **Lavery, Aiden Joseph**
Wendover,
Aylesbury,
Bucks.,
HP22 6RT (GB)
• **Quinn, Marguerite Claire**
Hanwell,
London,
W7 2PU (GB)

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**
Patent- und Rechtsanwälte
Partnerschaftsgesellschaft
Bleichstraße 14
40211 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 878 322 EP-A- 1 016 542
EP-A- 1 048 480 EP-A2- 0 685 344
EP-A2- 0 803 374 EP-A2- 0 850 777
WO-A1-99/21703 US-A- 5 576 088

EP 1 226 959 B2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren mit einem Träger und mindestens einer unteren Pigment enthaltenden und einer oberen Pigment enthaltenden Schicht.

[0002] Beim Tintenstrahl-Druckverfahren (Ink-Jet) werden winzige Tintentröpfchen mit Hilfe verschiedener, bereits mehrfach beschriebener Techniken auf ein Aufzeichnungsmaterial gebracht und von diesem aufgenommen.

[0003] An das Aufzeichnungsmaterial werden unterschiedliche Anforderungen gestellt wie hohe Farbdichte der gedruckten Punkte, eine hohe Tintenaufnahmefähigkeit, kurze Trocknungszeit und damit verbundene ausreichende Wischfestigkeit, eine nicht über das notwendige Ausmaß hinausgehende Farbstoffdiffusion in Querrichtung der gedruckten Punkte (Bleed) sowie ein geringer Mottle und eine hohe Wasserfestigkeit. Weitere Anforderungen, insbesondere für fotoähnliche Drucke, ist ein gleichmäßiger Druckglanz und Oberflächenglanz des Aufzeichnungsmaterials.

[0004] Tintenstrahl-Druckverfahren sind in den vergangenen Jahren sehr wichtig geworden. Die Aufzeichnungsschichten hatten ursprünglich einen hohen Anteil eines in Wasser quellenden Bindungsmittels, beispielsweise Polyvinylalkohol und Gelatine. Dieses Bindemittel wurde entweder auf das Rohpapier oder ein mit Polyolefin beschichtetes Substrat aufgetragen. Solche Materialien haben den Vorteil, daß sie glänzen und sehr hohe Farbdichten nach dem Druck aufweisen. Dies gilt auch für Systeme auf der Basis von Gelatine. Ein Hauptnachteil sind die langen Trocknungszeiten, so daß es bei der Handhabung der Drucke zu Beeinträchtigungen der Oberflächenqualität kommen kann.

[0005] In den vergangenen Jahren ging die Entwicklung zu sogenannten mehr mesoporösen Systemen, die aufgrund von Hohlräumen in der aufgetragenen Schicht die Tinte während des Druckens rasch absorbieren können und insbesondere geeignet sind für Druckköpfe vom Piezo-Typ. Diese Aufzeichnungsmaterialien enthalten im allgemeinen einen hohen Pigmentanteil. Die Pigmente weisen eine Größe im Nanometerbereich, insbesondere unter der Wellenlänge des sichtbaren Lichts auf, sind also kleiner als 400 nm, um eine glänzende Oberfläche zu gewährleisten. Diese Aufzeichnungsmaterialien weisen eine hervorragende Bildqualität aufgrund der guten Farbfixierung auf. Sie besitzen eine kurze Trocknungszeit und Probleme mit der Koaleszenz und Bleed treten nicht auf. Solche mesoporösen Systeme reagieren aber empfindlich auf die Exposition mit Licht und Ozon. Silbersalzphotografien sind lichteht über einen Zeitraum von 15 bis 20 Jahre und Ink-Jet-Bilder sollten mindestens ebenso lange lichteht sein.

