



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 10 409 T2** 2007.09.20

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 525 995 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 10 409.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **05 001 926.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **09.04.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.04.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **13.12.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.09.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B41M 5/00** (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2002107030	09.04.2002	JP
2002107031	09.04.2002	JP
2002109112	11.04.2002	JP
2002114690	17.04.2002	JP
2003018394	28.01.2003	JP

(73) Patentinhaber:

Fujifilm Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Takashima, Masanobu, Fujinomiya-shi
Shizuoka-ken, JP; Yabuki, Yoshiharu,
Fujinomiya-shi Shizuoka-ken, JP**

(54) Bezeichnung: **Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren**

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

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren, das die Erzeugung von Bildern mit guter Beständigkeit, hoher Dichte und gutem Glanz ermöglicht.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Derzeit liegt das Hauptgebiet für Bildaufzeichnungsmaterialien auf der Erzeugung von Farbbildern. Genauer gesagt werden Tintenstrahlaufzeichnungsmaterialien, Thermotransfer-Aufzeichnungsmaterialien, elektrophotographische Aufzeichnungsmaterialien, photographische Silberhalogenid-Transfermaterialien, Drucktinte, Aufzeichnungsstifte und andere stark verwendet.

[0003] In diesen Farbbildaufzeichnungsmaterialien werden drei Primärfarben (Farbstoffe, Pigmente) für einen subtraktiven Farbprozeß zur Wiedergabe oder Aufzeichnung von Vielfarbenbildern verwendet. Derzeit sind jedoch nur wenige Farbstoffe verfügbar, die Absorptionseigenschaften besitzen, die jeden gewünschten Farbwiedergabebereich realisieren können und beständig unter verschiedenen Einsatzbedingungen sind, und es ist sehr erwünscht, Farbmittel zu verbessern.

[0004] Das Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren ist sehr populär geworden und wird weiterentwickelt, da die Materialkosten gering sind, es eine Hochgeschwindigkeitsaufzeichnung ermöglicht, kein zu hohes Aufzeichnungsgeräusch ergibt und die Farbaufzeichnung erleichtert.

[0005] Das Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren schließt zwei Typen ein, einen kontinuierlichen Typ mit einem kontinuierlichen Strahl von Tintentropfen und einen Bedarfstyp mit einem Strahl von Tintentropfen gemäß den Bildinformationssignalen. Für das verfahrensgemäße Ausstoßen von Tintentropfen ist ein beliebiges aus einem System des Anlegens von Druck an Tintentropfen durch Verwendung einer piezoelektrischen Vorrichtung, um dadurch die Tintentropfen auszustoßen, einem System der thermischen Bläschenbildung von Tinte, um die Tintentropfen auszustoßen, einem System der Verwendung von Ultraschallwellen oder einem System des Ansaugens und Ausstoßens von Tintentropfen durch elektrostatische Kräfte einsetzbar. Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung schließt wäßrige Tinte, ölige Tinte und feste (Hot-Melt) Tinte ein.

[0006] Farbmittel zur Verwendung in einer solchen Tintenstrahlaufzeichnungstinte muß die folgenden Anforderungen erfüllens seine Löslichkeit oder Dispergierbarkeit in Lösungsmittel ist gut; es ermöglicht eine hochdichte Aufzeichnung; sein Farbton ist gut; es ist beständig gegenüber Licht, Wärme, aktiven Gasen in der Umgebung (z.B. NO_x, oxidierendem Gas wie Ozon, SO_x); es ist beständig gegen Wasser und Chemikalien; es fixiert gut im Bildaufzeichnungsmaterial und blutet kaum aus; seine Haltbarkeit in Tinte ist gut; es ist nicht toxisch; seine Reinheit ist hoch; und es ist kostengünstig und leicht verfügbar. Jedoch ist es äußerst schwierig, ein solches Farbmittel zu finden, das all diese Erfordernisse im hohen Maße erfüllt. Insbesondere besteht die Anforderung, die das Farbmittel ganz besonders erfüllen soll, daß es einen guten Farbton aus einer beliebigen der drei Primärfarben hat und beständig gegenüber Licht, Feuchtigkeit und Wärme ist, speziell gegenüber oxidierendem Gas wie Ozon in der Umgebung, wenn es auf ein Bildaufzeichnungsmaterial gedruckt wird, das eine Tintenaufnahmeschicht mit porösen weißen anorganischen Pigmentpartikeln darin gedruckt wird.

[0007] Bislang wurden weithin Azo-Farbstoffe für Purpur-Farbstoffe verwendet, deren Kupplungskomponente ein beliebiges Phenol, Naphthol oder Anilin ist. In JP-A-11-209673 und JP-PS 3,020,660 offenbarte Azo-Farbstoffe besitzen einen guten Farbton, aber sind problematisch, indem sie nicht lichtecht sind. Um dieses Problem zu lösen, offenbart JP-A-2000-220649 Farbstoffe, die einen guten Farbton mit verbesserter Lichtechtigkeit haben. Jedoch sind die in diesen Patentveröffentlichungen offenbarten Farbstoffe nicht beständig gegenüber oxidierendem Gas wie Ozon.

[0008] Typische Beispiele für Blaugrün-Farbstoffe sind Phthalocyanin-Farbstoffe und Triphenylmethan-Farbstoffe. Phthalocyanin-Farbstoffe werden am stärksten verbreitet verwendet, und ihre typischen Beispiele sind C.I. Direct Blue 86, 87 und 199. Im Vergleich zu Purpur- und Gelbfarbstoffen sind sie beständig gegenüber Licht, aber werden stark entfärbt und ausgebleicht, wenn sie Stickoxidgas, das heutzutage als Umweltproblem stark diskutiert wird, oder oxidierendem Gas wie Ozon ausgesetzt werden.

[0009] JP-A-3-103484, 4-39365 und 2000-303009 offenbaren gegen Ozongas beständige Phthalocyanin-Farbstoffe, die jedoch noch unzufriedenstellend im Hinblick auf ihre Beständigkeit gegen oxidierendes Gas sind und deshalb weiter verbessert werden sollen.

[0010] Andererseits besitzen Triphenylmethan-Farbstoffe wie typischerweise Acid Blue 9 einen guten Farbton, aber sind nicht beständig gegen Licht und Ozongas.

[0011] Als Gelbfarbstoffe werden bislang Azobenzol-Farbstoffe wie typischerweise Direct Yellow 86 und 120 und heterocyclische Azo-Farbstoffe, zum Beispiel Pyrazolonazo-Farbstoffe wie Acid Yellow 17, und Pyridonazo-Farbstoffe verwendet. Zusätzlich werden häufig Chinophthalon-Farbstoffe vorgeschlagen. Unter diesen herkömmlichen Farbstoffen haben Chinophthalon-Farbstoffe einen guten Farbton, speziell im Hinblick auf das Auslaufprofil auf der langwelligen Seite im spektralen Absorptionsmuster, aber die meisten darunter sind nicht beständig gegen Ozon und Licht, während Azobenzol-Farbstoffe demgegenüber beständig sind, aber ihr Auslaufprofil auf der langwelligen Seite nicht gut ist. In dieser Hinsicht sind Farbstoffe, die die zwei Erfordernisse von gutem Farbton und guter Beständigkeit erfüllen, derzeit nicht verfügbar.

[0012] Zum Erhalt beständiger Vielfarbenbilder mit guter Farbwiedergabe sollen Farbstoffe, die die Bilder darstellen, die folgenden Anforderungen erfüllen:
Farbstoffe aus drei Primärfarben haben alle gute Absorptionseigenschaften.

[0013] Farbstoffe aus drei Primärfarben werden optimal kombiniert, um ein breites Farbwiedergabebereich zu erreichen.

[0014] Farbstoffe aus drei Primärfarben haben alle eine hohe Beständigkeit.

[0015] Die Beständigkeit der Farbstoffe wird nicht durch deren Wechselwirkung verschlechtert.

[0016] Farbstoffe aus drei Primärfarben haben eine gut ausgeglichene Beständigkeit.

[0017] Jedoch gibt es überhaupt keinen Hinweis in bezug auf die Beständigkeit von Farbstoffen gegenüber oxidierendem Gas wie Ozon, das heutzutage als ernsthaftes Problem auf dem Gebiet des Tintenstrahldrucks erörtert wird, speziell in bezug auf die Eigenschaften von Farbstoffen bezüglich der Strukturen und Eigenschaften von Farbstoffen, die wirksam für deren Ozonbeständigkeit sind. Derzeit ist es deshalb nicht möglich, eine Richtschnur zur Auswahl von Farbstoffen zu erhalten. Ferner ist es äußerst schwierig, Farbstoffe auszuwählen, die auch beständig gegen Licht sind.

[0018] Obwohl Farbstoffe mit guter Ozonbeständigkeit kombiniert und in der Erzeugung von Vielfarbenbildern verwendet werden, werden die erzeugten Bilder entfärbt werden, falls sich die kombinierten Farbstoffe zu sehr in ihrer Ozonbeständigkeit unterscheiden. Deshalb ist es von Bedeutung, daß die kombinierten Farbstoffe, speziell die kombinierten Purpur- und Blaugrün-Farbstoffe, in ihrer Ozonbeständigkeit gut ausbalanciert sind. In diesem Fall und selbst dann, wenn die erzeugten Vielfarbenbilder durch Ozon angegriffen werden, können die Farbstoffbestandteile ausgebleicht werden, während sie einen gut ausgeglichenen Ausbleichgrad der individuellen Farbstoffe besitzen, und als Ergebnis kann verhindert werden, daß die Bilder fatal beschädigt werden.

[0019] In Abhängigkeit vom Typ des damit zu kombinierenden Beizmittels können Farbstoffe übermäßig ausgeflockt werden, um die Dichte der erzeugten Bilder zu verringern. Ein Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren ist deshalb erwünscht, das die Erzeugung von Bildern mit guter Beständigkeit, hoher Dichte und gutem Glanz ermöglicht.

[0020] EP 0 439 153 A2 ist auf ein Farbtintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren gerichtet, das den Schritt des Überlagerns von Tintenpunkten unterschiedlicher Farben auf einer vorher ausgewählten Region auf einem Aufzeichnungsmedium zur Erzeugung eines Farbbildes umfaßt. Das Aufzeichnungsmedium ist aus einem flüssigkeitsabsorbierenden Substrat und einer auf dem Substrat gebildeten Oberflächenschicht zusammengesetzt. Die Oberflächenschicht ist aus einem Pigment und einem Bindemittel zusammengesetzt.

[0021] WO 95/16561 A1 offenbart ein Akzeptormaterial für den Druck mit Tintenstrahldruckern, das einen Träger und eine aufgetragene Schicht umfaßt, die ein wasserlösliches Beizmittel, das unlösliche Verbindungen mit den Farbstoffen der Tintenstrahl-tinten bildet und diese Farbstoffe immobilisiert, und ein gehärtetes Wasserbehandlungspolymer enthält, das Polymerperlen in einer obersten Schicht enthält.

[0022] EP 1 219 457 A1 stellt Stand der Technik gemäß Artikel 54(3) EPÜ dar und beschreibt ein Tintenstrahl-aufzeichnungsblatt, das einen nicht-wasserabsorbierenden Träger mit einer tintenabsorbierenden Schicht dar-auf umfaßt, die Polyvinylalkohol, ein kationisches Polymer und eine Verbindung umfaßt, die von Zirkoniumoxid und Aluminiumoxid verschiedene Zirkonium- oder Aluminiumatome enthält.

Zusammenfassung der Erfindung

[0023] Die vorliegende Erfindung soll die Probleme des obigen Standes der Technik lösen und die nachfol-gend genannten Ziele erreichen. Spezifisch soll die Erfindung ein Tintenstrahl-aufzeichnungsverfahren bereit-stellen, das Farbbilder ergeben kann, die beständig gegenüber Ozongas sind und einen gut ausgeglichen Aus-bleichungsgrad der Farbstoffbestandteile haben. Die Erfindung soll auch ein Tintenstrahl-aufzeichnungsverfah-ren bereitstellen, das Farbbilder ergeben kann, die beständig gegenüber Ozongas sind und eine hohe Farb-dichte und einen guten Glanz haben.

[0024] Nach Untersuchung, um ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren zu erreichen, das Farbbilder erge-ben kann, die beständig gegen Ozongas sind und eine hohe Dichte und einen guten Glanz aufweisen, haben wir, die vorliegenden Erfinder, festgestellt, daß die oben erwähnten Probleme durch eine Kombination aus ei-nem Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt, das eine Farbmittelaufnahmeschicht aufweist, die ein kationisches Po-lymer mit wenigstens einer aus primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppen enthält, und einem Tin-tensatz gelöst werden kann, der spezifische Farbstoffe umfaßt, die bislang hinsichtlich ihres Oxidationspoten-tials nicht bekannt waren. Dies ist ein Aspekt der Erfindung (nachfolgend als dritter Aspekt der Erfindung be-zeichnet).

[0025] Spezifisch stellt der dritte Aspekt der Erfindung ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren zur Erzeu-gung eines Bildes auf einem Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt bereit, das auf einem Träger eine Farbmittelauf-nahmeschicht aufweist, die ein kationisches Polymer mit wenigstens einer aus primären, sekundären oder ter-tiären Amino-Gruppen enthält, durch Verwendung eines Tintenstrahl-Aufzeichnungstintensatzes, der als seine minimalen Bestandteilelemente eine gelbe Tinte, die wenigstens einen gelben Farbstoff enthält, eine Purpur-tinte, die wenigstens einen Purpurfarbstoff enthält, und eine Blaugrüntinte umfaßt, die wenigstens einen Blau-grünfarbstoff enthält, worin das Oxidationspotential des Purpurfarbstoffs und das Oxidationspotential des Blau-grünfarbstoffs jeweils edler als 0,8 V (gegenüber SCE) sind.

[0026] Das kationische Polymer weist bevorzugt wenigstens ein primäres Amin auf.

[0027] Ebenfalls bevorzugt ist das kationische Polymer wenigstens eines aus Polyallylamin, Polyvinylamin und deren Derivaten.

[0028] Ebenfalls bevorzugt wird die Farbmittelaufnahmeschicht durch Auftragen einer Beschichtungsflüssig-keit, die wenigstens feine Teilchen und wasserlösliches Harz enthält, auf den Träger gebildet, gefolgt von Ver-netzung und Härtung der Überzugsschicht. Weiterhin bevorzugt wird die Überzugsschicht wie folgt vernetzt und gehärtet: eine basische Lösung mit einem pH von wenigstens 7,1 wird auf die Überzugsschicht aufgetra-gen, wobei ein Vernetzungsmittel zur Beschichtungsflüssigkeit und/oder zur basischen Lösung hinzugegeben wird, entweder (1) zum gleichen Zeitpunkt, zu dem die Beschichtungsflüssigkeit auf den Träger zur Bildung der Überzugsschicht aufgetragen wird, oder (2) im Verlauf des Trocknens der Überzugsschicht, die durch Auftra-gen der Beschichtungsflüssigkeit auf den Träger gebildet wird, bevor die Überzugsschicht eine sinkende Trock-nungsrate aufweist.

[0029] Auch nach Untersuchung zum Erreichen eines Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahrens, das Farbbilder ergeben kann, die beständig gegen Ozongas sind und eine hohe Dichte aufweisen, haben wir, die vorliegen-den Erfinder, festgestellt, daß die oben genannten Probleme durch eine Kombination aus einem Tinten-strahl-Aufzeichnungsblatt, das eine Farbmittelaufnahmeschicht aufweist, die ein quaternäres kationisches Po-lymer mit einer aromatischen Gruppe in einer Teilstruktur davon enthält, und einem Tintensatz gelöst werden kann, der spezifische Farbstoffe umfaßt, die bislang hinsichtlich ihres Oxidationspotentials nicht bekannt wa-ren. Dies ist ein anderer Aspekt der Erfindung (nachfolgend als vierter Aspekt der Erfindung bezeichnet).

[0030] Spezifisch liefert der vierte Aspekt der Erfindung ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren zur Erzeu-gung eines Bildes auf einem Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt, das auf einem Träger eine Farbmittelaufnahme-schicht aufweist, die ein quaternäres kationisches Polymer mit wenigstens einer aromatischen Gruppe in einer Teilstruktur davon enthält, durch Verwendung eines Tintenstrahl-Aufzeichnungstintensatzes, der als seine mi-nimalen Bestandteilelemente eine gelbe Tinte, die wenigstens einen gelben Farbstoff enthält, eine Purpurtinte,

die wenigstens einen Purpurfarbstoff enthält, und eine Blaugrüntinte, die wenigstens einen Blaugrünfarbstoff enthält, umfaßt, worin das Oxidationspotential des Purpurfarbstoffs und das Oxidationspotential des Blaugrünfarbstoffs jeweils edler als 0,8 V (gegenüber SCE) sind.

[0031] Das kationische Polymer hat bevorzugt eine Benzylbindung in einem Teilgerüst davon.

[0032] Erfindungsgemäß haben wir festgestellt, daß dann, wenn die Farbstoffe der drei Primärfarben die Potentialeigenschaften erfüllen, nicht nur die Reaktivität der jeweiligen Farbstoffe gegenüber Ozon signifikant verlangsamt ist, sondern auch ihre Lichtechtheit verbessert ist und die Farbstoffe unterschiedlicher Farben nicht miteinander wechselwirken, wodurch sie kein Problem des Ausbleichens in dem Gebiet aufweisen, in dem sie vermischt werden. Wir haben ferner festgestellt, daß dann, wenn die Farbstoffe, speziell Purpurfarbstoffe oder Blaugrünfarbstoffe, die nicht die spezifische Potentialbedingung erfüllen, im Gegensatz dazu verwendet werden, die erzeugten Bilder ihr Gesamtfarbgleichgewicht verlieren und ihre Vollfarbbildqualität stark verringert ist. Ferner sind unsere Befunde wie folgt: selbst dann, wenn Tinten unterschiedlicher Dichten wie in der früheren Technik verwendet werden, die zur Erhöhung der Farbwiedergabe eingesetzt wurde, sind blasse Farbtinten frei vom Problem der Lichtechtheit. Da die Stabilität der Farbstoffe selbst verbessert ist, ist auch zusätzlich die Oxidationsstabilität der Tinten verbessert, und der Gewährleistungszeitraum der kommerziellen Produkte aus Tinten kann verlängert werden.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0033] Die Aspekte der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend im Detail beschrieben.

[0034] Zuerst wird der erste Aspekt der Erfindung beschrieben (Referenz, nicht erfindungsgemäß).

<Tintenstrahl-Aufzeichnungstinte>

(Farbstoff)

[0035] Purpur-Farbstoff und Blaugrün-Farbstoff, deren Oxidationspotential edler als 0,8 V (gegenüber SCE) ist, werden in der Erfindung verwendet. Die Farbstoffe, deren Oxidationspotential noch edler ist, sind besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt ist das Oxidationspotential der Farbstoffe edler als 1,0 V (gegenüber SCE), noch mehr bevorzugt edler als 1,1 V (gegenüber SCE), noch mehr bevorzugt edler als 1,15 V (gegenüber SCE), am meisten bevorzugt edler als 1,2 V (gegenüber SCE).

[0036] Der Wert des Oxidationspotentials einer Probe gibt den Grad der Übertragbarkeit von Elektronen aus der Probe auf eine Elektrode an. Die Probe mit einem größeren Wert des Oxidationspotentials (mit einem edleren Oxidationspotential) bedeutet, daß Elektronen schwerer aus der Probe auf eine Elektrode übertragen werden können, oder daß die Probe, mit anderen Worten, schwieriger oxidiert wird. Bezüglich der Struktur einer Verbindung ist das Oxidationspotential der Verbindung edler, wenn eine elektronenziehende Gruppe eingeführt wird, aber ist schlechter, wenn eine elektronenspendende Gruppe eingeführt wird.

[0037] Der Wert des Oxidationspotentials wird nachfolgend im Detail beschrieben. Kurz gesagt bedeutet er das Potential, mit dem Elektronen aus einer Verbindung gezogen werden, wenn die Verbindung eine Anode in der Voltametrie bildet, und es wird angenommen, daß das Oxidationspotential einer Verbindung etwa das gleiche wie das Energieniveau des Grundzustands HOMO der Verbindung ist.

[0038] Wir, die vorliegenden Erfinder, haben die Ozonbeständigkeit von Farbbildern untersucht und haben festgestellt, daß es eine Korrelation zwischen dem Oxidationspotential der Verbindung in einem Farbbild und der Ozonbeständigkeit des Farbbildes gibt, und wenn eine Verbindung, deren Oxidationspotential edler als die gesättigte Kalomelelektrode (SCE) ist, in der Erzeugung eines Farbbildes verwendet wird, sich die Ozonbeständigkeit des Farbbildes erhöht.