[0006] Poröse Aufzeichnungsschichten, die Böhmit enthalten, sind in den US-Patenten 4 879 155, 5 104 730, 5 264 275 und 5 275 867 beschrieben. Die EP 0 631 013 B1 beschreibt ein Böhmit, das auf eine poröse Silikaschicht zur Herstellung eines Ink-Jet-Aufzeichnungsmaterials aufgetragen ist. Böhmitpigmente zeigen jedoch häufig Probleme in Bezug auf die Lichtehtheit von Magenta-Farben.

[0007] Die US 5 965 244 schlägt zur Herstellung einer porösen Auszeichnungsschicht das Mischen von poröser Kieselerde mit kolloidaler Kieselerde vor. Eine weite Verteilung der Partikelgrößen ist bevorzugt, um die Verpackungsdichte der Teilchen zu vergrößern und die Tintenbewegung, verursacht durch die Kapillarwirkung der Poren, zu erhöhen.

[0008] EP-A-1016542 beschreibt ein Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer unteren Pigment enthaltenden und einer oberen Pigment enthaltenden Schicht, wobei das Pigment der oberen Schicht Kieselsäure ist und in zwei Korngrößenfraktionen (a,b) vorliegt und eine Korngrößenfraktion (a) in einem Bereich von 1 bis 10 nm und die andere Korngrößenfraktion (b) in einem Bereich von 10 und 100 nm liegt und das Pigment der unteren Schicht Alumina mit Boehmitstruktur ist und seine mittlere Korngröße 1 bis 50 nm beträgt.

[0009] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren bereitzustellen, das einen hohen Glanz, hohe Farbdichte, Lichtstabilität, großen Tonumfang und hohe Bildauflösung aufweist. Das Aufzeichnungsmaterial soll ferner eine kurze Trocknungszeit, gute Wasserfestigkeit und eine hohe Tintenaufnahmefähigkeit besitzen.

[0010] Gelöst werden diese Aufgaben durch ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer unteren Pigment enthaltenden und einer oberen Pigment enthaltenden Schicht, worin das Pigment der oberen Schicht in zwei Korngrößenfraktionen (A,B) vorliegt und eine Korngrößenfraktionen (A) in einem Bereich von 10 bis 100 nm und die andere Korngrößenfraktion (B) in einem Bereich von 1.000 und 3.000 nm liegt und das Pigment der unteren Schicht verschieden ist von dem der oberen Schicht, wobei das Pigment der oberen Schicht ein Pigment auf der Basis von Aluminiumoxid und vorwiegend amorph ist und das Pigment der unteren Schicht ein Pigment auf der Basis von Siliciumdioxid und amorph ist, und dessen mittlere Korngröße verschieden ist von den mittleren Korngrößen des Pigments der oberen Schicht.

[0011] Ein solches Pigment mit Häufungen von Korngrößen an zwei unterschiedlichen Stellen der Teilchengrößenskala wird erfindungsgemäß als bimodales Pigment bezeichnet. Die unterschiedlichen Korngrößen können auf der Bildung unterschiedlich großer Sekundärteilchen (Agglomerate) eines Pigments beruhen. Sie können auch darauf beruhen, daß ein Teil des Pigments als Primärteilchen und ein anderer Teil des Pigments als Sekundärteilchen vorliegt.

[0012] Überraschend hat sich herausgestellt, daß das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial geeignet ist für Tinten, die Farbstoffe enthalten, und für pigmenthaltige Tinten. Dadurch ist eine universelle Verwendbarkeit für eine Reihe verschiedener Drucker gegeben. Durch den erfindungsgemäßen Aufbau der beiden Schichten wird die Tintenflüssigkeit schnell von der unteren Schicht aufgenommen, wobei die Farbstoffe oder Farbpigmente der Tinte an der Oberfläche

der oberen Schicht fixiert werden. Es wird vermutet, daß durch die erfindungsgemäß gewählten Pigmente ein System vernetzter Poren in der oberen Schicht gebildet wird.

[0013] Das erfindungsgemäß in der oberen Schicht eingesetzte Pigment zeigt eine Verteilung von Teilchen im Bereich von 10 bis 100 nm mit einer mittleren Teilchengröße von 70 bis 90 nm, besonders bevorzugt 75 bis 85 nm, und eine weitere Verteilung im Bereich von 1.000 bis 3.000 nm mit einer mittleren Teilchengröße von 2.300 bis 2.800 nm, besonders bevorzugt 2.400 bis 2.600 nm. Die obere Schicht ist die Schicht, auf die die Tintenflüssigkeit durch den Druckkopf des Druckers aufgebracht wird.

[0014] Die Teilchengröße der größeren Pigmentteilchen der oberen Schicht beträgt vorzugsweise das etwa 20- bis 30fache der Teilchengröße der kleineren Pigmentteilchen der oberen Schicht. Üblicherweise verursachen große Pigmentteilchen eine Verringerung des Glanzes. Überraschend wurde aber festgestellt, daß der Glanz des erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterials durch die großen Pigmentteilchen in der oberen Schicht nicht beeinträchtigt wird.

[0015] Das Mengenverhältnis der Pigmentteilchen der Fraktion A zu den Pigmentteilchen der Fraktion B beträgt vorzugsweise 8:1 bis 20:1, besonders bevorzugt 10:1 bis 15:1.

[0016] Das Pigment der oberen Schicht ist ein Pigment auf der Basis von Aluminiumoxid und vorwiegend amorph.

[0017] Die mittlere Teilchengröße der Pigmentteilchen der unteren Schicht beträgt vorzugsweise das 3- bis 4fache der mittleren Teilchengröße der kleineren Teilchen der oberen Schicht. Die Korngrößenverteilung des Pigments der unteren Schicht liegt vorzugsweise im Bereich von 150 bis 1.000 nm mit einer mittleren Teilchengröße von 240 bis 350 nm, vorzugsweise 260 bis 290 nm.

[0018] Erfindungsgemäß geeignetes Pigment der unteren Schicht ist ein Pigment auf der Basis von amorphem Siliciumdioxid. Ein solches Pigment kann kationisch modifiziert sein.

[0019] Die obere und die untere Schicht enthalten ein in der Papierstreicherei übliches Bindemittel. Das Bindemittel ist vorzugsweise ein wasserlösliches und/oder wasserdispersierbares Polymer. Geeignete Bindemittel sind beispielsweise Polyvinylalkohol, vollständig oder teilweise verseift, kationisch modifizierter Polyvinylalkohol, Silylgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Acetalgruppen aufweisender Polyvinylalkohol, Gelatine, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Hydroxyethylstärke, Carboxymethylcellulose, Polyethylenoxid, Polyethylenglykol, Styrol/Butadien-Latex und Styrol/Acrylat-Latex. Die Menge des Bindemittels in der oberen und in der unteren Schicht beträgt jeweils 5 bis 35, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht.

[0020] Die obere und die untere Schicht können für Tintenaufnahmeschichten übliche Additive und Hilfsmittel enthalten wie Tenside, Vernetzungsmittel und farbfixierende Mittel wie Polyammoniumverbindungen.

[0021] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist zwischen der oberen und der unteren Schicht eine Vernetzungsmittel enthaltende Schicht ausgebildet. Geeignete Vernetzungsmittel sind beispielsweise Epichlorhydrin, Borsäure, Borsäuresalze, Boroxide, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, Titan(IV)diisopropoxyd-bis(acetylacetonat), Titan(IV)(triethanol)aminat-isopropoxyd, Glyoxal und Chromalaun. Die Auftragsmenge kann 0,25 bis 0,5 g/m² betragen.

[0022] Es wurde festgestellt, daß durch eine Vernetzungsmittelschicht zwischen unterer und oberer Schicht das Absinken des Bindemittels von der oberen in die untere Schicht vermieden wird. Die Vernetzungsmittelschicht hat somit die Funktion einer Sperrschicht für das Bindemittel. Dadurch hat das Aufzeichnungsmaterial eine glattere Oberfläche, was zur Erhöhung des Glanzes insgesamt beiträgt.