[0039] Der Grund, warum die Ozonbeständigkeit des Farbbildes verbessert wird, kann durch die Beziehung zwischen dem HOMO (höchstes besetztes Molekülorbital) und LUMO (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) der Verbindung und von Ozongas erklärt werden. Spezifisch wird angenommen, daß ein Farbmittel durch Reaktion des HOMO des Farbmittels mit dem LUMO von Ozongas oxidiert wird, und als Ergebnis wird die Ozonbeständigkeit eines Farbbildes dadurch verringert werden. Deshalb soll zur Verbesserung der Ozonbeständigkeit von Farbbildern das HOMO des Farbmittels verringert werden, um dadurch seine Reaktivität mit Ozongas zu verringern.

[0040] Der Wert des Oxidationspotentials (E_{ox}) kann leicht durch einen Fachmann gemessen werden. Zum Beispiel werden Verfahren zu seiner Messung beschrieben in "New Instrumental Methods in Electrochemistry" von P. Delahay (1954, Interscience Publishers); "Electrochemical Methods" von A.J. Bard et al. (1980, John Wiley & Sons); und "Electrochemical Measurement Methods" von A. Fujishima et al. (1984, Gihodo Publishing).

[0041] Die Messung des Oxidationspotentials wird grundlegend beschrieben. Eine zu analysierende Probe wird in einem Lösungsmittel wie Dimethylformamid oder Acetonitril, das einen Trägerelektrolyt wie Natriumperchlorat oder Tetrapropylammoniumperchlorat mit einer Konzentration von 1×10^{-6} bis 1×10^{-4} mol/dm³ enthält, gelöst, und der Wert seines Oxidationspotentials gegenüber SCE (gesättigte Kalomelektrode) wird durch cyclische Voltametrie oder Gleichstropmpolarographie gemessen.

[0042] Für den Trägerelektrolyt und das Lösungsmittel können geeignete Verbindungen in Abhängigkeit vom Oxidationspotential und der Löslichkeit der zu analysierenden Probe darin ausgewählt werden. Beispiele für verwendbare Trägerelektrolyte und Lösungsmittel werden beschrieben in "Electrochemical Measurement Methods" von A. Fujishima et al. (1984, Gihodo Publishing, S. 101-118).

[0043] Der Wert des Oxidationspotentials kann um einige zehn Millivolt aufgrund des Einflusses des Flüssigkeitsübergangspotentials oder des Probenlösungswiderstandes abweichen, aber kann mit einer Standardprobe (z.B. Hydrochinon) kalibriert werden. Auf diese Weise wird die Reproduzierbarkeit des so gemessenen Potentialwertes sichergestellt.

[0044] In der Erfindung wird das Oxidationspotential einer Verbindung in N,N-Dimethylformamid (darin ist die Konzentration der Verbindung 1×10^{-3} mol/dm³), das 0,1 mol/dm³ eines Trägerelektrolyt, Tetrapropylammoniumperchlorat, enthält, durch DC-Polarographie unter Verwendung von SCE (gesättigte Kalomelektrode) als Referenzelektrode, einer Graphitelektrode als Arbeitselektrode und einer Platinelektrode als Gegenelektrode gemessen.

[0045] Farbstoffe jeder Struktur, die das oben genannte Erfordernis für ihr Oxidationspotential erfüllen, können in der Erfindung verwendet werden. Da gelbe Farbstoffe natürlicherweise edler hinsichtlich des Oxidationspotentials sind (mit einem geringen HOMO), gibt es insbesondere keine so starke Beschränkung ihrer Struktur. Die Struktur der Farbstoffe, die notwendig zur Erfüllung des oben genannten Erfordernis für ihr Oxidationspotential ist, wird im Detail nachfolgend beschrieben.

[0046] In der Erfindung ist es zur Verringerung der Reaktivität des Farbstoffs gegenüber Ozon, einer Art Elektrophil, wünschenswert, eine elektronenziehende Gruppe in das Gerüst des Farbstoffs einzuführen, um dadurch das Oxidationspotential des Farbstoffs edler zu machen. Dies wird in bezug auf die Hammett-Substituentenkonstante σ_p beschrieben, ein Kriterium für den Grad der Elektrophilie oder Elektronenabgabefähigkeit von Substituenten. Konkret kann das Oxidationspotential des so modifizierten Farbstoffs edler sein, wenn ein Substituent mit einem hohen σ_p -Wert wie Nitro, Cyano, Sulfinyl, Sulfonyl oder Sulfamoyl in den Farbstoff eingeführt wird.

[0047] Die Hammett-Substituentenkonstante σ_p wird kurz beschrieben. Die Hammett-Regel ist eine Daumenregel, die 1935 von L.P. Hammett zur quantitativen Erörterung des Einflusses von Substituenten auf die Reaktion oder das Gleichgewicht von Benzol-Derivaten vorgeschlagen wurde, und ihre Anwendbarkeit ist fachlich weithin anerkannt. Die durch die Hammett-Regel zu erhaltende Substituentenkonstante schließt zwei Werte σ_p und σ_m ein, und diese werden in vielen gewöhnlichen Dokumenten genannt. Zum Beispiel gibt es Einzelheiten dazu in Lange's Handbook of Chemistry, J.A. Dean (12. Auflage, 1979, McGraw-Hill); und in der Sonderausgabe von Chemical Region (Kagaku no Ryoiki) (Nr. 122, S. 96-103, 1979, Nanko-do).

[0048] Zusätzlich zu den oben genannten Substituenten sind allgemein diejenigen mit einer höheren Anzahl von Atomen höherer Elektronegativität als Atombestandteile von Chromophoren wirksam, um das Oxidationspotential eines Farbstoffs edler zu machen. Deshalb sind zum Beispiel ungesättigte Heteroringe gegenüber Aryl-Gruppen für die konstitutiven Elemente von Chromophoren bevorzugt, da sie wirksamer sind, um das Oxidationspotential eines Farbstoffs edler zu machen. Heteroatome mit höherer Elektronegativität sind zum Beispiel Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelatome, und das Stickstoffatom ist speziell bevorzugt.

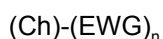
[0049] Entsprechend sind Farbstoffe, in denen der Chromophor ein Heteroatom einschließt oder einen ungesättigten Heteroring oder eine elektronenziehende Gruppe enthält, bevorzugt zur Verwendung in der Erfindung.

[0050] Bevorzugte Beispiele für Chromophore, die ein Heteroatom einschließen, sind Azo-Farbstoffe, Azomethin-Farbstoffe und Phthalocyanin-Farbstoffe. Azo-Farbstoffe sind speziell bevorzugt.

[0051] Der ungesättigte Heteroring ist bevorzugt ein 5- oder 6-gliedriger ungesättigter Heteroring, der zum Beispiel Thiophen-, Furan-, Pyrrol-, Thiazol-, Oxazol-, Imidazol-, Isothiazol-, Isoxazol-, Pyrazol-, Thiadiazol-, Oxadiazol-, Triazol-, Pyridin-, Pyridazin-, Pyrimidin- und Pyrazin-Ringe einschließt. Der ungesättigte Heteroring kann einen kondensierten Ring mit einem Kohlenwasserstoff-Ring und/oder einem zusätzlichen Heteroring bilden. In einem stickstoffhaltigen Heteroring kann das Stickstoffatom quaternisiert sein. Für den Fall, daß nur ein Tautomer eines tautomeren Heterorings beschrieben wird, soll es das andere Tautomer einschließen. Unter den oben genannten sind Thiazol-, Isothiazol-, Pyrazol-, Thiadiazol-, Pyridin-, Pyrimidin- und Pyrazin-Ringe bevorzugt. Am meisten bevorzugt sind Isothiazol-, Pyrazol-, 1,2,4-Thiadiazol-, 1,3,4-Thiadiazol- und Pyridin-Ringe.

[0052] Bevorzugt ist der Hammett-Wert σ_p des elektronenziehenden Substituenten wenigstens 0,40, besonders bevorzugt wenigstens 0,45, am meisten bevorzugt wenigstens 0,50. Für den Fall, daß ein Chromophor im Farbstoff mehrfache elektronenziehende Gruppen aufweist, ist die Gesamtsumme von σ_p aller Gruppen bevorzugt wenigstens 0,50, besonders bevorzugt wenigstens 0,60, am meisten bevorzugt wenigstens 0,70. Beispiele für die elektronenziehende Gruppe mit einem σ_p von wenigstens 0,40 werden im oben beschriebenen Lange's Handbook of Chemistry, J.A. Dean (12. Auflage, 1979, McGraw-Hill) und in der Sonderausgabe von Chemical Region (Kagaku no Ryoiki) (Nr. 122, S. 96-103, 1979, Nanko-do) beschrieben.

[0053] Bevorzugte Farbstoffe, die in der Erfindung verwendet werden, sind eine Kombination der folgenden allgemeinen Formel (I):

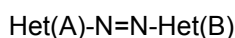


Allgemeine Formel(I)

worin Ch einen ungesättigten Heteroring-haltigen Chromophor darstellt; EWG einen elektronenziehenden Substituenten mit einem σ_p -Wert von wenigstens 0,4 darstellt, nachfolgend erwähnt; n eine ganze Zahl von 1 bis 8 angibt.

[0054] Ch schließt verschiedene Chromophore von Azo-Farbstoffen, Phthalocyanin-Farbstoffen, Azomethin-Farbstoffen, Chinon-Farbstoffen (z.B. Anthrachinon-Farbstoffen, Anthrapyridon-Farbstoffen), Carbonium-Farbstoffen (z.B. Triphenylmethan-Farbstoffen), Xanthen-Farbstoffen, Acridin-Farbstoffen) und Azin-Farbstoffen (z.B. Oxazin-Farbstoffen, Thiazin-Farbstoffen) ein, die einen ungesättigten Heteroring-haltigen Chromophor aufweisen. Bevorzugt sind Azo-Farbstoffe, Phthalocyanin-Farbstoffe, Azomethin-Farbstoffe und Anthrapyridon-Farbstoffe, die einen ungesättigten Heteroring-haltigen Chromophor aufweisen; und am meisten bevorzugt sind Azo-Farbstoffe und Phthalocyanin-Farbstoffe, die einen ungesättigten Heteroring-haltigen Chromophor aufweisen.

[0055] Für Purpur- und Gelb-Farbstoffe in der Erfindung bevorzugte Azo-Farbstoffe werden durch die folgende allgemeine Formel (II) dargestellt:



Allgemeine Formel (II)

worin Het(A) und Het(B) jeweils einen 5- oder 6-gliedrigen ungesättigten Heteroring darstellen.

[0056] Beispiele für den ungesättigten Heteroring für Het(A) und Het(B) sind Thiophen-, Furan-, Pyrrol-, Thiazol-, Oxazol-, Imidazol-, Isothiazol-, Isoxazol-, Pyrazol-, Thiadiazol-, Oxadiazol-, Triazol-, Pyridin-, Pyridazin-, Pyrimidin- und Pyrazin-Ringe. Diese ungesättigten Heteroringe haben einen zusätzlichen Substituenten. Die Substituenten am ungesättigten Heteroring können miteinander binden, um einen kondensierten Ring mit einem Kohlenwasserstoff-Ring oder einem zusätzlichen ungesättigten Heteroring zu bilden, und der kondensierte Ring kann einen zusätzlichen Substituenten aufweisen. In einem stickstoffhaltigen ungesättigten Heteroring kann das Stickstoffatom quaternisiert sein. Für den Fall, daß nur ein Tautomer eines tautomeren ungesättigten Heterorings beschrieben wird, soll es das andere Tautomer einschließen.

[0057] Für den Fall, daß der Farbstoff ein wasserlöslicher Farbstoff ist, hat er bevorzugt einen zusätzlichen ionischen hydrophilen Substituenten. Der ionische hydrophile Substituent schließt eine Sulfo-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe, Phosphono-Gruppe, eine quaternäre Ammonium-Gruppe etc. ein.

[0058] Der Heteroring für Het(A) und Het(B) ist bevorzugt ein beliebiger aus Thiazol-, Isothiazol-, Pyrazol-,

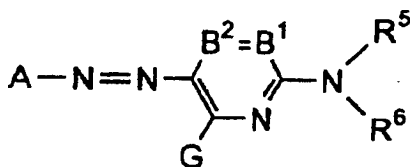
Thiadiazol-, Pyridin- und Pyrazin-Ringen. Besonders bevorzugt ist er ein beliebiger aus Isothiazol-, Pyrazol-, Thiadiazol- und Pyridin-Ringen; und am meisten bevorzugt ist er ein beliebiger aus Pyrazol-, 1,2,4-Thiadiazol- und Pyridin-Ringen.

[0059] Het(A) und Het(B) können einen Substituenten aufweisen. Der Substituenten schließen zum Beispiel ein Halogenatom, eine Alkyl-Gruppe (einschließlich einer Cycloalkyl-Gruppe), eine Alkenyl-Gruppe (einschließlich einer Cycloalkenyl-Gruppe), eine Alkynyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine Hydroxyl-Gruppe, eine Nitro-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, eine Silyloxy-Gruppe, eine heterocyclische Oxy-Gruppe, eine Acyloxy-Gruppe, eine Carbamoyloxy-Gruppe, eine Alkoxycarbonyloxy-Gruppe, eine Aryloxycarbonyloxy-Gruppe, eine Amino-Gruppe (einschließlich einer Anilino-Gruppe), eine Acylamino-Gruppe, eine Aminocarbonylamino-Gruppe, eine Alkoxy-carbonylamino-Gruppe, eine Aryloxycarbonylamino-Gruppe, eine Sulfamoylamino-Gruppe, eine Alkyl- und Arylsulfonylamino-Gruppe, eine Mercapto-Gruppe, eine Alkylthio-Gruppe, eine Arylthio-Gruppe, eine heterocyclische Thio-Gruppe, eine Sulfamoyl-Gruppe, eine Sulfo-Gruppe, eine Alkyl- und Arylsulfinyl-Gruppe, eine Alkyl- und Arylsulfonyl-Gruppe, ein Acryl-Gruppe, eine Aryloxycarbonyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe, eine Carbamoyl-Gruppe, eine Aryl- und heterocyclische Azo-Gruppe, eine Imido-Gruppe, eine Phosphino-Gruppe, eine Phosphono-Gruppe, eine Phosphinyl-Gruppe, eine Phosphinyloxy-Gruppe, eine Phosphinylamino-Gruppe und eine Silyl-Gruppe ein. Darunter sind bevorzugte Substituenten ein Halogenatom, eine heterocyclische Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine Nitro-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe, eine Acyloxy-Gruppe, eine Carbamoyloxy-Gruppe, eine Alkoxycarbonyloxy-Gruppe, eine Aryloxycarbonyloxy-Gruppe, eine Sulfamoyl-Gruppe, eine Sulfo-Gruppe, eine Alkyl- und Arylsulfinyl-Gruppe, eine Alkyl- und Arylsulfonyl-Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine Aryloxycarbonyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe, eine Carbamoyl-Gruppe, eine Imido-Gruppe, eine Phosphoryl-Gruppe, eine Phosphono-Gruppe, eine Phosphinoyl-Gruppe, eine Phosphonyl-Gruppe, eine Phosphonoyloxy-Gruppe und eine Phosphinoylamino-Gruppe. Insbesondere sind speziell bevorzugt elektronenziehende Gruppen, und besonders bevorzugt sind diejenigen mit einem σ -Wert von wenigstens 0,40. Beispiele für die Substituenten mit einem σ -Wert von wenigstens 0,40 sind eine Cyano-Gruppe, eine Nitro-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe, eine Sulfamoyl-Gruppe, eine Alkyl- und Arylsulfinyl-Gruppe, eine Alkyl- und Arylsulfonyl-Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine Aryloxycarbonyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe, eine Carbamoyl-Gruppe, eine Imido-Gruppe, eine Phosphono-Gruppe, eine Phosphoryl-Gruppe, sowie eine Alkyl-Gruppe, die mit einer elektronenziehenden Gruppe substituiert ist (z.B. Trihalogenmethyl, Perfluoralkyl, Dicyanomethyl, Iminomethyl), eine Alkenyl-Gruppe, die mit einer elektronenziehenden Gruppe substituiert ist (z.B. Tricyanovinyl), und ein quaternärer Salzsubstituent (z.B. Sulfonium, Ammonium, Phosphonium). Unter den oben genannten funktionellen Gruppen können diejenigen mit einem Wasserstoffatom weiter durch Entfernen des Wasserstoffatom und substituieren mit einer der oben genannten Gruppen substituiert werden. Beispiele für die Substituenten sind eine Alkylcarbonylaminosulfonyl-Gruppe, eine Arylcarbonylaminosulfonyl-Gruppe, eine Alkylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe und eine Arylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe.

[0060] Die Substituenten am Heteroring können aneinander binden, um einen kondensierten Ring mit dem Heteroatom zu bilden, und der kondensierte Ring kann ferner einen zusätzlichen Substituenten aufweisen.

[0061] Bevorzugte Beispiele für die Purpur-Farbstoffe zur vorliegenden Verwendung sind die durch die folgende allgemeine Formel (M-I) dargestellten:

Allgemeine Formel (M-I)



[0062] In der allgemeinen Formel (M-I) stellt A einen Rest einer 5-gliedrigen heterocyclischen Diazo-Komponente A-NH₂ dar; B¹ und B² stellen -CR¹= bzw. -CR²= dar, oder eines daraus stellt ein Stickstoffatom dar und das andere stellt -CR¹= oder -CR²= dar; R⁵ und R⁶ stellen jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe, eine Aryloxycarbonyl-Gruppe, eine Carbamoyl-Gruppe, eine Alkyl- oder Arylsulfonyl-Gruppe oder eine Sulfamoyl-Gruppe dar, die einen zusätzlichen Substituenten aufweisen können.

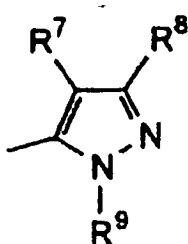
[0063] G, R¹ und R² stellen jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe,

eine Carbamoyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe, eine Aryloxycarbonyl-Gruppe, eine heterocyclische Oxy-carbonyl-Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine Hydroxyl-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, eine heterocyclische Oxy-Gruppe, eine Silyloxy-Gruppe, eine Acyloxy-Gruppe, eine Carbamoyloxy-Gruppe, eine Alkoxycarbonyloxy-Gruppe, eine Aryloxycarbonyloxy-Gruppe, eine Amino-Gruppe (einschließlich einer heterocyclischen Amino-Gruppe und einer Anilino-Gruppe), eine Acylamino-Gruppe, eine Ureido-Gruppe, eine Sulfamoylamino-Gruppe, eine Alkoxycarbonylamino-Gruppe, eine Aryloxycarbonylamino-Gruppe, eine Alkyl- oder Arylsulfonylamino-Gruppe, eine heterocyclische Sulfonylamino-Gruppe, eine Nitro-Gruppe, eine Alkyl- oder Arylthio-Gruppe, eine Alkyl- oder Arylsulfonyl-Gruppe, eine heterocyclische Sulfonyl-Gruppe, eine Alkyl- oder Arylsulfinyl-Gruppe, eine heterocyclische Sulfinyl-Gruppe, eine Sulfamoyl-Gruppe, eine Sulfo-Gruppe oder eine heterocyclische Thio-Gruppe dar, die gegebenenfalls substituiert sein können. R^1 und R^5 oder R^5 und R^6 können aneinander unter Bildung eines 5- oder 6-gliedrigen Rings binden.

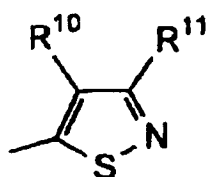
[0064] In der allgemeinen Formel (M-I) stellt A einen Rest einer 5-gliedrigen heterocyclischen Diazo-Komponente $A-NH_2$ dar. Beispiele für das Heteroatom des Heterorings sind N, O und S. Bevorzugt ist der Heteroring ein stickstoffhaltiger 5-gliedriger Heteroring. Der Heteroring kann mit einem aliphatischen Ring, einem aromatischen Ring oder einem beliebigen anderen Heteroring kondensiert sein. Bevorzugte Beispiele für den Heteroring für A sind Pyrazol-, Imidazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Thiadiazol-, Benzothiazol-, Benzoxazol- und Benzisothiazol-Ringe. Diese Heteroringe können weiter substituiert sein. Darunter sind die durch die folgenden allgemeinen Formeln (a) bis (f) dargestellten Pyrazol-, Imidazol-, Isothiazol-, Thiadiazol- und Benzothiazol-Ringe bevorzugt.