[0023] Das Vernetzungsmittel kann auch dem Pigment/ Bindemittelgemisch, das zur Ausbildung der oberen und/oder unteren Schicht eingesetzt wird, zugefügt sein und im Gemisch mit diesem auf dem Träger aufgebracht sein. Die Menge des Vernetzungsmittels in der Schicht kann 0,1 bis 2,0 Gew.%, insbesondere 0,2 bis 1,5 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der getrockneten Schicht, betragen.

[0024] Die untere Schicht kann direkt auf dem Träger ausgebildet sein. Die Auftragsdicke der unteren Schicht kann 10 bis 60 µm, vorzugsweise 20 bis 50 µm, betragen. Die obere Schicht kann direkt auf der unteren Schicht oder auf der Vernetzungsmittel enthaltenden Schicht ausgebildet sein. Die Auftragsdicke der oberen Schicht kann 10 bis 60 µm, vorzugsweise 20 bis 50 µm, betragen.

[0025] Als Trägermaterial kann grundsätzlich jedes Rohpapier verwendet werden. Bevorzugt werden oberflächengeleimte, kalandrierte oder nicht kalandrierte oder stark geleimte Rohpapiere. Das Papier kann sauer oder neutral geleimt sein. Das Rohpapier soll eine hohe Dimensionsstabilität aufweisen und soll in Lage sein, die in der Tinte enthaltene Flüssigkeit ohne Wellenbildung aufzunehmen. Papiere mit hoher Dimensionsstabilität aus Zellstoffgemischen von Nadelholz Zellstoffen und Eukalyptus Zellstoffen sind insbesondere geeignet. Insoweit wird auf die Offenbarung der DE 196 02 793 B1 verwiesen, die ein Rohpapier für ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial beschreibt. Das Rohpapier kann weitere, in der Papierindustrie üblichen Hilfsstoffe und Additive wie Farbstoffe, optische Aufheller oder Entschäumer enthalten. Auch der Einsatz von Ausschußzellstoff und aufgearbeiteten Altpapier ist möglich.

[0026] Als Trägermaterial besonders geeignet ist ein einseitig oder beidseitig mit Polyolefinen, insbesondere mit Polyethylen, beschichtetes Papier. Geeignet ist ferner ein mit Bariumsulfat beschichtetes Papier. Auch Kunststoffolien, beispielsweise aus Polyester oder Polyvinylchlorid, sind als Träger geeignet. Das Flächengewicht des Trägers kann 80 bis 300 g/m² betragen.

[0027] Zum Auftragen der Schichten kann jedes beliebige, allgemein bekannte Auftrags- und Dosierverfahren verwendet werden wie Walzenauftrag-, Gravur-, Nippverfahren und Luftbürsten- oder Rollrakeldosierung. Besonders bevorzugt wird das Auftragen mit Hilfe einer Kaskaden-Beschichtungsanlage oder eines Schlitzgießers.

[0028] Zur Einstellung des Curlverhaltens, der Antistatik und der Transportfähigkeit im Drucker kann die Rückseite mit einer gesonderten Funktionsschicht versehen werden. Geeignete Rückseitenschichten werden in den DE 43 08 274 A1 und DE 44 28 941 A1 beschrieben, auf deren Offenbarung Bezug genommen wird.

[0029] Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung.

Beispiele

[0030] Für die folgenden Prüfungen wurde ein mit Alkylketendimer neutral geleimtes und beidseitig mit Polyethylen beschichtetes Papier eines Flächengewichts von 100 g/m² als Träger eingesetzt. Das Polyethylen ist ein solches vom Typ LDPE. Die Vorderseitenbeschichtung enthält ferner 0,95 Gew.% eines optischen Aufhellers, 10 Gew.% Titandioxid, 4 Gew.% Gleitmittel und 10,8 Gew.%, jeweils bezogen auf die Masse der Schicht, eines Pigmentkonzentrats aus 10% Ultramarin und 90 % LDPE.

Beispiel 1

[0031] Zur Herstellung der unteren Schicht wurden Kieselsäure, Polyvinylalkohol und Borsäure vermischt, auf 40°C erwärmt und 30 Minuten lang gerührt. Bezogen auf die Masse des erhaltenen Gemischs wurden 0,05 Gew.% Triton X100 zugefügt und die Zubereitung auf einen Feststoffgehalt von 15% eingestellt. Das erhaltene Gemisch für die untere Schicht wurde auf den mit Polyethylen beschichteten Träger mit einem Schlitzgießer aufgetragen und drei Minuten lang bei 100°C getrocknet. Das trockene Auftragsgewicht betrug 18 g/m².

[0032] Zur Herstellung der Masse für die obere Schicht wurden Aluminiumoxid, Polyvinylalkohol und Borsäure vermischt und auf 40°C erwärmt. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang gerührt und auf einen Feststoffgehalt von 20 % eingestellt. Die Masse für die obere Schicht wurde auf den zuvor beschichteten Träger mit einem Schlitzgießer aufgetragen und anschließend vier Minuten lang bei 100°C getrocknet. Das trockene Auftragsgewicht betrug 20 g/m².

[0033] In der folgenden Tabelle 1 sind die Angaben zur Zusammensetzung der Schichten zusammengefaßt.

Tabelle 1

Bestandteil	untere Schicht	obere Schicht
Kieselsäure mittl. Teilchengröße 250 nm	71,0	-
Aluminiumoxid mittl. Teilchengröße 80 nm (A), 2500 nm (B) Verhältnis A:B = 15:1	-	86,6
Polyvinylalkohol Verseifungsgrad 88 Mol%	28,5	12,4
Borsäure	0,5	1,0

[0034] Die Werte in der Tabelle sind Gewichtsprozentangaben. Sie beziehen sich auf das Trockengewicht der Schicht.

Beispiel 2

[0035] Die obere und die untere Schicht haben die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß die obere Schicht keine Borsäure enthält. Stattdessen wurde auf den mit der unteren Schicht beschichteten Träger als Zwischenstrich eine 5%ige Borsäurelösung aufgetragen, um einen Strich mit einer Auftragstärke von 0,4 g/m² zu erhalten. Das Auftragen der oberen Schicht mit der aus Beispiel 1 bekannten Zusammensetzung auf die Vernetzungsmittel-Zwischenschicht erfolgte nach dem Wet-on-wet Coating.

Vergleichsbeispiel 1 (V1)

[0036] Die untere Schicht des Vergleichsbeispiels 1 weist die identische Zusammensetzung wie in Beispiel 1 auf. Sie wird in derselben Schichtdicke aufgetragen.

[0037] Zur Herstellung der oberen Schicht wurden Aluminiumoxid einer mittleren Teilchengröße von 160 bis 170 nm, Polyvinylalkohol und Borsäure vermischt und auf 40°C erwärmt. Das Gemisch wurde 30 Minuten lang gerührt. Das erhaltene Gemisch wurde auf den zuvor beschichteten Träger aufgetragen und anschließend vier Minuten lang bei 100°C getrocknet. Das trockene Auftragsgewicht betrug 20 g/m².

[0038] Das hier verwendete Aluminiumoxid ist kein sogenanntes bimodales Aluminiumoxid mit Häufungen der Teil-

chengröße an zwei verschiedenen Stellen der Größenskala sondern ein monodisperses Aluminiumoxid.

Vergleichsbeispiel 2 (V2)

[0039] Aluminiumoxid mit einer mittleren Teilchengröße von 1,56 µm, Polyvinylalkohol und Borsäure wurden gemischt und auf 40°C erwärmt. Es wurde 30 Minuten lang gerührt und 0,05 % Triton X100 zugemischt. Das erhaltene Gemisch für die untere Schicht wurde auf den mit Polyethylen beschichteten Träger aufgetragen und drei Minuten lang bei 100°C getrocknet. Das trockene Auftragsgewicht betrug 18 g/m².