Allgemeine Formeln

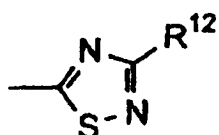
(a)



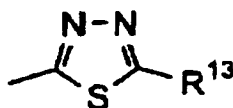
(b)



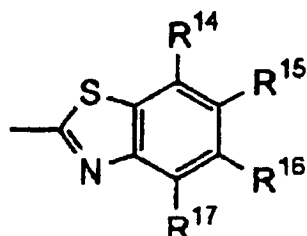
(c)



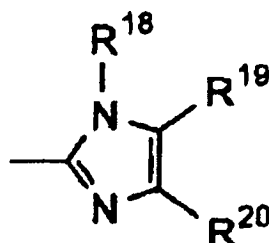
(d)



(e)



(f)



[0065] In den allgemeinen Formeln (a) bis (f) stellen R^7 bis R^{20} die gleichen Substituenten wie die für G, R^1 und R^2 beschriebenen dar. Unter den Formeln (a) bis (f) sind Pyrazol- und Isothiazol-Ringe der Formeln (a) und (b) bevorzugt; und am meisten bevorzugt ist der Pyrazol-Ring der Formel (a).

[0066] In der allgemeinen Formel (M-I) stellen B^1 und B^2 $-CR^1=$ bzw. $-CR^2=$ dar, oder eines daraus stellt ein Stickstoffatom dar und das andere stellt $-CR^1=$ oder $-CR^2=$ dar. Bevorzugt stellen sie $-CR^1=$ und $-CR^2=$ dar.

[0067] R^5 und R^6 stellen jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe, eine Aryloxycarbonyl-Gruppe, eine Carbamoyl-Gruppe, eine Alkyl- oder Arylsulfonyl-Gruppe oder eine Sulfamoyl-Gruppe dar, die einen zusätzlichen Substituenten aufweisen können. Bevorzugt sind R^5 und R^6 jeweils eines aus einem Wasserstoffatom, einer aliphatischen Gruppe, einer aromatischen Gruppe, einer heterocyclischen Gruppe, einer Acyl-Gruppe oder einer Alkyl- oder Arylsulfonyl-Gruppe; besonders bevorzugt eines aus einem Wasserstoffatom, einer aromatischen Gruppe, einer heterocyclischen Gruppe, einer Acyl-Gruppe oder einer Alkyl- oder Arylsulfonyl-Gruppe; am meisten bevorzugt eines aus einem Wasserstoffatom, einer Aryl-Gruppe oder einer heterocyclischen Gruppe. Die Gruppen können weiter substituiert sein. Jedoch sind R^5 und R^6 nicht gleichzeitig Wasserstoffatome.

[0068] G, R^1 und R^2 stellen jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe, eine Carbamoyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe, eine Aryloxycarbonyl-Gruppe, eine heterocyclische Oxycarbonyl-Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine Hydroxyl-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, eine heterocyclische Oxy-Gruppe, eine Silyloxy-Gruppe, eine Acyloxy-Gruppe, eine Carbamoyloxy-Gruppe, eine Alkoxycarbonyloxy-Gruppe, eine Aryloxycarbonyloxy-Gruppe, eine Amino-Gruppe (einschließlich einer Anilino-Gruppe und einer heterocyclischen Amino-Gruppe), eine Acylamino-Gruppe, eine Ureido-Gruppe, eine Sulfamoylamino-Gruppe, eine Alkoxycarbonylamino-Gruppe, eine Aryloxycarbonylamino-Gruppe, eine Alkyl- oder Arylsulfonylamino-Gruppe, eine heterocyclische Sulfonylamino-Gruppe, eine Nitro-Gruppe, eine Alkyl- oder Arylthio-Gruppe, eine heterocyclische Thio-Gruppe, eine Alkyl- oder Arylsulfonyl-Gruppe, eine heterocyclische Sulfonyl-Gruppe, eine Alkyl- oder Arylsulfinyl-Gruppe, eine heterocyclische Sulfinyl-Gruppe, eine Sulfamoyl-Gruppe oder eine Sulfo-Gruppe dar, die gegebenenfalls substituiert sein können.

[0069] Bevorzugt ist G eines aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer aliphatischen Gruppe, einer aromatischen Gruppe, einer Hydroxyl-Gruppe, einer Alkoxy-Gruppe, einer Aryloxy-Gruppe, einer Acyloxy-Gruppe, einer heterocyclischen Oxy-Gruppe, einer Amino-Gruppe (einschließlich einer Anilino-Gruppe und einer heterocyclischen Amino-Gruppe), einer Acylamino-Gruppe, einer Ureido-Gruppe, einer Sulfamoylamino-Gruppe, einer Alkoxycarbonylamino-Gruppe, einer Aryloxycarbonylamino-Gruppe, einer Alkyl- oder Arylthio-Gruppe oder einer heterocyclischen Thio-Gruppe; besonders bevorzugt eines aus einem Wasserstoffatom, einem Halogenatom, einer Alkyl-Gruppe, einer Hydroxyl-Gruppe, einer Alkoxy-Gruppe, einer Aryloxy-Gruppe, einer Acyloxy-Gruppe, einer Amino-Gruppe (einschließlich einer Anilino-Gruppe und einer heterocyclischen Amino-Gruppe) oder einer Acylamino-Gruppe; am meisten bevorzugt eines aus einem Wasserstoffatom, einer Anilino-Gruppe oder einer Acylamino-Gruppe. Die Gruppen können weiter substituiert sein.

[0070] Auch bevorzugt sind R^1 und R^2 jeweils eines aus einem Wasserstoffatom, einer Alkyl-Gruppe, einem Halogenatom, einer Alkoxycarbonyl-Gruppe, einer Carboxyl-Gruppe, einer Carbamoyl-Gruppe, einer Hydroxyl-Gruppe, einer Alkoxy-Gruppe oder einer Cyano-Gruppe. Diese Gruppen können weiter substituiert sein. R^1 und R^5 oder R^5 und R^6 können aneinander binden, um einen 5- oder 6-gliedrigen Ring zu bilden.

[0071] Für den Fall, daß die Gruppen A, R^1 , R^2 , R^5 , R^6 und G weiter substituiert sind, wird auf die oben für G, R^1 und R^2 genannten Substituenten für die Substituenten der substituierten Gruppen verwiesen.

[0072] Für den Fall, daß die Farbstoffe der Erfindung wasserlöslich sind, ist es wünschenswert, daß ein beliebiges aus A, R^1 , R^2 , R^5 , R^6 und G einen zusätzlichen Substituenten einer ionischen hydrophilen Gruppe aufweist. Die ionische hydrophile Gruppe für den Substituenten schließt eine Sulfo-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe, eine Phosphono-Gruppe und eine quaternäre Ammonium-Gruppe ein. Für die ionische hydrophile Gruppe sind eine Carboxyl-Gruppe, eine Phosphono-Gruppe und eine Sulfo-Gruppe bevorzugt; und besonders bevorzugt ist eine Carboxyl-Gruppe oder eine Sulfo-Gruppe. Die Carboxyl-, Phosphono- und Sulfo-Gruppen können in Form von Salzen sein. Beispiele für das Gegenion zur Bildung der Salze sind Ammoniumionen, Alkalimetallionen (z.B. Lithium-, Natrium- und Kaliumionen) und organische Kationen (z.B. Tetramethylammonium-, Tetramethylguanidinium- und Tetramethylphosphoniumionen).

[0073] Die hier oben bezeichneten aliphatischen Gruppen sollen eine Alkyl-Gruppe, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine Alkenyl-Gruppe, eine substituierte Alkenyl-Gruppe, eine Alkynyl-Gruppe, eine substituierte Alkynyl-Gruppe, eine Aralkyl-Gruppe und eine substituierte Aralkyl-Gruppe einschließen. Die aliphatische Gruppe kann verzweigt oder cyclisch sein. Bevorzugt hat die aliphatische Gruppe 1 bis 20 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 1 bis 16 Kohlenstoffatome. Die Aryl-Einheit der Aralkyl-Gruppe und der substituierten Aralkyl-Gruppe ist bevorzugt eine Phenyl- oder Naphthyl-Gruppe, besonders bevorzugt eine Phenyl-Gruppe. Beispiele für die aliphatische Gruppe sind Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Isopropyl-, t-Butyl-, Hydroxyethyl-, Methoxye-

thyl-, Cyanoethyl-, Trifluormethyl-, 3-Sulfopropyl-, 4-Sulfobutyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, 2-Phenylethyl-, Vinyl- und Allyl-Gruppen.

[0074] Die hier bezeichnete aromatische Gruppe soll eine Aryl-Gruppe und eine substituierte Aryl-Gruppe einschließen. Die Aryl-Gruppe ist bevorzugt eine Phenyl- oder Naphthyl-Gruppe, besonders bevorzugt eine Phenyl-Gruppe. Die aromatische Gruppe hat bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatome, ganz besonders bevorzugt 6 bis 16 Kohlenstoffatome. Beispiele für die aromatische Gruppe sind Phenyl-, p-Tolyl-, p-Methoxyphenyl-, o-Chlorphenyl- und m-(3-Sulfopropylamino)phenyl-Gruppen.

[0075] Die heterocyclische Gruppe soll eine substituierte heterocyclische Gruppe und eine unsubstituierte heterocyclische Gruppe einschließen. Der Heteroring kann mit einem aliphatischen Ring, einem aromatischen oder einem anderen Heteroring kondensiert sein. Die heterocyclische Gruppe ist bevorzugt eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe. Beispiele für den Substituenten der substituierten heterocyclischen Gruppe sind eine aliphatische Gruppe, ein Halogenatom, eine Alkyl- und Arylsulfonyl-Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine Acylamino-Gruppe, eine Sulfamoyl-Gruppe, eine Carbamoyl-Gruppe und eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die heterocyclische Gruppe sind 2-Pyridyl-, 2-Thienyl-, 2-Thiazolyl-, 2-Benzothiazolyl-, 2-Benzoxazolyl- und 2-Furyl-Gruppen.

[0076] Die Alkyl- und Arylsulfonyl-Gruppen sollen eine substituierte Alkyl- und Arylsulfonyl-Gruppe und eine unsubstituierte Alkyl- und Arylsulfonyl-Gruppe einschließen. Beispiele für die Alkyl- und Arylsulfonyl-Gruppe sind Methylsulfonyl- und Phenylsulfonyl-Gruppen.

[0077] Die Alkyl- und Arylsulfinyl-Gruppe soll eine substituierte Alkyl- und Arylsulfinyl-Gruppe und eine unsubstituierte Alkyl- und Arylsulfinyl-Gruppe einschließen. Beispiele für die Alkyl- und Arylsulfinyl-Gruppe sind Methylsulfinyl- und Phenylsulfinyl-Gruppen.

[0078] Die Acyl-Gruppe soll eine substituierte Acyl-Gruppe und eine unsubstituierte Acyl-Gruppe einschließen. Die Acyl-Gruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Acyl-Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Acyl-Gruppe sind Acetyl- und Benzoyl-Gruppen.

[0079] Das Halogenatom schließt Fluor-, Chlor- und Bromatome ein.

[0080] Die Amino-Gruppe schließt eine mit einer Alkyl-, Aryl- oder heterocyclischen Gruppe substituierte Amino-Gruppe ein. Die Alkyl-, Aryl- und heterocyclischen Gruppen können weiter substituiert sein. Die Alkylamino-Gruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Gruppen ist eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Alkylamino-Gruppe sind Methylamino- und Diethylamino-Gruppen.

[0081] Die Arylamino-Gruppe soll eine substituierte Arylamino-Gruppe und eine unsubstituierte Arylamino-Gruppe einschließen. Die Arylamino-Gruppe hat bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele für den Substituenten der substituierten Arylamino-Gruppe sind ein Halogenatom und eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Arylamino-Gruppe sind Phenylamino- und 2-Chlorphenylamino-Gruppen.

[0082] Die heterocyclische Amino-Gruppe soll eine substituierte heterocyclische Amino-Gruppe und eine unsubstituierte heterocyclische Amino-Gruppe einschließen. Die heterocyclische Amino-Gruppe hat bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele für den Substituenten der substituierten Gruppe sind eine Alkyl-Gruppe, ein Halogenatom und eine ionische hydrophile Gruppe.

[0083] Die Alkoxy-Gruppe soll eine substituierte Alkoxy-Gruppe und eine unsubstituierte Alkoxy-Gruppe einschließen. Die Alkoxy-Gruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele für den Substituenten der substituierten Alkoxy-Gruppe sind eine Alkoxy-Gruppe, eine Hydroxyl-Gruppe und eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Alkoxy-Gruppe sind Methoxy-, Ethoxy-, Isopropoxy-, Methoxyethoxy-, Hydroxyethoxy- und 3-Carboxypropoxy-Gruppen.

[0084] Die Aryloxy-Gruppe soll eine substituierte Aryloxy-Gruppe und eine unsubstituierte Aryloxy-Gruppe einschließen. Die Aryloxy-Gruppe hat bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele für den Substituenten für die substituierte Aryloxy-Gruppe sind eine Alkoxy-Gruppe und eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Aryloxy-Gruppe sind Phenoxy-, p-Methoxyphenoxy- und o-Methoxyphenoxy-Gruppen.

[0085] Die Silyloxy-Gruppe ist bevorzugt mit einer aliphatischen und/oder aromatischen Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen substituiert. Beispiele für die Silyloxy-Gruppe sind Trimethylsilyloxy- und Diphenylmethylsilyloxy-Gruppen.

[0086] Die heterocyclische Oxy-Gruppe soll eine substituierte heterocyclische Oxy-Gruppe und eine unsubstituierte heterocyclische Oxy-Gruppe einschließen. Die heterocyclische Oxy-Gruppe hat bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele für den Substituenten der substituierten heterocyclischen Oxy-Gruppe sind eine Alkyl-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe und eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die heterocyclische Oxy-Gruppe sind 3-Pyridyloxy- und 3-Thienyloxy-Gruppen.

[0087] Die Alkoxy-carbonyloxy-Gruppe soll eine substituierte Alkoxy-carbonyloxy-Gruppe und eine unsubstituierte Alkoxy-carbonyloxy-Gruppe einschließen. Die Alkoxy-carbonyloxy-Gruppe hat bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele für die Alkoxy-carbonyloxy-Gruppe sind Methoxy-carbonyloxy- und Isopropoxy-carbonyloxy-Gruppen.

[0088] Die Aryloxy-carbonyloxy-Gruppe soll eine substituierte Aryloxy-carbonyloxy-Gruppe und eine unsubstituierte Aryloxy-carbonyloxy-Gruppe einschließen. Die Aryloxy-carbonyloxy-Gruppe hat bevorzugt 7 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für die Aryloxy-carbonyloxy-Gruppe ist eine Phenoxycarbonyloxy-Gruppe.

[0089] Die Acylamino-Gruppe soll eine substituierte Acylamino-Gruppe und eine unsubstituierte Acylamino-Gruppe einschließen. Die Acylamino-Gruppe hat bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Acylamino-Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Acylamino-Gruppe sind Acetyl-amino-, Propionyl-amino-, Benzoyl-amino-, N-Phenylacetyl-amino- und 3,5-Disulfo-benzoyl-amino-Gruppen.

[0090] Die Ureido-Gruppe soll eine substituierte Ureido-Gruppe und eine unsubstituierte Ureido-Gruppe einschließen. Die Ureido-Gruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Beispiele für den Substituenten der substituierten Ureido-Gruppe sind eine Alkyl-Gruppe und eine Aryl-Gruppe. Beispiele für die Ureido-Gruppe sind 3-Methylureido-, 3,3-Dimethylureido- und 3-Phenylureido-Gruppen.

[0091] Die Sulfamoyl-amino-Gruppe sollte eine substituierte Sulfamoyl-amino-Gruppe und eine unsubstituierte Sulfamoyl-amino-Gruppe einschließen. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Sulfamoyl-amino-Gruppe ist eine Alkyl-Gruppe. Ein Beispiel für die Sulfamoyl-amino-Gruppe ist eine N,N-Dipropylsulfamoyl-amino-Gruppe.

[0092] Die Alkoxy-carbonylamino-Gruppe soll eine substituierte Alkoxy-carbonylamino-Gruppe und eine unsubstituierte Alkoxy-carbonylamino-Gruppe einschließen. Die Alkoxy-carbonylamino-Gruppe hat bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Alkoxy-carbonylamino-Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe. Ein Beispiel für die Alkoxy-carbonylamino-Gruppe ist eine Ethoxy-carbonylamino-Gruppe.

[0093] Die Alkyl- und Arylsulfonylamino-Gruppe soll eine substituierte Alkyl- und Arylsulfonylamino-Gruppe und eine unsubstituierte Alkyl- und Arylsulfonylamino-Gruppe einschließen. Die Sulfonylamino-Gruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Alkyl- und Arylsulfonylamino-Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiel für die Sulfonylamino-Gruppe sind Methylsulfonylamino-, N-Phenylmethylsulfonylamino-, Phenylsulfonylamino- und 3-Carboxyphenylsulfonylamino-Gruppen.

[0094] Die Carbamoyl-Gruppe soll eine substituierte Carbamoyl-Gruppe und eine unsubstituierte Carbamoyl-Gruppe einschließen. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Carbamoyl-Gruppe ist eine Alkyl-Gruppe. Beispiele für die Carbamoyl-Gruppe sind Methylcarbamoyl- und Dimethylcarbamoyl-Gruppen.

[0095] Die Sulfamoyl-Gruppe soll eine substituierte Sulfamoyl-Gruppe und eine unsubstituierte Sulfamoyl-Gruppe einschließen. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Sulfamoyl-Gruppe ist eine Alkyl-Gruppe. Beispiele für die Sulfamoyl-Gruppe sind Dimethylsulfamoyl- und Di(2-hydroxyethyl)sulfamoyl-Gruppen.

[0096] Die Alkoxy-carbonyl-Gruppe soll eine substituierte Alkoxy-carbonyl-Gruppe und eine unsubstituierte Alkoxy-carbonyl-Gruppe einschließen. Die Alkoxy-carbonyl-Gruppe hat bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Alkoxy-carbonyl-Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe.

pe. Beispiele für die Alkoxycarbonyl-Gruppe sind Methoxycarbonyl- und Ethoxycarbonyl-Gruppen.

[0097] Die Acyloxy-Gruppe soll eine substituierte Acyloxy-Gruppe und eine unsubstituierte Acyloxy-Gruppe einschließen. Die Acyloxy-Gruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Acyloxy-Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Acyloxy-Gruppe sind Acetoxy- und Benzoyloxy-Gruppen.

[0098] Die Carbamoyloxy-Gruppe soll eine substituierte Carbamoyloxy-Gruppe und eine unsubstituierte Carbamoyloxy-Gruppe einschließen. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Carbamoyloxy-Gruppe ist eine Alkyl-Gruppe. Ein Beispiel für die Carbamoyloxy-Gruppe ist eine N-Methylcarbamoyloxy-Gruppe.

[0099] Die Aryloxycarbonyl-Gruppe soll eine substituierte Aryloxycarbonyl-Gruppe und eine unsubstituierte Aryloxycarbonyl-Gruppe einschließen. Die Aryloxycarbonyl-Gruppe hat bevorzugt 7 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Aryloxycarbonyl-Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe. Ein Beispiel für die Aryloxycarbonyl-Gruppe ist eine Phenoxycarbonyl-Gruppe.

[0100] Die Aryloxycarbonylamino-Gruppe soll eine substituierte Aryloxycarbonylamino-Gruppe und eine unsubstituierte Aryloxycarbonylamino-Gruppe einschließen. Die Aryloxycarbonylamino-Gruppe hat bevorzugt 7 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Aryloxycarbonylamino-Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe. Ein Beispiel für die Aryloxycarbonylamino-Gruppe ist eine Phenoxycarbonylamino-Gruppe.

[0101] Die Alkyl-, Aryl- und heterocyclischen Thio-Gruppen sollen eine substituierte Alkyl-, Aryl- und heterocyclische Thio-Gruppe und eine unsubstituierte Alkyl-, Aryl- und heterocyclische Thio-Gruppe einschließen. Die Alkyl-, Aryl- und heterocyclische Thio-Gruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Alkyl-, Aryl- und heterocyclischen Thio-Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Alkyl-, Aryl- und heterocyclische Thio-Gruppe sind Methylthio-, Phenylthio- und 2-Pyridylthio-Gruppen.

[0102] Die heterocyclische Oxycarbonyl-Gruppe soll eine substituierte heterocyclische Oxycarbonyl-Gruppe und eine unsubstituierte heterocyclische Oxycarbonyl-Gruppe einschließen. Die heterocyclische Oxycarbonyl-Gruppe hat bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe. Ein Beispiel für die heterocyclische Oxycarbonyl-Gruppe ist eine 2-Pyridyloxycarbonyl-Gruppe.

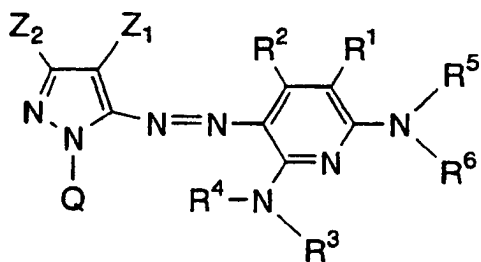
[0103] Die heterocyclische Sulfonylamino-Gruppe soll eine substituierte heterocyclische Sulfonylamino-Gruppe und eine unsubstituierte heterocyclische Sulfonylamino-Gruppe einschließen. Die heterocyclische Sulfonylamino-Gruppe hat bevorzugt 1 bis 12 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten heterocyclischen Sulfonylamino-Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die heterocyclische Sulfonylamino-Gruppe sind 2-Thiophensulfonylamino- und 3-Pyridinsulfonylamino-Gruppen.

[0104] Die heterocyclische Sulfonyl-Gruppe soll eine substituierte heterocyclische Sulfonyl-Gruppe und eine unsubstituierte heterocyclische Sulfonyl-Gruppe einschließen. Die heterocyclische Sulfonyl-Gruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten heterocyclischen Sulfonyl-Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die heterocyclische Sulfonyl-Gruppe sind 2-Thiophensulfonyl- und 3-Pyridinsulfonyl-Gruppen.

[0105] Die heterocyclische Sulfinyl-Gruppe soll eine substituierte heterocyclische Sulfinyl-Gruppe und eine unsubstituierte heterocyclische Sulfinyl-Gruppe einschließen. Die heterocyclische Sulfinyl-Gruppe hat bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Ein Beispiel für den Substituenten der substituierten Gruppe ist eine ionische hydrophile Gruppe. Ein Beispiel für die heterocyclische Sulfinyl-Gruppe ist eine 4-Pyridinsulfinyl-Gruppe.

[0106] Die Farbstoffe der Formel (M-I), die in der Erfindung verwendet werden, sind bevorzugt die durch die folgende allgemeine Formel (M-II) dargestellten:

Allgemeine Formel (M-II)



[0107] In der allgemeinen Formel (M-II) stellt Z_1 eine elektronenziehende Gruppe mit einer Hammet-Substituentenkonstante σ von wenigstens 0,20 dar. Bevorzugt ist Z_1 eine elektronenziehende Gruppe mit einem σ -Wert von wenigstens 0,30, besonders bevorzugt wenigstens 0,45, weiter bevorzugt wenigstens 0,60, aber nicht mehr als 1,0.

[0108] Bevorzugte Beispiele für die elektronenziehende Gruppe für Z_1 sind nachfolgend erwähnt. Darunter ist Z_1 bevorzugt eine aus einer Acyl-Gruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, einer Alkylloxycarbonyl-Gruppe mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, einer Nitro-Gruppe, einer Cyano-Gruppe, einer Alkylsulfonyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einer Arylsulfonyl-Gruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, einer Carbamoyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einer Halogenalkyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; besonders bevorzugt eine aus einer Cyano-Gruppe, einer Alkylsulfonyl-Gruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder einer Arylsulfonyl-Gruppe mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen; am meisten bevorzugt eine Cyano-Gruppe.

[0109] R^1 , R^2 , R^5 und R^6 haben die gleichen Bedeutungen wie diejenigen in Formel (M-I). R^3 und R^4 stellen jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Acyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe, eine Aryloxycarbonyl-Gruppe, eine Carbamoyl-Gruppe, eine Alkyl- oder Arylsulfonyl-Gruppe oder eine Sulfamoyl-Gruppe dar. Darunter sind sie bevorzugt eine aus einem Wasserstoffatom, einer aromatischen Gruppe, einer heterocyclischen Gruppe, einer Acyl-Gruppe oder einer Alkyl- oder Arylsulfonyl-Gruppe; besonders bevorzugt eine aus einem Wasserstoffatom, einer aromatischen Gruppe oder einer heterocyclischen Gruppe. Z_2 stellt ein Wasserstoffatom, eine aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe oder eine heterocyclische Gruppe dar. Q stellt ein Wasserstoffatom, eine aliphatische Gruppe, eine aromatische Gruppe oder eine heterocyclische Gruppe dar. Darunter ist Q bevorzugt eine Gruppe, die Nichtmetallatome umfaßt, die zur Bildung eines 5- bis 8-gliedrigen Rings notwendig sind. Der 5- bis 8-gliedrige Ring kann substituiert sein und kann ein gesättigter Ring sein oder kann eine ungesättigte Bindung aufweisen. Darunter ist er besonders bevorzugt eine aromatische Gruppe oder eine heterocyclische Gruppe. Bevorzugte Nichtmetallatome dafür sind Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- und Kohlenstoffatome. Beispiele für die cyclische Struktur sind Benzol-, Cyclopentan-, Cyclohexan-, Cycloheptan-, Cyclooctan-, Cyclohexen-, Pyridin-, Pyrimidin-, Pyrazin-, Pyridazin-, Triazin-, Imidazol-, Benzimidazol-, Oxazol-, Benzoxazol-, Thiazol-, Benzothiazol-, Oxan-, Sulfuran- und Thian-Ringe.

[0110] Die Substituenten in der allgemeinen Formel (M-II) können weiter substituiert sein. Für den Fall, daß sie weiter substituiert sind, wird auf die Substituenten, die für die Gruppen in Formel (M-I) und die oben für G , R^1 und R^2 genannten Gruppen beschrieben sind, und auch auf ionische hydrophile Gruppen für die zusätzlichen Substituenten dafür verwiesen.

[0111] Die elektronenziehende Gruppe mit einer Hammett-Substituentenkonstante σ von wenigstens 0,60 schließt zum Beispiel eine Cyano-Gruppe, eine Nitro-Gruppe, eine Alkylsulfonyl-Gruppe (z.B. eine Methansulfonyl-Gruppe) und eine Arylsulfonyl-Gruppe (z.B. eine Benzolsulfonyl-Gruppe) ein.

[0112] Beispiele für die elektronenziehende Gruppe mit einer Hammett-Substituentenkonstante σ von wenigstens 0,45 sind zusätzlich zu den oben genannten Gruppen eine Acyl-Gruppe (z.B. eine Acetyl-Gruppe), eine Alkoxycarbonyl-Gruppe (z.B. eine Dodecyloxycarbonyl-Gruppe), eine Aryloxycarbonyl-Gruppe (z.B. m-Chlorphenoxy-carbonyl), eine Alkylsulfinyl-Gruppe (z.B. n-Propylsulfinyl), eine Arylsulfinyl-Gruppe (z.B. Phenylsulfinyl), eine Sulfamoyl-Gruppe (z.B. N-Ethylsulfamoyl, N,N-Dimethylsulfamoyl) und eine Halogenalkyl-Gruppe (z.B. Trifluormethyl).

[0113] Beispiele für die elektronenziehende Gruppe mit einer Hammett-Substituentenkonstante σ von wenigstens 0,30 sind zusätzlich zu den oben genannten Gruppen eine Acyloxy-Gruppe (z.B. Acetoxy), eine Carbamoyl-Gruppe (z.B. N-Ethylcarbamoyl, N,N-Dibutylcarbamoyl), eine Halogenalkoxy-Gruppe (z.B. Trifluorme-

thoxy), eine Halogenaryloxy-Gruppe (z.B. Pentafluorphenyloxy), eine Sulfonyloxy-Gruppe (z.B. Methylsulfonyloxy), eine Halogenalkylthio-Gruppe (z.B. Difluormethylthio), eine Aryl-Gruppe, die mit wenigstens zwei elektronenziehenden Gruppen substituiert ist, die jeweils einen σ -Wert von wenigstens 0,15 haben (z.B. 2,4-Dinitrophenyl, Pentachlorophenyl), und eine heterocyclische Gruppe (z.B. 2-Benzoxazolyl, 2-Benzothiazolyl, 1-Phenyl-2-benzimidazolyl). Beispiele für die elektronenziehende Gruppe mit einem σ -Wert von wenigstens 0,20 sind zusätzlich zu den oben genannten Gruppen ein Halogenatom.

[0114] Speziell bevorzugte Kombinationen der Substituenten für die Azo-Farbstoffe der Formel (M-I) sind nachfolgend genannt. R^5 und R^6 sind bevorzugt eines aus einem Wasserstoffatom, einer Alkyl-Gruppe, einer Aryl-Gruppe, einer heterocyclischen Gruppe, einer Sulfonyl-Gruppe oder einer Acyl-Gruppe; besonders bevorzugt eines aus einem Wasserstoffatom, einer Aryl-Gruppe, einer heterocyclischen Gruppe oder einer Sulfonyl-Gruppe; am meisten bevorzugt eines aus einem Wasserstoffatom, einer Aryl-Gruppe oder einer heterocyclischen Gruppe. Jedoch dürfen R^5 und R^6 nicht gleichzeitig Wasserstoffatome sein.

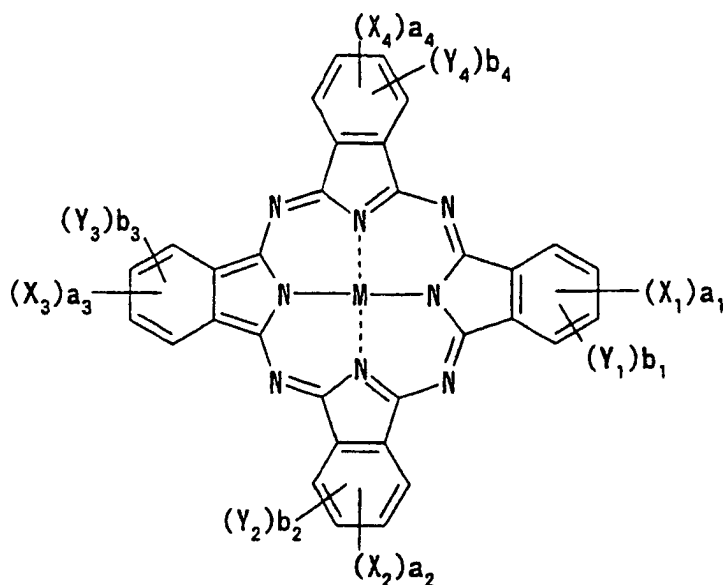
[0115] G ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkyl-Gruppe, eine Hydroxyl-Gruppe, eine Amino-Gruppe oder eine Acylamino-Gruppe, besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Amino-Gruppe oder eine Acylamino-Gruppe, am meisten bevorzugt ein Wasserstoffatom, eine Amino-Gruppe oder eine Acylamino-Gruppe.

[0116] A ist bevorzugt ein Pyrazol-Ring, ein Imidazol-Ring, ein Isothiazol-Ring, ein Thiadiazol-Ring oder ein Benzothiazol-Ring, besonders bevorzugt ein Pyrazol-Ring oder ein Isothiazol-Ring, am meisten bevorzugt ein Pyrazol-Ring.

[0117] Auch bevorzugt sind B^1 und B^2 $-CR^1=$ bzw. $-CR^2=$; und R^1 und R^2 sind bevorzugt eines aus einem Wasserstoffatom, einer Alkyl-Gruppe, einem Halogenatom, einer Cyano-Gruppe, einer Carbamoyl-Gruppe, einer Carboxyl-Gruppe, einer Hydroxyl-Gruppe, einer Alkoxy-Gruppe oder einer Alkoxycarbonyl-Gruppe, mehr bevorzugt eines aus einem Wasserstoffatom, einer Alkyl-Gruppe, einer Carboxyl-Gruppe, einer Cyano-Gruppe oder einer Carbamoyl-Gruppe.

[0118] Bevorzugte Blaugrün-Farbstoffe zur vorliegenden Verwendung sind die durch die folgende allgemeine Formel (C-I) dargestellt:

Allgemeine Formel (C-I)

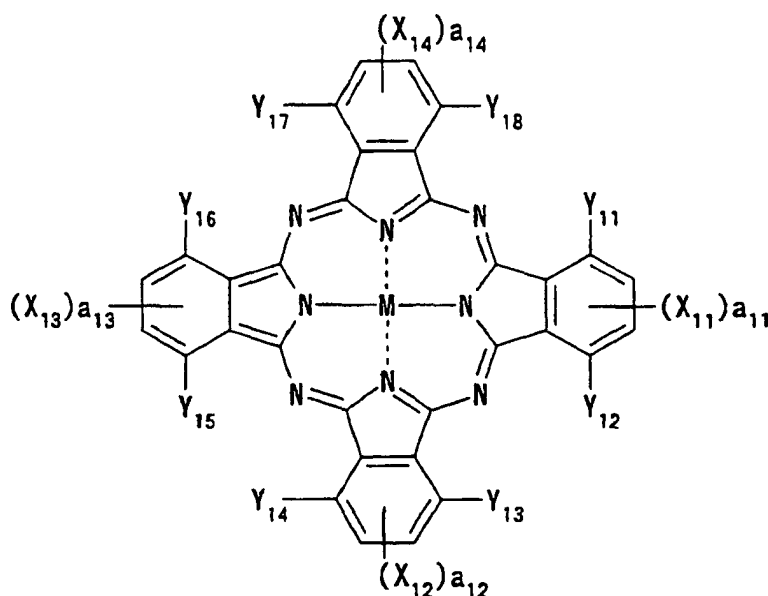


[0119] In der allgemeinen Formel (C-I) stellen X_1 , X_2 , X_3 und X_4 jeweils unabhängig eine elektronenziehende Gruppe mit einem σ -Wert von wenigstens 0,40 dar. Y_1 , Y_2 , Y_3 und Y_4 stellen jeweils unabhängig einen einwertigen Substituenten dar. M stellt ein Wasserstoffatom, ein Metallelement oder sein Oxid, Hydroxyd oder Halogenid dar. a_1 bis a_4 und b_1 bis b_4 geben jeweils die Zahl der Substituenten für X_1 bis X_4 bzw. Y_1 bis Y_4 an. a_1 bis a_4 sind jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 0 bis 4, und b_1 bis b_4 sind jeweils unabhängig eine ganze Zahl von 0 bis 4. Jedoch ist die Gesamtsumme aus a_1 bis a_4 wenigstens 2, bevorzugt wenigstens 3. Am meisten bevorzugt ist $a_1 = a_2 = a_3 = a_4 = 1$. Für den Fall, daß die Farbstoffe in Wasser löslich sind, haben sie bevorzugt

einen ionischen hydrophilen Substituenten in einer beliebigen Stellung von $X_1, X_2, X_3, X_4, Y_1, Y_2, Y_3$ und Y_4 . Der ionische hydrophile Substituent schließt zum Beispiel eine Sulfo-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe, eine Phosphono-Gruppe und eine quaternäre Ammonium-Gruppe ein.

[0120] Unter den Phthalocyanin-Farbstoffen der Formel (C-I) sind die durch die folgende allgemeine Formel (C-II) dargestellten besonders bevorzugt. Die Phthalocyanin-Farbstoffe der Formel (C-II), die in der Erfindung verwendet werden, werden nachfolgend im Detail beschrieben.

Allgemeine Formel (C-II)



[0121] In der allgemeinen Formel (C-II) stellen X_{11} bis X_{14} jeweils unabhängig $-\text{SO}-\text{Z}$, $-\text{SO}_2-\text{Z}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$, eine Sulfo-Gruppe, $-\text{CONR}_1\text{R}_2$ oder $-\text{CO}_2\text{R}_1$ dar. Y_{11} bis Y_{18} stellen jeweils unabhängig einen einwertigen Substituenten dar. M stellt ein Wasserstoffatom, ein Metallatom oder sein Oxid, Hydroxid oder Halogenid dar, a_{11} bis a_{14} geben jeweils die Zahl der Substituenten für X_{11} bis X_{14} respektive an; und sie sind unabhängig eine ganze Zahl von 1 oder 2.

[0122] Z stellt unabhängig eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-Gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl-Gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenyl-Gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl-Gruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe dar. R_1 und R_2 stellen jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-Gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkyl-Gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenyl-Gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl-Gruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe dar.

[0123] In der allgemeinen Formel (C-II) sind a_{11} bis a_{14} unabhängig eine ganze Zahl von 1 oder 2. Besonders bevorzugt ist $4 \leq a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14} \leq 6$; und besonders bevorzugt ist $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$.

[0124] X_{11}, X_{12}, X_{13} und X_{14} können durchgehend gleich sein oder können teilweise gleich sein. Zum Beispiel sind X_{11}, X_{12}, X_{13} und X_{14} alle $-\text{SO}_2-\text{Z}$, worin sich Z jedoch darunter unterscheiden kann. Mit anderen Worten können sie die Substituenten des gleichen Typs sein, aber können sich hinsichtlich der Teilstruktur unterscheiden. Außerdem können sie unterschiedliche Substituenten einschließen. Zum Beispiel können sie unterschiedliche Substituenten aus $-\text{SO}_2-\text{Z}$ und $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ zur gleichen Zeit einschließen.

[0125] Speziell bevorzugte Kombinationen der Substituenten in den Phthalocyanin-Farbstoffen der Formel (C-II) werden nachfolgend genannt.

[0126] Bevorzugt sind X_{11} bis X_{14} jeweils unabhängig $-\text{SO}-\text{Z}$, $-\text{SO}_2-\text{Z}$, $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$ oder $-\text{CONR}_1\text{R}_2$; besonders bevorzugt $-\text{SO}_2-\text{Z}$ oder $-\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2$; am meisten bevorzugt $-\text{SO}_2-\text{Z}$.

[0127] Auch bevorzugt ist Z unabhängig eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-Gruppe, eine substitu-

ierte oder unsubstituierte Aryl-Gruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe; am meisten bevorzugt eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine substituierte Aryl-Gruppe oder eine substituierte heterocyclische Gruppe. Insbesondere ist es zur Erhöhung der Farbstofflöslichkeit und Tintenstabilität wünschenswert, daß der Substituent ein asymmetrisches Kohlenstoffatom hat (und der Farbstoff in der Form des Racemats ist). Zur Erhöhung des Assoziationsgrades des Farbstoffs zur Verbesserung seiner Beständigkeit ist es auch wünschenswert, daß der Substituent eine aus einer Hydroxyl-Gruppe, einer Ether-Gruppe, einer Ester-Gruppe, einer Cyano-Gruppe, einer Amido-Gruppe oder einer Sulfonamid-Gruppe aufweist.

[0128] Bevorzugt sind R_1 und R_2 unabhängig ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-Gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl-Gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe; am meisten bevorzugt ein Wasserstoffatom, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine substituierte Aryl-Gruppe oder eine substituierte heterocyclische Gruppe. Jedoch ist es nicht wünschenswert, daß R_1 und R_2 beide Wasserstoffatome sind. Insbesondere ist es zur Erhöhung der Farbstofflöslichkeit und Tintenstabilität wünschenswert, daß der Substituent ein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist (und der Farbstoff in Form des Racemats vorliegt). Zur Steigerung des Assoziationsgrades des Farbstoffs zur Verbesserung seiner Beständigkeit ist es auch wünschenswert, daß der Substituent eine aus einer Hydroxyl-Gruppe, einer Ether-Gruppe, einer Ester-Gruppe, einer Cyano-Gruppe, einer Amido-Gruppe oder einer Sulfonamido-Gruppe aufweist.

[0129] Bevorzugt sind Y_{11} bis Y_{18} jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Cyano-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe, eine Amido-Gruppe, eine Ureido-Gruppe, eine Sulfonamido-Gruppe, eine Carbamoyl-Gruppe, eine Sulfamoyl-Gruppe, eine Alkoxycarbonyl-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe oder eine Sulfo-Gruppe; besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Cyano-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe oder eine Sulfo-Gruppe; am meisten bevorzugt ein Wasserstoffatom. Auch bevorzugt sind a_{11} bis a_{14} unabhängig 1 oder 2, besonders bevorzugt sind sie alle 1. M ist ein Wasserstoffatom, ein Metallelement oder sein Oxid, Hydroxy oder Halogenid und ist bevorzugt Cu, Ni, Zn oder Al, am meisten bevorzugt Cu.