[0040] In der folgenden Tabelle 1 sind die Angaben zur Zusammensetzung der Schichten zusammengefaßt.

Tabelle 2

Bestandteile	untere Schicht		obere Schicht	
	V1	V2	V1	V2
Kieselsäure, mittl. Teilchengröße 250 nm	71	-	-	-
Aluminiumoxid, mittl. Teilchengröße 165 nm	-	-	87,3	-
Aluminiumoxid, mittl. Teilchengröße 1560 nm	-	85,7	-	-
Aluminiumoxid Beispiel 1	-	-	-	89,7
Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad 88 Mol%	28,5	14,3	12,4	9,3
Borsäure	0,5	-	0,3	1,0

[0041] Die Werte in der Tabelle sind Gewichtsprozentangaben. Sie beziehen sich auf das Trockengewicht der Schicht.

Prüfungen

[0042] Die erhaltenen Aufzeichnungsmaterialien wurden geprüft auf Farbdichte, Glanz und Druckglanz, Absorptionsfähigkeit, Wasserfestigkeit und Lichtfestigkeit.

[0043] Farbdichte - Die Farbdensität wurde mit einem X-Rite Densitometer Typ 428 an den Farben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz gemessen. Grundlage der Prüfungen sind Farbdruke von verschiedenen Druckertypen. Je höher der Wert bei einer bestimmten Farbe desto besser die Farbdichte.

[0044] Glanz - Der Glanz wurde mit einem Glanzmeßgerät der Dr. Lange GmbH nach DIN 67530 bei einem Winkel von 60° gemessen. Die Messung wurde am unbedruckten Aufzeichnungsblatt durchgeführt.

[0045] Druckglanz - Der Druckglanz wurde mit einem Glanzmeßgerät der Dr. Lange GmbH nach DIN 67530 bei Winkeln von 20° und 60° gemessen. Die Messung wurde auf einem schwarzbedruckten Teil des Aufzeichnungsblatts vorgenommen.

[0046] Absorptionsfähigkeit - Die Absorptionsfähigkeit wurde mit dem Standard Cobb₆₀ Test unter Verwendung von demineralisiertem Wasser vorgenommen.

[0047] Wasserfestigkeit - Zur Untersuchung der Wasserfestigkeit wurde die Farbdichte eines Ausdrucks bestimmt, das Aufzeichnungsblatt dann 1 Minute lang in ein Wasserbad mit Wasser einer Temperatur von 25 °C getaucht. Das Blatt wurde getrocknet, anschließend die Farbdichte visuell bestimmt, d.h. mit Noten von 1 (sehr gut) bis 5 benotet, und die Differenz der Farbdichte vor und nach der Behandlung mit Wasser ermittelt.

[0048] Lichtechtheit - Die bedruckten Proben wurden 24 Stunden lang bei 30°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 60% in ein ATLAS 3000i Weatherometer eingebracht. Die Bewertung des Ausbleichens der Farben erfolgte nach dem CIE L*a*b* System für jede Farbe vor und nach der zuvor beschriebenen Behandlung. Die CIE L*a*b* Werte wurden mit einem X-Rite Color Swatchbook aufgenommen.

[0049] Die Ergebnisse der Prüfungen sind in den Tabellen 3 bis 8 zusammengefaßt.