[0130] Für den Fall, daß die Phthalocyanin-Farbstoffe der Formeln (C-I) oder (C-II) in Wasser löslich sind, haben sie bevorzugt eine ionische hydrophile Gruppe. Die ionische hydrophile Gruppe schließt zum Beispiel eine Sulfo-Gruppe, eine Carboxyl-Gruppe, eine Phosphono-Gruppe und eine quaternäre Ammonium-Gruppe ein. Für die ionische hydrophile Gruppe für die Farbstoffe sind eine Carboxyl-Gruppe, eine Phosphono-Gruppe und eine Sulfo-Gruppe bevorzugt; und besonders bevorzugt sind eine Carboxyl-Gruppe und eine Sulfo-Gruppe. Die Carboxyl-, Phosphono- und Sulfo-Gruppen können in Form von Salzen sein. Beispiele für das Gegenion zur Bildung der Salze sind Ammoniumionen, Alkalimetallionen (z.B. Lithium-, Natrium- und Kaliumionen) und organische Kationen (z.B. Tetramethylammonium-, Tetramethylguanidinium- und Tetramethylphosphonium-Ionen). Für das Gegenion sind speziell bevorzugt Alkalimetallsalze, und besonders bevorzugt sind Lithiumsalze zur Erhöhung der Farbstofflöslichkeit und Steigerung der Tintenstabilität.

[0131] In bezug auf die Anzahl der ionischen hydrophilen Gruppen ist es wünschenswert, daß der Phthalocyanin-Farbstoff wenigstens zwei ionische hydrophile Gruppen in einem Molekül aufweist, besonders bevorzugt wenigstens zwei Sulfo- und/oder Carboxyl-Gruppen.

[0132] In bezug auf die bevorzugten Kombinationen der Substituenten für die Verbindungen der Formel (C-II) ist es wünschenswert, daß wenigstens ein Substituent der Verbindung in den hier oben genannten bevorzugten Bereich fällt; besonders bevorzugt eine größere Anzahl von Substituenten in den bevorzugten Bereich fällt; am meisten bevorzugt alle Substituenten in den bevorzugten Bereich fallen.

[0133] In bezug auf die chemische Struktur der Phthalocyanin-Farbstoffe, die zur Verwendung in der Erfindung bevorzugt sind, ist es wünschenswert, daß wenigstens eine elektronenziehende Gruppe wie eine Sulfinyl-Gruppe, eine Sulfonyl-Gruppe oder eine Sulfamoyl-Gruppe in alle vier Benzol-Ringe des Phthaloxyanin-Gerüsts eingeführt wird, so daß der Gesamtwert von σ_p für all diese Substituenten im Phthalocyanin-Gerüst wenigstens 1,6 sein kann.

[0134] Die Phthalocyanin-Derivate der Formel (C-I) sind allgemein in Form einer Mischung von Analoga davon, worin sich die Stellung und die Anzahl der Substituenten X_n ($n = 1$ bis 4) und Y_m ($m = 1$ bis 4) unvermeidlich unterscheiden, abhängig von ihrem Herstellungsverfahren. In den meisten Fällen soll die allgemeine Formel dafür den statistischen Mittelwert der Mischung aus Analoga der Derivate anzeigen. Wenn die Mischung aus Analoga in die drei nachfolgend genannten Typen gruppiert wird, haben wir, die vorliegenden Erfinder, festgestellt, daß ein spezifischer Typ der Mischung speziell bevorzugt in der Erfindung ist. Spezifisch wird die Mi-

schung aus Phthalocyanin-Farbstoffanaloga der Formeln (C-I) und (C-II) in die folgenden drei Typen gruppiert, abhängig von der Stellung der Substituenten in den Analoga, und jeder Typ wird wie folgt definiert:

- (1) β -substituierter Typ: Phthalocyanin-Farbstoffe mit einem spezifischen Substituenten in der 2- und/oder 3-Stellung, 6- und/oder 7-Stellung, 10- und/oder 11-Stellung und 14- und/oder 15-Stellung.
- (2) α -substituierter Typ: Phthalocyanin-Farbstoffe mit einem spezifischen Substituenten in der 1- und/oder 4-Stellung, 5- und/oder 8-Stellung, 9- und/oder 12-Stellung, und 13- und/oder 16-Stellung.
- (3) α,β -substituierter Typ: Phthalocyanin-Farbstoffe mit einem spezifischen Substituenten in einer der 1- bis 16-Stellungen ohne Regelmäßigkeit.

[0135] Wenn Phthalocyanin-Farbstoffderivate unterschiedlicher Strukturen (speziell hinsichtlich der Stellung der Substitution) hier beschrieben werden, werden sie als einer des oben genannten β -substituierten, α -substituierten oder α,β -substituierten Typs bezeichnet.

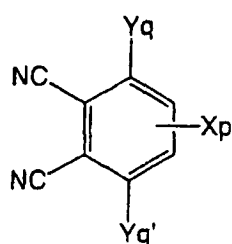
[0136] Die in der Erfindung verwendeten Phthalocyanin-Derivate können zum Beispiel gemäß den Verfahren hergestellt werden, die beschrieben werden oder auf die verwiesen wird in Phthalocyanines – Chemistry and Function, Shirai & Kobayashi (S. 1-62, IPC) und Phthalocyanines – Properties and Applications, C.C. Lenzhoff & A.B.P. Lever (S. 1-54, VCH), oder gemäß diesen Verfahren ähnlichen Verfahren.

[0137] Die in der Erfindung verwendeten Phthalocyanin-Verbindungen der Formel (C-I) können zum Beispiel durch Sulfonierung, Sulfonylchlorierung oder Amidierung unsubstituierter Phthalocyanin-Verbindungen wie in WO 00/17275, 00108103, 00/08101, 98/41853 und JP-A-10-25471 hergestellt werden. In diesem Fall erfolgt die Sulfonierung in einer beliebigen Position des Phthalocyanin-Kerns, und die Anzahl der Stellungen für die Sulfonierung ist schwierig zu steuern. Entsprechend konnten die Stellung und Anzahl der eingeführten Sulfo-Gruppen für den Fall, daß die Sulfo-Gruppe unter den Reaktionsbedingungen des Verfahrens eingeführt wird, nicht identifiziert werden, und das Verfahren ergibt unvermeidlich eine Mischung aus Analoga, die sich in der Stellung und der Anzahl der Substituenten unterscheiden. Deshalb können für den Fall, daß die in der Erfindung verwendeten Verbindungen aus den gemäß dem Verfahren hergestellten Produkten hergestellt werden, die Anzahl und Stellung der in die Verbindung eingeführten heterocyclischen substituierten Sulfamoyl-Gruppen nicht identifiziert werden, und die so hergestellte Verbindung zur Verwendung in der Erfindung soll in Form einer Mischung aus gewissen α,β -substituierten Typen sein, die sich in der Anzahl und Stellung der Substituenten darin unterscheiden.

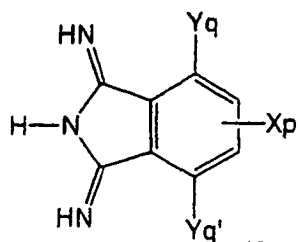
[0138] Wenn zum Beispiel eine große Anzahl von elektronenziehenden Gruppen wie Sulfamoyl-Gruppen in den Phthalocyanin-Kern eingeführt werden, ist das Oxidationspotential des resultierenden Farbstoffs edler und seine Ozonbeständigkeit deshalb erhöht, wie oben erwähnt. Gemäß dem oben genannten Herstellungsverfahren ist jedoch unvermeidbar, daß die Produkte Phthalocyanin-Farbstoffe enthalten, die weniger darin eingeführte elektronenziehende Gruppen aufweisen und deren Oxidationspotential niedriger ist. Entsprechend ist es zur Verbesserung der Ozonbeständigkeit der Farbstoffe wünschenswert, ein Herstellungsverfahren einzusetzen, in dem die Herstellung der Verbindungen mit einem geringeren Oxidationspotential verzögert ist.

[0139] Andererseits können die in der Erfindung verwendeten Phthalocyanin-Verbindungen der Formel (C-II) aus Tetrasulphophthalocyanin-Verbindungen abgeleitet werden, die zum Beispiel durch Reaktion eines Phthalonitril-Derivats (Verbindung P) und/oder eines Diiminoisindolin-Derivats (Verbindung Q) mit einem Metallderivat der nachfolgend genannten Formel (C-III) oder durch Reaktion eines 4-Sulphophthalsäure-Derivats (Verbindung R) mit dem Metallderivat der Formel (C-III) erhalten werden.

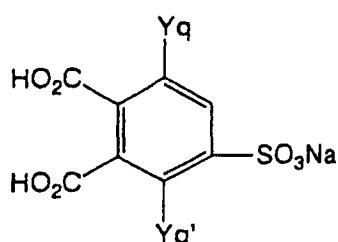
Verbindung P



Verbindung Q



Verbindung R



[0140] In den obigen Formeln entspricht Xp X_{11} , X_{12} , X_{13} oder X_{14} in Formel (C-II); Yq und Yq' entsprechen einem beliebigen aus Y_{11} , Y_{12} , Y_{13} , Y_{14} , Y_{15} , Y_{16} , Y_{17} oder Y_{18} in Formel (C-II).

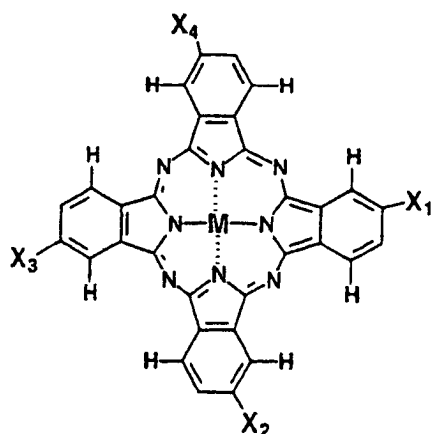
M-(Y)_d

(C-III)

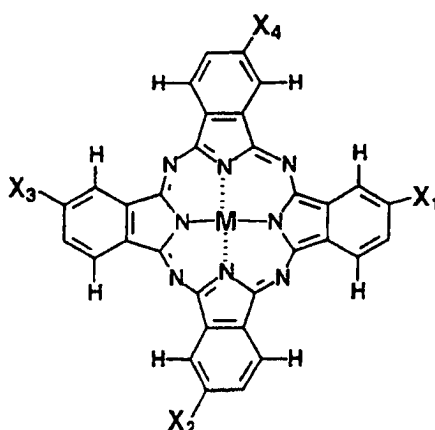
[0141] In der allgemeinen Formel (C-III) ist M das gleiche wie in Formel (C-II); Y stellt einen einwertigen oder zweiwertigen Liganden wie ein Halogenatom, ein Acetatanion, eine Acetylacetonat-Gruppe oder ein Sauerstoffatom dar; und d gibt eine ganze Zahl von 1 bis 4 an.

[0142] Gemäß dem oben genannten Herstellungsverfahren ist es deshalb möglich, eine gewünschte Anzahl von gewünschten Substituenten in die Farbstoffe einzuführen. Insbesondere wenn eine große Anzahl von elektronenziehenden Gruppen in die Farbstoffe eingeführt werden soll, so daß das Oxidationspotential der Farbstoffe edel wie in der Erfindung sein kann, ist das oben genannte Herstellungsverfahren dem Herstellungsverfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (C-I) weit überlegen.

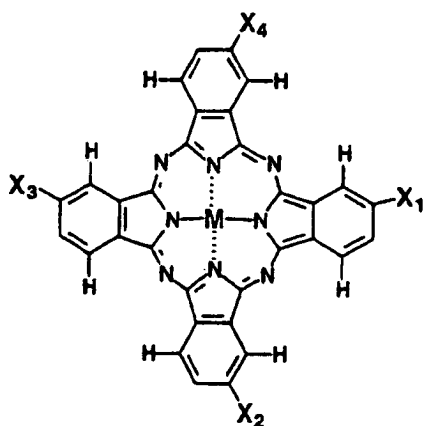
[0143] Die so erhaltenen Phthalocyanin-Verbindungen der Formel (C-II) sind allgemein in Form einer Mischung von Verbindungen der nachfolgend genannten Formeln (a)-1 bis (a)-4, die Isomere hinsichtlich der Substitutionsposition von X_p darin sind, oder das heißt in Form des β-substituierten Typs.



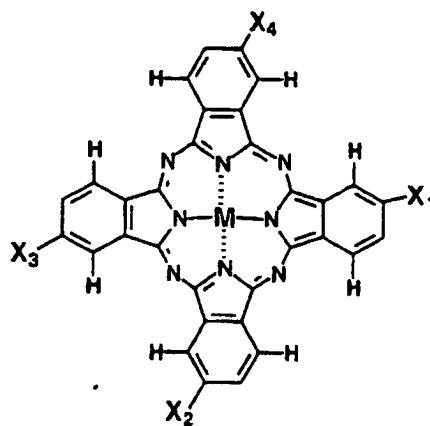
(a)-1



(a)-3



(a)-2



(a)-4

[0144] Wenn die X_p-Gruppen in Ausgangsverbindungen im oben genannten Verfahren alle gleich sind, dann werden Phthalocyanin-Farbstoffe vom β-substituierten Typ erhalten, in denen X₁₁, X₁₂, X₁₃ und X₁₄ alle die gleichen Substituenten sind. Wenn andererseits Ausgangsverbindungen, die sich hinsichtlich X_p unterscheiden, kombiniert und im Verfahren verwendet werden, können Farbstoffe, in denen die Substituenten vom gleichen Typ sind, sich aber teilweise unterscheiden, oder Farbstoffe mit unterschiedlichen Substituenten erhalten werden. Unter den Farbstoffen der Formel (C-II) sind diejenigen mit unterschiedlichen elektronenziehenden Gruppen speziell bevorzugt, da ihre Löslichkeit, Assoziierbarkeit und die Haltbarkeit von Tinte, die den Farbstoff enthält, kontrolliert werden können.

[0145] Wir, die vorliegenden Erfinder, haben festgestellt, daß das Oxidationspotential, das edler als 1,0 V (gegenüber SCE) für die Farbstoffe eines beliebigen Substitutionstyps ist, äußerst wichtig zur Verbesserung der Beständigkeit der Farbstoffe ist, und der Grad der Wirkung konnte aus dem oben genannten Stand der Technik überhaupt nicht vorhergesehen werden. Obwohl der detaillierte Grund nicht eindeutig ist, neigen die Farbstoffe des β -substituierten Typs dazu, den Farbstoffen des α,β -substituierten Typs hinsichtlich Farbton, Lichtechtheit und Beständigkeit gegen Ozongas überlegen zu sein.

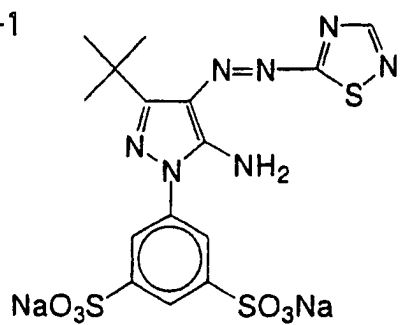
[0146] Die Phthalocyanin-Farbstoffe der Formeln (C-I) und (C-II) können gemäß den oben genannten Patentveröffentlichungen hergestellt werden, oder sie können auch gemäß den Verfahren hergestellt werden, die in den japanischen Patentanmeldungen Nrn. 2001-226275, 2001-96610, 2001-47013 und 2001-193638 beschrieben werden. Jedoch sind die Ausgangsstoffe, die Zwischenstufen und die Herstellungswege für die Farbstoffe nicht auf diese beschränkt.

[0147] Der Purpur-Farbstoff und der Blaugrün-Farbstoff, die in der Erfindung verwendet werden, sind dadurch gekennzeichnet, daß ihr Oxidationspotential edler als 0,8 V ist. Phthalocyanine, die weithin als Blaugrün-Farbstoff verwendet werden, bilden allgemein Assoziate, und deshalb kann es ihre Beständigkeit wettmachen, selbst wenn ihr Oxidationspotential zu einem gewissen Grad gering ist. Da jedoch Purpur-Farbstoffe keine Assoziate bilden, ist es wünschenswert, daß das Oxidationspotential von Purpur-Farbstoffen im Vergleich zu denjenigen von Blaugrün-Farbstoffen zur Sicherstellung einer hohen Beständigkeit der Farbstoffe edler eingestellt wird.

[0148] Bevorzugte Beispiele für die in der Erfindung verwendeten Farbstoffe werden nachfolgend genannt, aber diese sollen die Erfindung im Detail beschreiben und sind nicht zur Beschränkung des Umfangs der Erfindung beabsichtigt. Die Ziffer in Klammern nach jedem Farbstoff ist das Oxidationspotential des Farbstoffs.

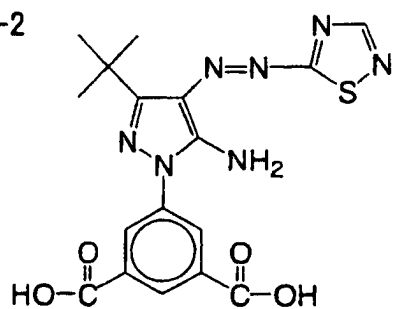
[0149] Zuerst werden spezifische Beispiele [Y-1 bis Y-35] für den in der Erfindung verwendeten Gelb-Farbstoff beschrieben.

Y-1



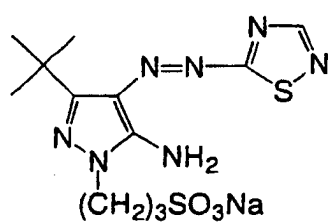
(1,17)

Y-2



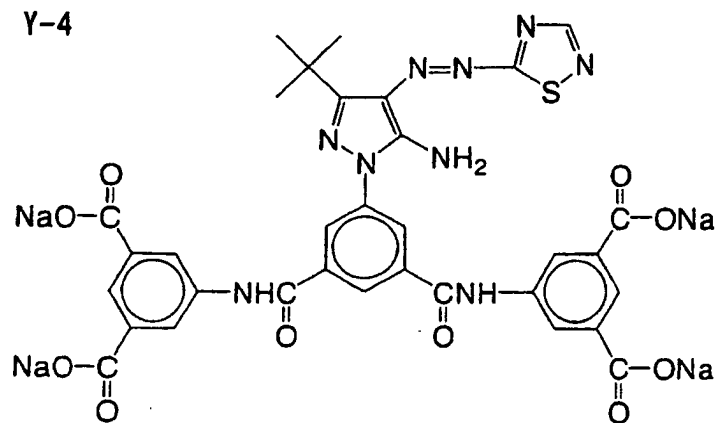
(1,28)

Y-3

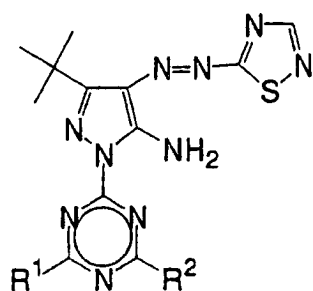


(1,20)

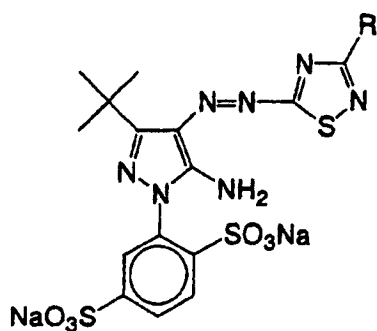
Y-4



(1,27)



Verbindung Nr.	R ¹	R ²	Oxidations- potential (V)
Y-5			1,37
Y-6	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	1,34
Y-7			1,35
Y-8			1,36
Y-9	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ Li		1,35
Y-10			1,39

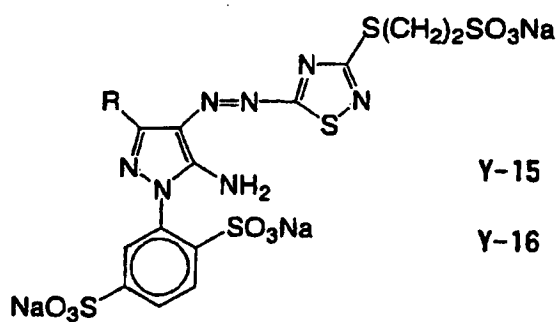


Y-11 $R = -S(CH_2)_2SO_3Na$ (1,20)

Y-12 $R = -Me$ (1,19)

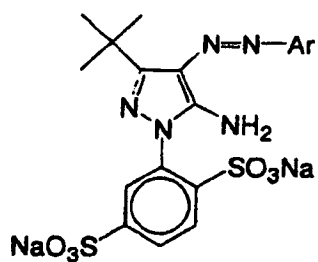
Y-13 $R = -H$ (1,20)

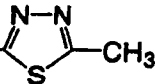
Y-14 $R = -Ph$ (1,18)

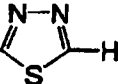


Y-15 $R = -Ph$ (1,16)

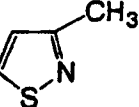
Y-16 $R = -OC_2H_5$ (1,16)

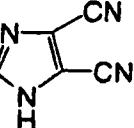


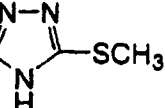
Y-17 $Ar =$  (1,14)

Y-18 $Ar =$  (1,20)

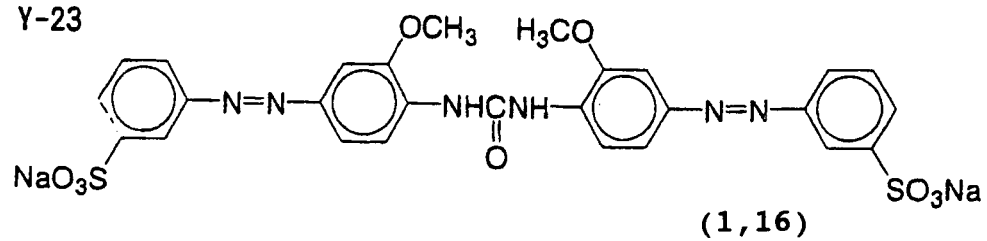
Y-19 $Ar =$  (1,05)

Y-20 $Ar =$  (1,09)

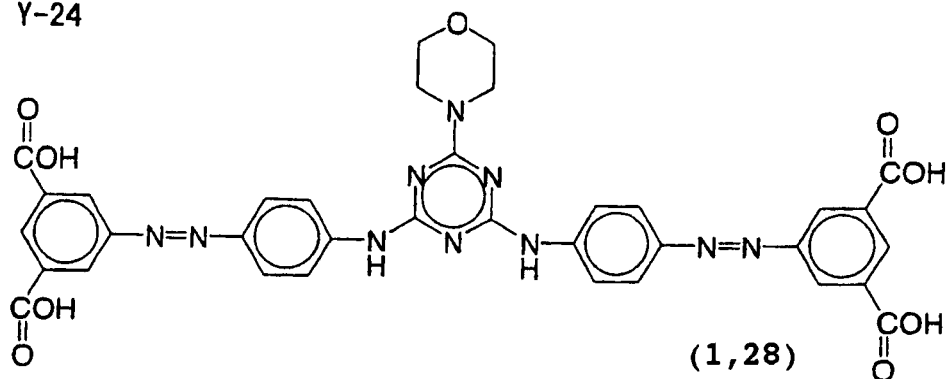
Y-21 $Ar =$  (1,00)

Y-22 $Ar =$  (1,00)

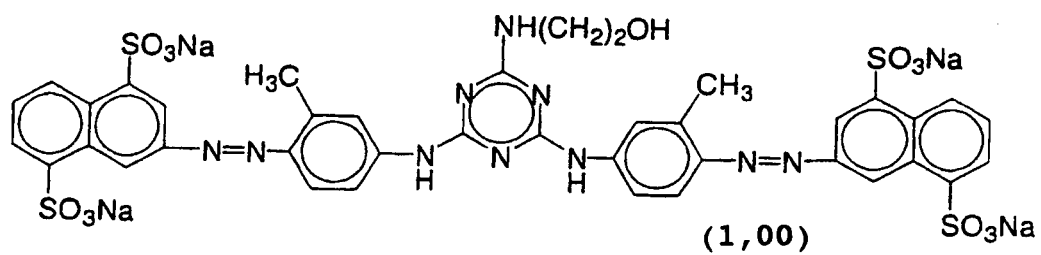
Y-23



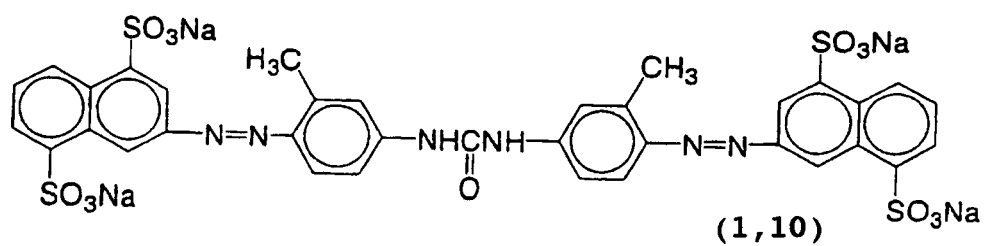
Y-24



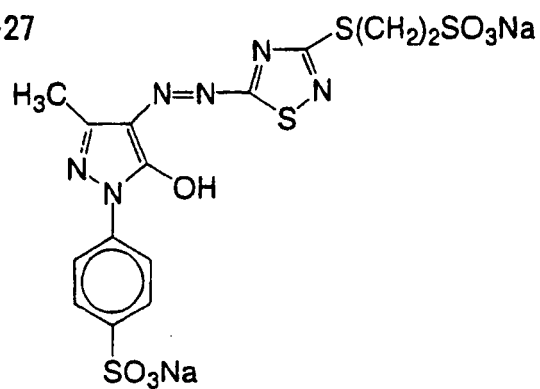
Y-25



Y-26

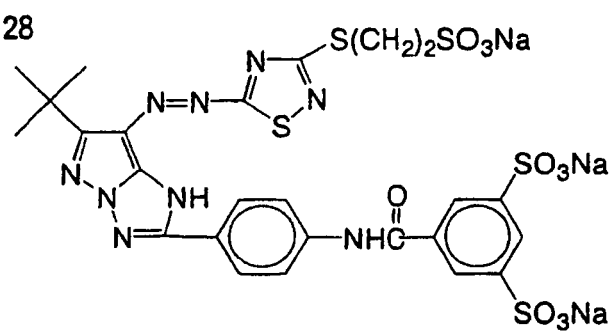


Y-27



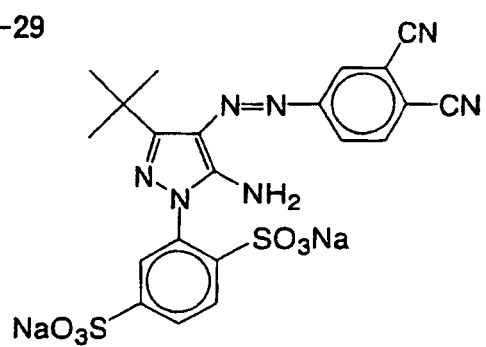
(1,01)

Y-28

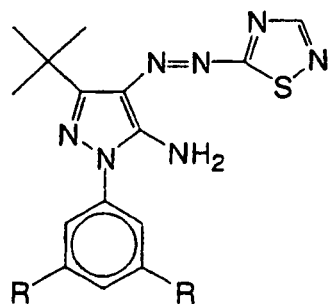


(1,32)

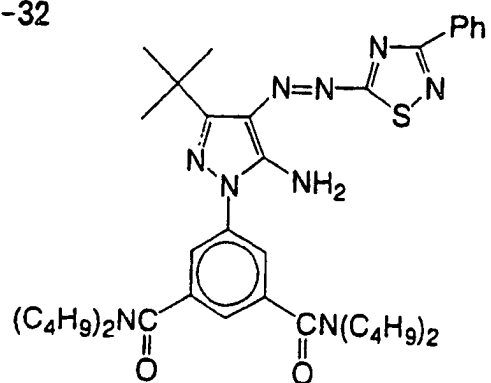
Y-29



(1,01)

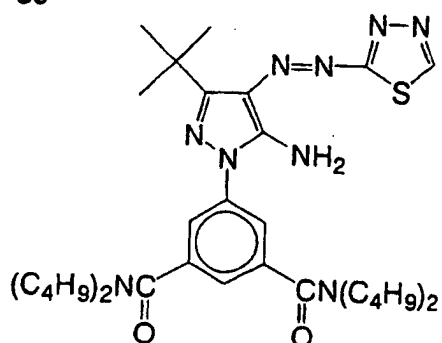
Y-30 R = $-\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (1,20)Y-31 R = $-\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$ (1,21)

Y-32

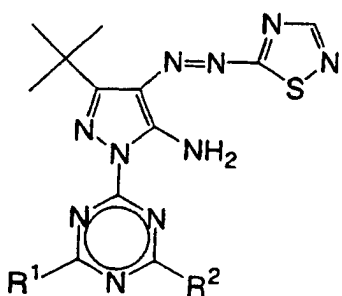


(1,21)

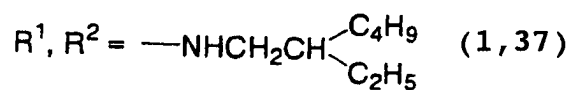
Y-33



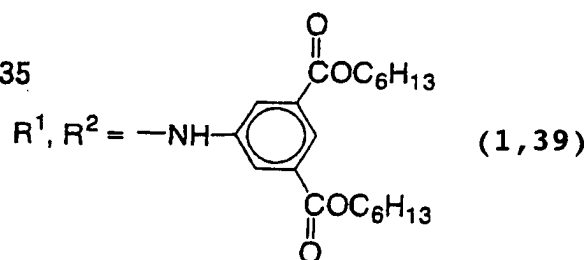
(1,19)



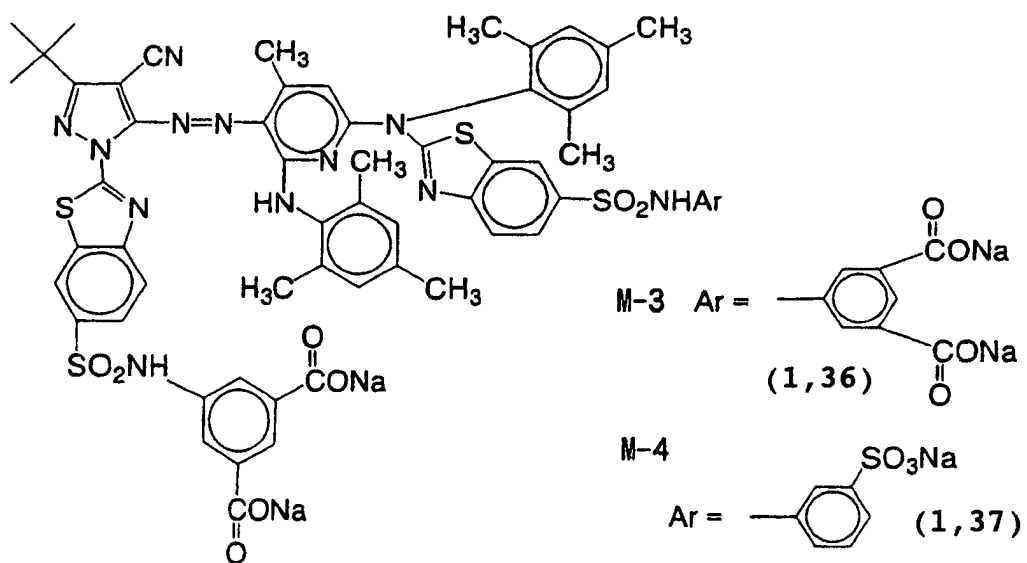
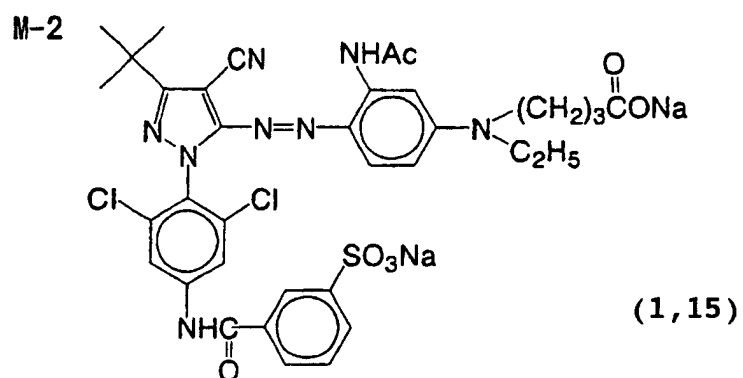
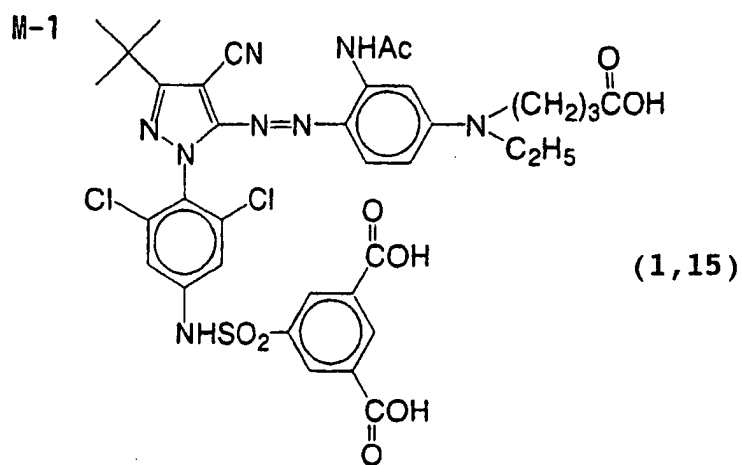
Y-34



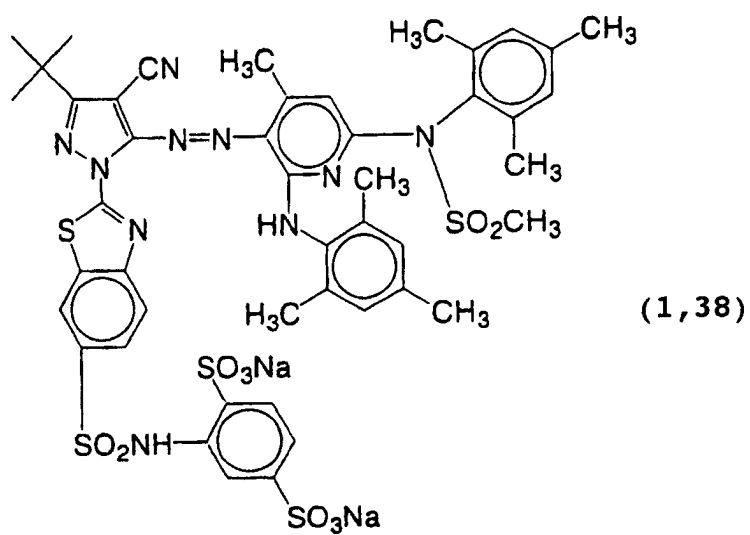
Y-35

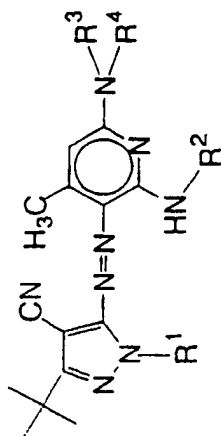


[0150] Als nächstes werden spezifische Beispiele [M-1 bis M-26] für den in der Erfindung verwendeten Purpur-Farbstoff beschrieben.

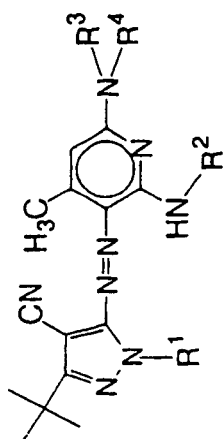


M-9

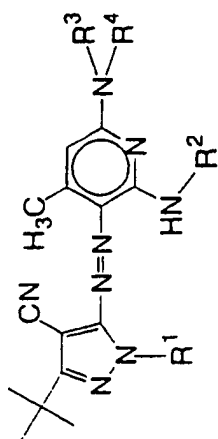




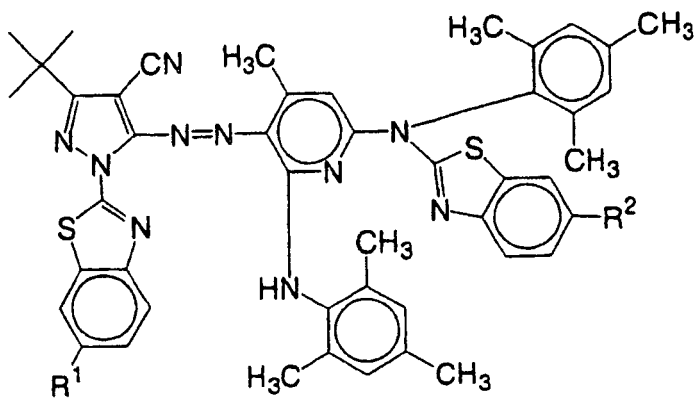
Verbindung Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Oxidations- potential (V)
M-10					1,38
M-11					1,39
M-12					1,40
M-13					1,39



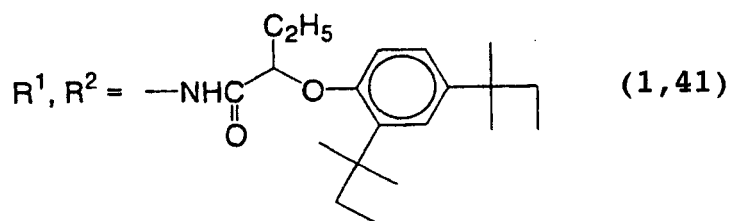
Verbindung Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Oxidations- potential (V)
M-14					1,40
M-15					1,37
M-16					1,36
M-17					1,38



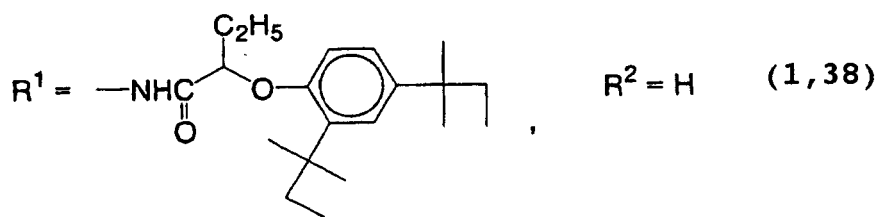
Verbindung Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Oxidations- potential (V)
M-18					1,35
M-19					1,37
M-20			-SO ₂ CH ₃		1,38



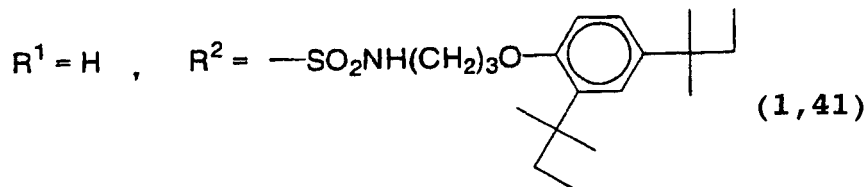
M-21



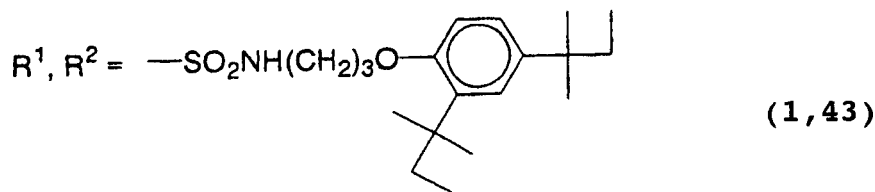
M-22

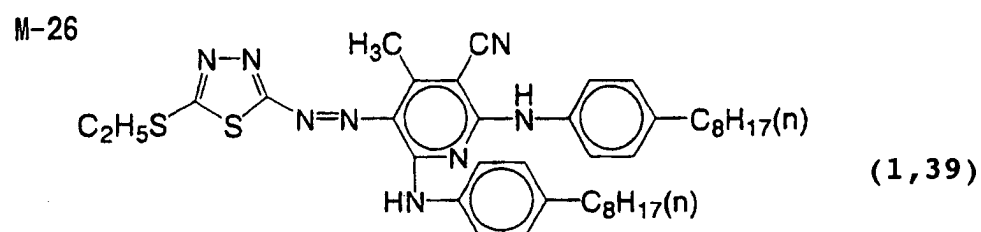
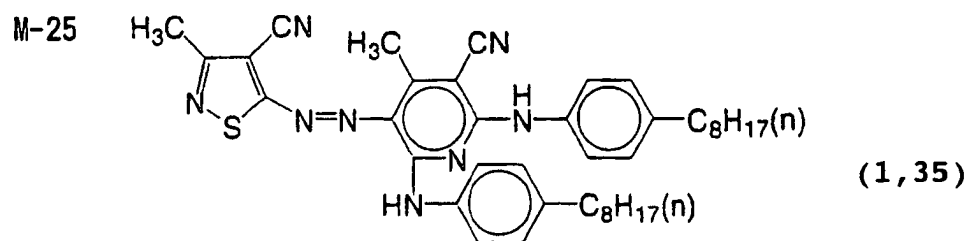


M-23

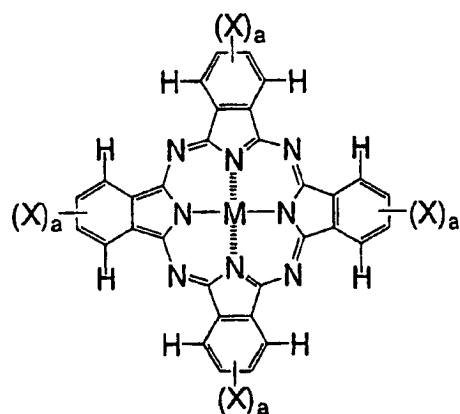


M-24

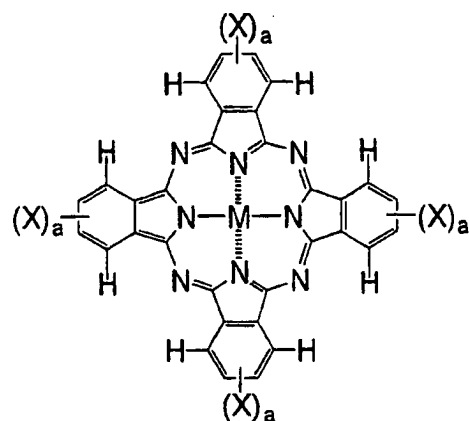




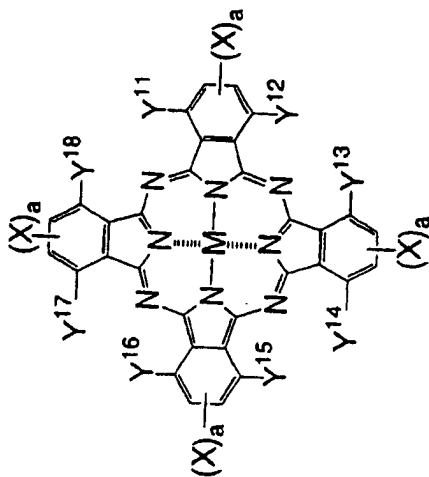
[0151] Ferner werden spezifische Beispiele [C-1 bis C-50] für den in der Erfindung verwendeten Blau-grün-Farbstoff beschrieben.