Tabelle 3 - Bestimmung der Farbdichte von Farbblöcken und der Wasserfestigkeit

Drucker Epson 740	Farbdichte			
	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Schwarz	2,32	2,42	1,71	2,10
Cyan	2,39	2,50	1,60	1,92

EP 1 226 959 B2

(fortgesetzt)

Drucker Epson 740	Farbdichte			
	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Magenta	1,79	1,88	1,18	1,42
Gelb	1,29	1,32	1,06	1,08
Gesamtfarbdichte	7,79	8,12	5,55	6,52
Wasserfestigkeit (1 min)	1,5	1	4	5

Tabelle 4 - Bestimmung der Farbdichte von Farbböcken

Drucker HP970cxi	Farbdichte			
	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Schwarz	1,81	1,88	1,19	1,49
Cyan	1, 29	1,24	1, 12	1,19
Magenta	1, 99	1, 99	1,28	1,76
Gelb	1,25	1,24	0,86	1,11
Gesamtfarbdichte	6,29	6,35	4,40	5,55

Tabelle 5 - Bestimmung der Farbdichte von Farbböcken

Drucker Canon BJC8200	Farbdichte			
	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Schwarz	2,11	2,15	1,5	1,85
Cyan	2,33	2,31	1,55	1,93
Magenta	1,66	1,68	1,21	1,48
Gelb	0,89	0,88	0,85	0,86
Gesamtfarbdichte	6,99	7,02	5,11	6,12

Tabelle 6 - Druckglanzmessung

Farbblock	Schwarz			
Drucker	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Epson 740	45,2	44,7	42,7	16,2
HP970cxi	44,1	43,1	46,0	18,4
Canon 8200	40,2	39,6	44,2	15,2

Tabelle 7 - ΔE von Farbböcken nach 24stündiger Lichtexposition

Probe	K	C	M	Y	B	G	R	Gesamt	Substrat
Beispiel 1	0,20	3,14	0,17	0,93	1,09	5,82	4,09	15,44	3,01
Vergleichsbeispiel 2	1,24	4,12	5,61	10,47	6,74	12,99	12,76	53,93	5,38
Konica QP Handelsstandard	1,72	7,27	0,94	5,18	4,47	14,60	5,78	39,96	2,31

Tabelle 8 - Wasserabsorption und Glanzmessung

	Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2
Cobb ₆₀ (g/m ²)	36	45	31	48
Glanz (60°)	34,0	34,1	39,6	15,0
Glanz (20°)	12,9	12,9	13,5	2,3

Patentansprüche

1. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und mindestens einer unteren Pigment enthaltenden und einer oberen Pigment enthaltenden Schicht, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Pigment der oberen Schicht in zwei Korngrößenfraktionen (A,B) vorliegt und eine Korngrößenfraktion (A) in einem Bereich von 10 bis 100 nm und die andere Korngrößenfraktion (B) in einem Bereich von 1.000 und 3.000 nm liegt und das Pigment der unteren Schicht verschieden ist von dem der oberen Schicht wobei das Pigment der oberen Schicht ein Pigment auf der Basis von Aluminiumoxid und vorwiegend amorph ist und das Pigment der unteren Schicht ein Pigment auf der Basis von Siliciumdioxid und amorph ist und dessen mittlere Korngröße verschieden ist von den mittleren Korngrößen des Pigments der oberen Schicht.
2. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen A zu B 8:1 bis 20:1, insbesondere 10:1 bis 15:1, beträgt.
3. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Korngrößenverteilung des Pigments der unteren Schicht im Bereich von 150 bis 1.000 nm liegt.
4. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Pigment der unteren Schicht kationisch modifiziert ist.
5. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** zwischen der oberen und der unteren Schicht eine Vernetzungsmittel enthaltende Schicht ausgebildet ist.
6. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Vernetzungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Epichlorhydrin, Borsäure, Borsäuresalze, Boroxide, 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilan, Titan(IV)diisopropoxybis(acetylacetonat) Titan(IV)(triethanol)-aminat)isopropoxyd, Glyoxal und Chromalaun.
7. Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger ein mit Polyolefin beschichtetes Papier ist.

Claims

1. An ink-jet recording material comprising a support material and at least a lower pigment containing layer and an upper pigment containing layer **characterized in that** the pigment of the upper layer is present in two particle size distributions (A,B) and particle size distribution (A) is in the range of 10 to 100 nm and the other particle size distribution (B) is in the range of 1,000 to 3,000 nm and the pigment of the lower layer is different from the pigment of the upper layer and the pigment of the upper layer is based on alumina and is mainly amorphous and the pigment of the lower layer is based on silica and is amorphous and the average particle size of the pigment of the lower layer is different from the average particle size of the pigment of the upper layer.
2. An ink-jet recording material according to claim 1 **characterized in that** the weight ratio of the particle size distribution A:B is 8:1 to 20:1, in particular 10:1 to 15:1.
3. An ink-jet recording material according to one of claims 1 or 2, **characterized in that** the particle size distribution of the pigment of the lower layer is in the range of 150 to 1,000 nm.

4. An ink-jet recording material according to claim 1, **characterized in that** the pigment of the lower layer is cationically modified.
5. An ink-jet recording material according to one of claims 1 to 4, **characterized in that** between the lower and the upper layer a cross-linking agent containing layer is provided.
6. An ink-jet recording material according to one of claims 1 to 5, **characterized in that** the cross-linking agent is selected from the group consisting of epichlorohydrin, boric acid, boric acid salts, boron oxides, 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane, titanium(IV) diisopropoxybis(acetylacetonat), titanium (IV) (triethanol)aminato)isoproxyd, glyoxal and chromalum.
7. An ink-jet recording material according to one of claims 1 to 6, **characterized in that** the support material is a polyolefin coated paper.

Revendications

1. Matériau d'enregistrement par jet d'encre avec un support et au moins une couche inférieure contenant un pigment et une couche supérieure contenant un pigment, **caractérisé en ce que** le pigment de la couche supérieure se présente en deux fractions de granulométrie (A, B) et **en ce qu'**une fraction de granulométrie (A) se situe dans l'intervalle allant de 10 à 100 nm et l'autre fraction de granulométrie (B) se situe dans l'intervalle allant de 1000 à 3000 nm et **en ce que** le pigment de la couche inférieure est différent de celui de la couche supérieure et le pigment de la couche supérieure est un pigment à base d'oxyde d'aluminium et est essentiellement amorphe et le pigment de la couche inférieure est un pigment à base d'oxyde de silicium et est amorphe et sa granulométrie est différente de la granulométrie moyenne du pigment de la couche supérieure.
2. Matériau d'enregistrement par jet d'encre suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** le rapport quantitatif des fractions de granulométrie A à B se situe dans l'intervalle allant de 8:1 à 20:1, en particulier de 10:1 à 15:1.
3. Matériau d'enregistrement par jet d'encre suivant l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la distribution de la granulométrie du pigment de la couche inférieure se situe dans l'intervalle allant de 150 à 1000 nm.
4. Matériau d'enregistrement par jet d'encre suivant la revendication 3, **caractérisé en ce que** le pigment de la couche inférieure est modifié de manière cationique.
5. Matériau d'enregistrement par jet d'encre suivant l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce qu'**entre les couches supérieures et inférieures, on forme une couche contenant un agent de réticulation.
6. Matériau d'enregistrement par jet d'encre suivant l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** l'agent de réticulation est choisi parmi le groupe consistant en l'épichlorhydrine, l'acide borique, des sels d'acide borique, l'oxyde de bore, le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane, le diisopropoxyde de bis(acétylacétonate) de titane (IV), l'isopropoxyde de triéthanolamine de titane (IV), le glyoxal et l'alun de chrome.
7. Matériau d'enregistrement par jet d'encre suivant l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** le support est un papier revêtu d'une polyoléfine.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 4879155 A [0006]
- US 5104730 A [0006]
- US 5264275 A [0006]
- US 5275867 A [0006]
- EP 0631013 B1 [0006]
- US 5965244 A [0007]
- EP 1016542 A [0008]
- DE 19602793 B1 [0025]
- DE 4308274 A1 [0028]
- DE 4428941 A1 [0028]