Verbindung Nr.	M	X	(σ_p)	a	Oxidations- potential (V)
C-1	Cu	 (0,65)		1	1,24
C-2	Cu	 (0,65)		1	1,19
C-3	Cu	 (0,65)		1	1,18
C-4	Cu	 (0,65)		1	1,29
C-5	Cu	 (0,65)		1	1,23
C-6	Cu	 (0,65)		1	1,21
C-7	Cu	 (0,65)		1	1,19
C-8	Cu	 (0,77)		1	1,35

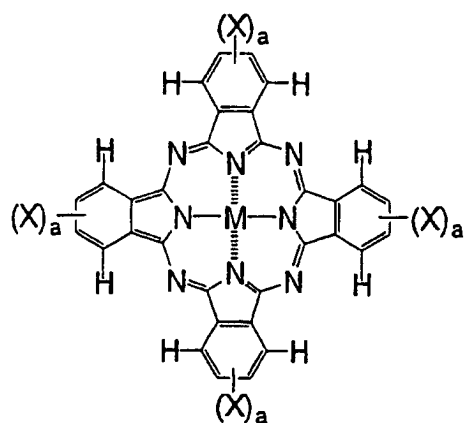


Verbindung Nr.	M	X (σ_p)	a	Oxidations- potential (V)
C-9	Cu	 (—)	1	1,36
C-10	Cu	 (0,77)	2	1,39
C-11	Cu		1	1,29
C-12	Cu		1	1,29
C-13	Cu	 (0,68)	1	1,29
C-14	Cu	 (0,68)	1	1,27

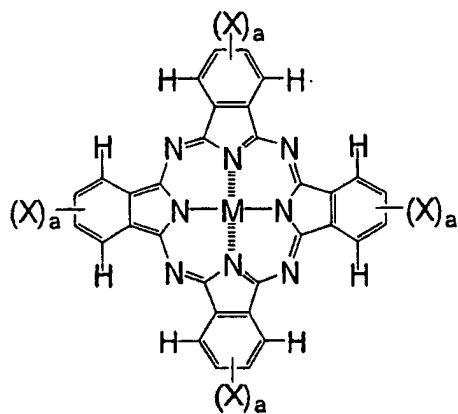


In der Tabelle gibt es keine spezielle Reihenfolge für die Kombinationen von (Y11, Y12), (Y13, Y14), (Y15, Y16) und (Y17, Y18), und die Kombinationen sind voneinander unabhängig.

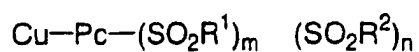
Verbindung Nr.	M	X	[σ _p]	Y ¹¹ , Y ¹²	Y ¹³ , Y ¹⁴	Y ¹⁵ , Y ¹⁶	Y ¹⁷ , Y ¹⁸	a	Oxidations- potential (V)
C-15	Cu			H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1	1, 24
C-16	Cu		(0,65)	H, Cl	H, Cl	H, Cl	H, Cl	1	1, 38

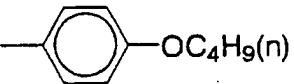
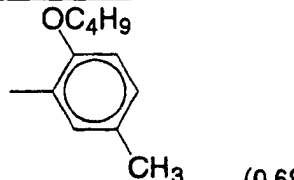
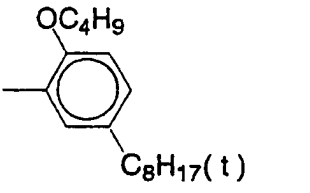
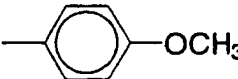
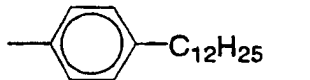
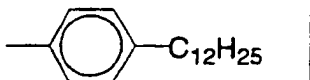


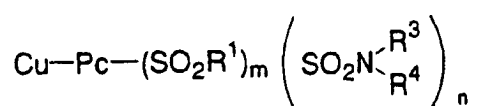
Verbindung Nr.	M	X	$[\sigma_p]$	a	Oxidations- potential (V)
C-17	Cu	 (0,65)	1	1	23
C-18	Cu	 (0,65)	1	1	25
C-19	Cu	 (0,65)	1	1	22
C-20	Cu	 (0,65)	1	1	21
C-21	Cu	 (0,65)	1	1	25
C-22	Cu		1	1	27



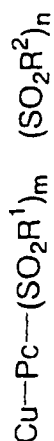
Verbindung Nr.	M	X	$[\sigma_p]$	a	Oxidations- potential (V)
C-23	Cu	 (0,68)		1	1, 28
C-24	Cu			1	1, 29
C-25	Cu	 (0,77)		1	1, 28
C-26	Cu	 (0,77)		1	1, 28
C-27	Cu	 (0,77)		1	1, 31
C-28	Cu	 (0,77)		2	1, 36

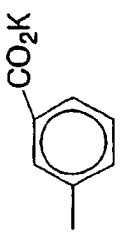
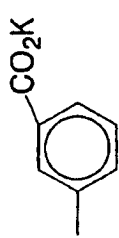
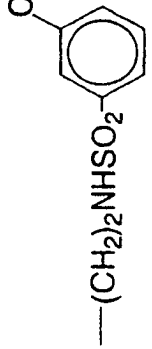


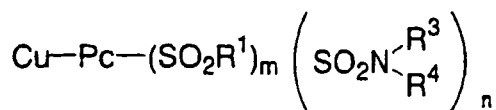
Verbindung Nr.	R ¹ (σ_p)	R ² (σ_p)	m : n	Oxidations- potential (V)
C-29	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{n})$ (0,77)	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	1 : 3	1,28
C-30	$-\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$ (0,77)	 (0,68)	2 : 2	1,29
C-31	$-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{n})$ (0,77)	 (0,68)	1 : 3	1,30
C-32	 (0,68)	 (0,68)	3 : 1	1,32
C-33	 (0,68)	$-\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$ (0,77)	2 : 2	1,30
C-34	 (0,68)	$-\text{C}_4\text{H}_9(\text{n})$	1 : 3	1,30

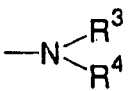


Verbindung Nr.	R ¹ (σ _p)	$\text{—N} \begin{smallmatrix} \text{R}^3 \\ \text{R}^4 \end{smallmatrix}$ (σ _p)	m : n	Oxidations- potential (V)
C-35	$\text{—C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$ (0,77)	$\text{—NHCH}_2\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_9(\text{n}) \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ (0,65)	3 : 1	1,29
C-36	$\text{—C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	$\text{—N}(\text{C}_6\text{H}_{13}(\text{n}))_2$ (0,65)	1 : 3	1,25
C-37	$\text{—C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$	$\text{—NH}(\text{CH}_2)_3\text{O} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C(CH}_3)_3 \end{smallmatrix}$ (0,65)	3 : 1	1,28
C-38	$\begin{smallmatrix} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_8\text{H}_{17}(\text{t}) \end{smallmatrix}$ (0,68)	$\text{—NH}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ (0,65)	1 : 3	1,26
C-39	$\begin{smallmatrix} \text{OC}_4\text{H}_9 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_8\text{H}_{17}(\text{t}) \end{smallmatrix}$	$\text{—NHCH}_2\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{n})$ (0,65)	2 : 2	1,28



Verbindung Nr.	R ¹ (σ _p)	R ² (σ _p)	m : n	Oxidations- potential (V)
C-40	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	-(CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ CH(CH ₃)OH	3 : 1	1,31
C-41	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	-(CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ CH(CH ₃)OH	2 : 2	1,31
C-42	-(CH ₂) ₃ SO ₂ Li	-(CH ₂) ₃ SO ₂ NH(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH	2 : 2	1,30
C-43	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K		1 : 3	1,32
C-44	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K		3,5 : 0,5	1,30
C-45	-(CH ₂) ₂ NHCO(CH ₂) ₂ CO ₂ Na (0,77)	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na (0,77)	2 : 2	1,30
C-46	-(CH ₂) ₂ NHCO(CH ₂) ₂ CO ₂ Na	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	1 : 3	1,30
C-47	 -(CH ₂) ₂ NHSO ₂ (0,77)	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	1 : 3	1,31
C-48	-(CH ₂) ₂ N(CH ₂ CO ₂ Na) ₂	-(CH ₂) ₃ SO ₃ Na	2 : 2	1,32



Verbindung Nr.	R ¹	 (σ _p)	m : n	Oxidations- potential (V)
C-49	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ K (0,65)	3 : 1	1,29
C-50	-(CH ₂) ₃ SO ₃ K	-NH(CH ₂) ₂ SO ₃ K	2 : 2	1,28

[0152] Zusätzlich zu den obigen werden andere Beispiele für die auch in der Erfindung verwendbaren Verbindungen in den japanischen Patentanmeldungen Nrn. 2001-96610, 2001-24352, 2001-470130, 2001-57063, 2001-76689, 2001-193638, 2001-15614, 2001-110457 und 2001-110335 beschrieben, auf die die Erfindung

jedoch nicht beschränkt ist. Die hier oben genannten Verbindungen können leicht gemäß den in den hier bezeichneten Patentveröffentlichungen beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

(Tintenzusammensetzung zur Tintenstrahlaufzeichnung)

[0153] Das in der Erfindung verwendete Tintenstrahl-Aufzeichnungstintenset umfaßt als minimale Bestandteilelemente eine gelbe Tinte, die wenigstens einen Gelb-Farbstoff enthält, eine purpurfarbene Tinte, die wenigstens einen Purpur-Farbstoff enthält, und eine Blaugrün-Tinte, die wenigstens einen Blaugrün-Farbstoff enthält. Für den Farbstoff in jeder Tinte ist jeder der oben genannten verschiedenen Farbstoffe einsetzbar. Allgemein kann die Tinte durch Auflösen und/oder Dispergieren des Farbstoffs in einem oleophilen Medium oder wäßrigen Medium hergestellt werden. Bevorzugt wird dafür ein wäßriges Medium verwendet.

[0154] Nach Wunsch kann ein beliebiges anderes Additiv zum Tintenset hinzugegeben werden, das nicht von der Wirkung der Erfindung ablenkt. Das Additiv kann jedes bekannte sein, das zum Beispiel Trocknungsinhibitor (Feuchthaltemittel), Ausbleichinhibitor, Emulsionsstabilisator, Durchdringungsförderer, UV-Absorber, Konservierungsmittel, Antipilzmittel, pH-Kontrollmittel, Oberflächenspannungskontrollmittel, Entschäumer, Viskositätskontrollmittel, Dispergiermittel, Dispersionsstabilisator, Rostinhibitor, Komplexbildner etc. einschließt. Diese Additive können direkt zu wäßrigen Tinten hinzugegeben werden. Wenn andererseits ölige Farbstoffe in Form ihrer Dispersion verwendet werden, werden die Additive allgemein zu den Farbstoffdispersionen hinzugegeben. Je nach Fall können die Additive jedoch zur Ölphase oder wäßrigen Phase hinzugegeben werden, während die Farbstoffdispersionen hergestellt werden.

[0155] Der Trocknungsinhibitor wird vorzugsweise verwendet um zu verhindern, daß die Tintenstrahl-tinte an der Tintenstrahldüsenöffnung trocknet, die für die Tintenstrahlaufzeichnung verwendet wird, und zur Verhinderung der Verstopfung der Düse.

[0156] Als Trocknungsinhibitor ist ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel mit einem geringeren Dampfdruck als Wasser bevorzugt. Konkrete Beispiele dafür sind Polyalkohole wie typischerweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Polyethylenglykol, Thiodiglykol, Dithiodiglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,2,6-Hexantriol, Acetylenglykol-Derivate, Glycerin, Trimethylolpropan; Polyalkoholniederalkylether wie Ethylenglykolmonomethyl(oder ethyl)ether, Diethylenglykolmonomethyl(oder ethyl)ether, Triethylenglykolmonomethyl(oder butyl)ether; heterocyclische Verbindungen wie 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-pyrrolidon, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidin, N-Ethylmorpholin; schwefelhaltige Verbindungen wie Sulforan, Dimethylsulfoxid, 3-Sulforan; polyfunktionelle Verbindungen wie Diacetonalkohol, Diethanolamin; und Harnstoffderivate. Darunter sind Polyalkohole wie Glycerin und Diethylenglykol besonders bevorzugt. Einer oder mehrere dieser Trocknungsinhibitoren können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Bevorzugt ist der Trocknungsinhibitorgehalt der Tinte 10 bis 50 Gew. %.

[0157] Der Durchdringungsförderer wird bevorzugt zur Förderung des Eindringens der Tintenstrahl-tinte in Papier verwendet. Als Durchdringungsförderer sind hier zum Beispiel verwendbar: Alkohol wie Ethanol, Isopropanol, Butanol, Di(tri)ethylenglykolmonobutylether, 1,2-Hexandiol; Natriumlaurylsulfat, Natriumoleat und nichtionische Tenside. Allgemein ist der Durchdringungsförderer wirksam genug, wenn seine Menge in der Tinte 5 bis 30 Gew. % ist. Jedoch wird seine Menge bevorzugt so kontrolliert, daß die Tinte kein Ausbluten und Durchdrucken verursacht.

[0158] Der UV-Absorber dient der Verbesserung der Bildstabilität. Als UV-Absorber sind hier verwendbar: Benzotriazol-Verbindungen wie in JP-A 58-185677, 61-190537, 2-782, 5-197075, 9-34057; Benzophenon-Verbindungen wie in JP-A 46-2784, 5-194483 und US-PS 3,214,463; Cinnamat-Verbindungen wie in JP-B 48-30492, 56-21141 und JP-A 10-88106; Triazin-Verbindungen wie in JP-A 4-298503, 8-53427, 8-239368, 10-182621 und JP-T 8-501291 (der Begriff "JP-T" wie hier verwendet bedeutet eine veröffentlichte japanische Übersetzung einer PCT-Patentanmeldung); Verbindungen wie in Research Disclosure Nr. 24239; und andere Verbindungen, die UV-Strahlen unter Emission von Fluoreszenz absorbieren können, d.h. Fluoreszenzaufheller wie typischerweise Stilben-Verbindungen und Benzoxazol-Verbindungen.

[0159] Der Ausbleichinhibitor dient der Verbesserung der Bildstabilität. Dafür sind hier verschiedene organische Ausbleichinhibitoren oder solche vom Metallkomplex-Typ verwendbar. Die organischen Ausbleichinhibitoren schließen Hydrochinone, Alkoxyphenole, Dialkoxyphenole, Phenole, Aniline, Amine, Indane, Chromane, Alkoxyaniline und heterocyclische Verbindungen ein; und die Metallkomplexe schließen Nickelkomplexe und Zinkkomplexe ein. Insbesondere sind hier die Verbindungen verwendbar, die in den Patentveröffentlichungen beschrieben werden, die in Research Disclosure Nr. 17643, Ziffern VII-I bis J, Nr. 15162, Nr. 18716, Seite 650,

linke Spalte, Nr. 36544, Seite 527, Nr. 307105, Seite 872 und Nr. 15162 angegeben werden, sowie die Verbindungen, die in den Bereich der allgemeinen Formel zur Angabe der typischen Verbindungen und Beispiele für die Verbindungen fallen, die auf Seiten 127-137 aus JP-A 62-215272 beschrieben werden.

[0160] Das Antipilzmittel schließt Natriumdehydroacetat, Natriumbenzoat, Natriumpyridinthion-1-oxid, Ethyl-p-hydroxybenzoat, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und seine Salze ein. Bevorzugt ist seine Menge in der Tinte 0,02 bis 1,00 Gew. %.

[0161] Als pH-Kontrollmittel sind neutralisierende Mittel (organische Basen, anorganische Alkalien) verwendbar. Das pH-Kontrollmittel dient der Verbesserung der Haltbarkeit der Tintenstrahl-tinte, und es wird zur Tintenstrahl-tinte hinzugegeben, so daß die Tinte einen pH von bevorzugt 6 bis 10 hat, besonders bevorzugt von 7 bis 10.

[0162] Als Oberflächenspannungskontrollmittel sind nichtionische, kationische oder anionische Tenside verwendbar. Bevorzugt ist die Oberflächenspannung der in der Erfindung verwendeten Tintenstrahl-tinte 25 bis 70 mPa·s, besonders bevorzugt 25 bis 60 mN/m. Ebenfalls bevorzugt ist die Viskosität der in der Erfindung verwendeten Tintenstrahl-tinte höchstens 30 mPa·s. Besonders bevorzugt wird sie kontrolliert, so daß sie höchstens 20 mPa·s beträgt. Bevorzugte Beispiele für die Tenside sind anionische Tenside wie Salze von Fettsäuren, Salze von Alkylsulfaten, Salze von Alkylbenzolsulfonaten, Salze von Alkyl-naphthalinsulfonaten, Salze von Dialkylsulfosuccinaten, Salze von Alkylphosphaten, Naphthalinsulfonsäure-Formalin-Kondensate, Salze von Polyoxyethylenalkylsulfaten; und nichtionische Tenside wie Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylarylether, Polyoxyethylenfettsäureester, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylenalkylamine, Glycerinfettsäureester, Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere. Auch bevorzugt sind SURFYNOLE (Air Products & Chemicals), Polyoxyethylenoxid-Tenside vom Acetylen-Typ. Noch mehr bevorzugt sind ampholytische Tenside vom Aminoxid-Typ wie N,N-Dimethyl-N-alkylaminooxide. Auch verwendbar sind die in JP-A-59-157636, S. 37-38 und in Research Disclosure Nr. 308119 (1989) beschriebenen Tenside.

[0163] Als Entschäumer wird hier gegebenenfalls eine beliebige aus fluorhaltigen Verbindungen, Silicon-Verbindungen und Komplexbildnern wie typischerweise EDTA verwendet.

[0164] Für den Fall, daß der in der Erfindung verwendete Farbstoff in Öl löslich ist, kann er in einem wäßrigen Medium dispergiert werden, bevorzugt wie folgt: Farbmittelteilchen, die den Farbstoff und ein öllösliches Polymer enthalten, werden in einem wäßrigen Medium dispergiert, wie zum Beispiel in JP-A 11-286637, 2001-240763, 2001-262039, 2001-247788; oder der erfindungsgemäße Farbstoff wird in einem organischen Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt gelöst und dann in einem wäßrigen Medium dispergiert, wie zum Beispiel in JP-A 2001-262018, 2001-240763, 2001-335734 oder in der japanischen Patentanmeldung Nr. 2000-203857. In bezug auf das konkrete Verfahren und das öllösliche Polymer, das organische Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt, das Additiv und ihre im Verfahren zur Dispergierung des erfindungsgemäßen Farbstoffs in einem wäßrigen Medium zu verwendenden Mengen wird auf diejenigen verwiesen, die in den oben genannten Patentveröffentlichungen beschrieben werden. Nach Wunsch kann der Farbstoff direkt in festen Teilchen dispergiert werden. In dieser Stufe kann ein Dispergiermittel oder Tensid verwendet werden. Die Dispergiervorrichtung kann eine beliebige aus einfachen Rührern, Flügelrad-gestützten Rührern, Leitungsrührern, Mühlen (z.B. Kolloidmühlen, Kugelmühlen, Sandmühlen, Reibmühlen, Walzenmühlen, Rührmühlen), Ultraschallrührern und Hochdruckemulgierdispergern (Hochdruckhomogenisatoren wie der handelsübliche Gaulin-Homogenisator, Microfluidizer, DeBEE2000) sein. Das Verfahren zur Herstellung der Tintenstrahl-Aufzeichnungstinte wird im Detail auch in JP-A 5-148436, 5-295312, 7-97541, 7-82515, 7-118584, 11-286637 und in der japanischen Patentanmeldung Nr. 2000-87539 beschrieben, zusätzlich zu den oben genannten Patentveröffentlichungen, und die Beschreibungen darin können auf die Herstellung der Tintenstrahl-Aufzeichnungstinte in der Erfindung angewendet werden.

[0165] Das wäßrige Medium umfaßt Wasser als wesentlichen Bestandteil, und es kann eine Mischung sein, die ein wassermischbares organisches Lösungsmittel enthält. Beispiele für das wassermischbare organische Lösungsmittel sind Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sek-Butanol, t-Butanol, Pentanol, Hexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol), Polyalkohole (z.B. Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Butylenglykol, Hexandiol, Pentandiol, Glycerin, Hexantriol, Thiodiglykol), Glykol-Derivate (z.B. Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykoldiacetat, Ethylenglykolmonomethyletheracetat, Triethylenglykolmonomethylether, Triethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonophenylether), Amine (z.B.

Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, Morpholin, N-Ethylmorpholin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Polyethylenimin, Tetramethylpropylen-diamin) und andere polare Lösungsmittel (z.B. Formamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Sulforan, 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-2-pyrrolidon, 2-Oxazolidon, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, Acetonitril, Aceton). Zwei oder mehr der oben genannten wassermischbaren organischen Lösungsmittel können in Kombination verwendet werden.

[0166] Bevorzugt ist der Farbstoffgehalt der Tinte für das in der Erfindung verwendete Tintenset 0,1 bis 20 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile der Tinte. In jeder Tinte aus Gelb, Purpur und Blaugrün können zwei oder mehr unterschiedliche Typen von Farbstoffen kombiniert werden, soweit das Oxidationspotential der Kombination edler als 0,8 V ist. Für den Fall, daß zwei oder mehr unterschiedliche Typen von Farbstoffen kombiniert werden, ist es wünschenswert, daß die Menge aller Farbstoffe in Kombination in den oben definierten Bereich fällt.

[0167] In der neueren Bildgebungstechnologie werden zwei oder mehr Tinten, die unterschiedliche Farbstoffkonzentrationen haben, für jede der gelben, purpurfarbenen und blaugrünen Tinten kombiniert, um hochqualitative Bilder zu erhalten. In der Erfindung ist es wünschenswert, daß alle Farbstoffe in solchen dicken und dünnen Tinten ein edleres Oxidationspotential als 0,8 V haben.

[0168] Für den Fall, daß zwei oder mehr unterschiedliche Typen von Tinten für die gleiche Farbe in der Erfindung verwendet werden, ist es wünschenswert, daß die Tintenkonzentration einer Tinte das 0,05- bis 0,5-fache derjenigen der anderen Tinte ist.

[0169] Das Tintenset in der Erfindung dient der Bildung von Vielfarbenbildern. Zur weiteren Tönung der Bilder kann schwarze Tinte zusätzlich im Tintenset verwendet werden. Das verwendbare schwarze Farbmittel schließt darin Disazo-Farbstoffe, Trisazo-Farbstoffe, Tetrazo-Farbstoffe und eine Rußdispersion ein.

<Tintenstrahlaufzeichnungsblatt>

[0170] Das in der Erfindung verwendete Tintenstrahlaufzeichnungsblatt hat wenigstens eine Farbmittel-aufnehmende Schicht auf einem Träger, und die Farbmittel-aufnehmende Schicht enthält wenigstens ein anorganisches Beizmittel.

[0171] Das anorganische Beizmittel schließt mehrwertige wasserlösliche Metallsalz- und hydrophobe Metallsalzverbindungen ein.

[0172] Beispiele für das anorganische Beizmittel sind Salze und Komplexe mit einem Metall, das aus Magnesium, Aluminium, Calcium, Scandium, Titan, Vanadium, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Gallium, Germanium, Strontium, Yttrium, Zirkonium, Molybdän, Indium, Barium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Erbium, Ytterbium, Hafnium, Wolfram und Bismut ausgewählt ist.

[0173] Konkret sind sie zum Beispiel Calciumacetat, Calciumchlorid, Calciumformiat, Calciumsulfat, Bariumacetat, Bariumsulfat, Bariumphosphat, Manganchlorid, Manganacetat, Manganformiatdihydrat, Manganammoniumsulfathexahydrat, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-ammoniumchloriddihydrat, Kupfersulfat, Cobaltchlorid, Cobaltthiocyanat, Cobaltsulfat, Nickelsulfathexahydrat, Nickelchloridhexahydrat, Nickelacetattetrahydrat, Nickelammoniumsulfathexahydrat, Nickelamidosulfattetrahydrat, Aluminiumsulfat, Aluminiumalaun, Aluminiumchlorohydrat, Aluminiumsulfid, Aluminiumthiosulfat, Aluminiumsequichlorohydrat, Aluminiumnitrat-9-hydrat, Aluminiumchloridhexahydrat, basisches Aluminiumlactat, Eisen(II)-bromid, Eisen(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid, Eisen(III)-sulfat, Eisen(II)-sulfat, Zinkphenolsulfonat, Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinknitrathexahydrat, Zinksulfat, Titantetrachlorid, Tetraisopropyltitanat, Titanacetylacetonat, Titanlactat, Zirkoniumacetylacetonat, Zirkonylacetat, Zirkonylsulfat, Ammoniumzirkoniumcarbonat, Zirkonyllactat, Zirkonylsuccinat, Zirkonyloxalat, Zirkonylstearat, Zirkonyloctylat, Zirkonylnitrat, Ammoniumzirkoniumacetat, Kaliumzirkoniumcarbonat, Natriumzirkoniumlactat, basisches Zirkoniumglycinat, basisches Aluminiumsulfat, basisches Aluminiumnitrat, basisches Aluminiumsulfamat, basisches Aluminiumformiat, basisches Aluminiumacetat, basisches Aluminiumglycinat, Zirkoniumoxychlorid, Zirkoniumhydroxychlorid, Chromacetat, Chromsulfat, Magnesiumsulfat, Magnesiumchloridhexahydrat, Magnesiumcitrat-9-hydrat, Natriumphosphowolframat, Natriumwolframacitrat, 12-Wolframophosphorsäure-n-hydrat, 12-Wolframokieselsäure-26-hydrat, Molybdänchlorid, 12-Molybdophosphorsäure-n-hydrat, Galliumnitrat, Germaniumnitrat, Strontiumnitrat, Yttriumacetat, Yttriumchlorid, Yttriumnitrat, Indiumnitrat, Lanthannitrat, Lanthanchlorid, Lanthanacetat, Lanthanbenzoat, Cerchlorid, Cersulfat, Ceroctylat, Praseodymiumnitrat, Neodymiumnitrat, Samariumnitrat, Europiumnitrat, Gadoliniumnitrat, Dysprosiumnitrat, Erbiumnitrat, Ytterbiumnitrat, Hafniumchlorid, Bismutnitrat, etc.

[0174] Als in der Erfindung verwendetes anorganisches Beizmittel sind aluminiumhaltige Verbindungen, titanhaltige Verbindungen, zirkoniumhaltige Verbindungen und Metallverbindungen (Salze oder Komplexe) der Gruppe IIIB des Periodensystems bevorzugt.

[0175] Speziell bevorzugt sind aluminiumhaltige Verbindungen und zirkoniumhaltige Verbindungen.

[0176] Besonders bevorzugt sind wasserlösliche Aluminium-Verbindungen (z.B. Aluminiumsulfat, Aluminiumalaun, Aluminiumchlorohydrat, Aluminiumsulfid, Aluminiumthiosulfat, Aluminiumsequichlorohydrat, Aluminiumnitrat-9-hydrat, Aluminiumchloridhexahydrat) und wasserlösliche Zirkonium-Verbindungen (z.B. Zirkonylacetat, Zirkonylsulfat, Zirkoniumammoniumcarbonat, Zirkonylnitrat, Zirkoniumoxychlorid, Zirkoniumhydroxychlorid). Noch mehr bevorzugt ist Aluminiumchlorohydrat.

[0177] Eines oder mehrere dieser anorganischen Beizmittel können entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden. Bei Verwendung in Kombination ist es bevorzugt, wenigstens eine aluminiumhaltige Verbindung oder eine zirkoniumhaltige Verbindung einzuschließen. Es ist besonders bevorzugt, eine aluminiumhaltige Verbindung und eine zirkoniumhaltige Verbindung in Kombination zu verwenden.

[0178] Die Menge des Beizmittels in der Tintenaufnahmeschicht in der Erfindung ist bevorzugt 0,01 g bis 5 g/m², besonders bevorzugt 0,1 bis 3 g/m².

[0179] Bevorzugt enthält das in der Erfindung verwendete Tintenstrahlauzeichnungsblatt ein wasserlösliches Harz.

(Wasserlösliches Harz)

[0180] Das wasserlösliche Harz schließt zum Beispiel Polyvinylalkoholharze ein, in denen die Hydroxyl-Gruppen hydrophile Struktureinheiten sind [z.B. Polyvinylalkohol (PVA), Acetoacetyl-modifizierter Polyvinylalkohol, kationisch modifizierter Polyvinylalkohol, anionisch modifizierter Polyvinylalkohol, Silanol-modifizierter Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat], Celluloseharze [Methylcellulose (MC), Ethylcellulose (EC), Hydroxyethylcellulose (HEC), Carboxymethylcellulose (CMC), Hydroxypropylcellulose (HPC), Hydroxyethylmethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose], Chitine, Chitosane, Stärken, Harze mit Ether-Bindungen [Polyethylenoxid (PEO), Polypropylenoxid (PPO), Polyethylenglykol (PEG), Polyvinylether (PVE)] und Harze mit Carbamoyl-Gruppen [Polyacrylamid (PAAM), Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyacrylsäurehydrazid].

[0181] Es schließt ferner Polyacrylsäuresalze, in denen die Carboxyl-Gruppe eine dissoziierbare Gruppe ist, Maleinsäureharze, Alginsäuresalze und Gelatine ein.

[0182] Darunter sind Polyvinylalkoholharze besonders bevorzugt. Beispiele für den hier verwendbaren Polyvinylalkohol werden in JP-B-4-52786, 5-67432, 7-29479; in JP-PS Nr. 2,537,827; in JP-B 7-57553; in den japanischen Patent-Nrn. 2,502,998, 3,053,231; in JP-A 63-176173; in den japanischen Patenten Nrn. 2,604,367; JP-A 7-276787, 9-207425, 11-58941, 2000-135858, 2001-205924, 2001-287444, 62-278080, 9-39373; im japanischen Patent Nr. 2,750,433; und in JP-A-2000-158801, 2001-213045, 2001-328345, 8-324105, 11-348417, 58-181687, 10-259213, 2001-72711, 2002-103805, 2000-63427, 2002-308928, 2001-205919 und 2002-264489 beschrieben.

[0183] Beispiele für andere wasserlösliche Harze als Polyvinylalkoholharze, die hier auch verwendbar sind, sind die Verbindungen, die in JP-A-2001-205919, 2002-264489 und in den Absätzen [0011] bis [0014] von JP-A 11-165461 beschrieben werden.

[0184] Eines oder mehrere dieser wasserlöslichen Harze können hier entweder einzeln oder als Kombination verwendet werden.

[0185] Der Gehalt des wasserlöslichen Harzes in der Farbmittel-aufnehmenden Schicht in der Erfindung ist bevorzugt 9 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 12 bis 33 Gew.% des Gesamtfeststoffgehalts der Schicht.

[Teilchen]

[0186] Bevorzugt enthält die Farbmittel-aufnehmende Schicht des in der Erfindung verwendeten Tintenstrahlauzeichnungsblattes Teilchen. Besonders bevorzugt werden die Teilchen mit dem oben genannten wasserlöslichen Harz in der Schicht kombiniert.

[0187] Wenn sie Teilchen enthält, kann die Farbmittel-aufnehmende Schicht eine poröse Struktur aufweisen, und ihre Tintenabsorptionsfähigkeit nimmt dadurch zu. Insbesondere dann, wenn der Feststoffgehalt der Teilchen in der Farbmittel-aufnehmenden Schicht wenigstens 50 Gew.% ist, besonders bevorzugt wenigstens 60 Gew.%, kann die Schicht eine bessere poröse Struktur aufweisen, und das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt kann eine gute Tintenabsorptionsfähigkeit aufweisen. Der Feststoffgehalt der Teilchen in der Farbmittel-aufnehmenden Schicht wird durch Berechnung auf Grundlage der Komponenten ohne Wasser, die die Zusammensetzung der Farbmittel-aufnehmenden Schicht ausmachen, erhalten.

[0188] Die Teilchen in der Erfindung können beliebige aus organischen Teilchen und anorganischen Teilchen sein.

[0189] Hinsichtlich seiner Tintenabsorptionsfähigkeit und Bildstabilität enthält das Blatt bevorzugt anorganische Teilchen.

[0190] Die organischen Teilchen sind bevorzugt Polymerteilchen, die zum Beispiel durch Emulsionspolymerisation, Mikroemulsionspolymerisation, seifenfreie Polymerisation, Saatpolymerisation, Dispersionspolymerisation oder Suspensionpolymerisation erhalten werden. Sie sind pulverförmige Latex- oder Emulsionspolymereteilchen aus zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyacrylat, Polyamid, Siliconharz, Phenolharz oder natürlichen Polymeren.

[0191] Die anorganischen Teilchen sind zum Beispiel Kieselerdeteilchen, kolloidale Kieselerde, Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumsilicat, Zeolith, Kaolinit, Halloysit, Glimmer, Talkum, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumsulfat, Pseudo-Boehmit, Zinkoxid, Zinkhydroxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsilicat, Calciumsilicat, Magnesiumsilicat, Zirkoniumoxid, Zirkoniumhydroxid, Ceroxid, Lanthanoxid und Yttriumoxid. Darunter sind Kieselerdeteilchen, kolloidale Kieselerde, Aluminiumoxidteilchen und Pseudoboehmit bevorzugt, da sie bessere poröse Strukturen bilden. Bei vorliegender Verwendung können die Teilchen Primärteilchen direkt als solche sein, oder sie können Sekundärteilchen bilden. Bevorzugt haben die Teilchen einen durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von höchstens 2 μm , besonders bevorzugt höchstens 200 nm.

[0192] Besonders bevorzugt zur Verwendung in der Erfindung sind Kieselerdeteilchen mit einem durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von höchstens 30 nm, kolloidale Kieselerde mit einem durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von höchstens 30 nm, Aluminiumoxidteilchen mit einem durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von höchstens 20 nm oder Pseudoboehmit mit einem mittleren Porenradius von 2 bis 15 nm; und noch mehr bevorzugt sind solche Kieselerdeteilchen, Aluminiumoxidteilchen oder Pseudoboehmit.

[0193] Abhängig von ihrem Herstellungsverfahren werden Kieselerdeteilchen in zwei Typen gruppiert, Teilchen des Naßverfahrens und Teilchen des Trockenverfahrens (pyrogen). Im Naßverfahren wird aktive Kieselerde durch Acidolyse von Silicaten gebildet, und diese wird zu einem geeigneten Grad polymerisiert und ausgeflockt, um wasserhaltige Kieselerde zu erhalten. Dies ist die Hauptströmung des Verfahrens. Andererseits schließt ein Dampfphasenverfahren zwei Typen ein; eines umfaßt die Hochtemperatur-Dampfphasenhydrolyse von Siliciumhalogenid, um wasserfreie Kieselerde zu erhalten (Flammenhydrolyse), und das andere umfaßt die thermische Reduktionsverdampfung von Kieselerdesand und Koks in einem elektrischen Ofen, gefolgt von Oxidation in Luft, um ebenfalls wasserfreie Kieselerde zu erhalten (Lichtbogenverfahren). Diese zwei sind die Hauptströmung des Dampfphasenverfahrens. Die "pyrogene Kieselerde" soll wasserfreie Kieselerdeteilchen anzeigen, die im Dampfphasenverfahren erhalten werden. Als in der Erfindung verwendete Kieselerdeteilchen sind speziell die pyrogenen Kieselerdeteilchen bevorzugt.

[0194] Die pyrogene Kieselerde unterscheidet sich von wäßriger Kieselerde hinsichtlich der Dichte der Oberflächen-Silanol-Gruppen und der Gegenwart oder Abwesenheit von Poren darin, und die zwei unterschiedlichen Typen von Kieselerde haben unterschiedliche Eigenschaften. Die pyrogene Kieselerde ist geeignet zur Bildung einer dreidimensionalen Struktur mit hoher Porosität. Obwohl es nicht klar ist, kann der Grund sein, daß die Dichte der Silanol-Gruppen in den Oberflächen der Teilchen von wasserhaltiger Kieselerde hoch ist, konkret 5 bis 8/nm², und die Kieselerdeteilchen können leicht in dichter Weise aggregieren, während andererseits die Dichte der Silanol-Gruppen in den Oberflächen der pyrogenen Kieselerdeteilchen gering ist, konkret 2 bis 3/nm², und die Teilchen aggregieren spärlich, wodurch eine Struktur hoher Porosität gebildet wird.

[0195] Da die pyrogene Kieselerde eine besonders hohe spezifische Oberfläche hat, ist ihre Tintenabsorption und -retention hoch. Da ihr Brechungsindex hoch ist, kann die Farbmittel-aufnehmende Schicht, die sie enthält, zusätzlich transparent gehalten werden, soweit die Kieselerdeteilchen dispergiert werden, um in einen geeig-

neten Teilchengrößenbereich zu fallen, und die Schicht kann gute Farbbilder mit hoher Farbdichte bilden. Die Transparenz der Farbmittel-aufnehmenden Schicht ist von Bedeutung nicht nur für Overheadprojektorfolien, die Transparenz erfordern, sondern auch für andere Aufzeichnungsblätter wie photographisches Glanzpapier, um gute Farbbilder mit hoher Farbdichte und Glanz zu bilden.

[0196] Bevorzugt hat die pyrogene Kieselerde einen durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von höchstens 30 nm, besonders bevorzugt höchstens 20 nm, noch mehr bevorzugt höchstens 10 nm, am meisten bevorzugt 3 bis 10 nm. Die pyrogenen Kieselerdeteilchen aggregieren leicht durch Wasserstoffbindung an den Silanolgruppen darin. Wenn deshalb ihre mittlere Primärteilchengröße nicht höher als 30 nm ist, können die Kieselerdeteilchen eine Struktur hoher Porosität bilden und wirksam die Tintenabsorptionsfähigkeit der sie enthaltenden Schicht erhöhen.

[0197] Nach Wunsch können die Kieselerdeteilchen mit beliebigen anderen, oben genannten Teilchen kombiniert werden. Für den Fall, daß die pyrogene Kieselerde mit beliebigen anderen Teilchen kombiniert wird, ist das Verhältnis der pyrogenen Kieselerde bevorzugt wenigstens 30 Gew.%, besonders bevorzugt wenigstens 50 Gew.% aller Teilchen in der Schicht.

[0198] Als anorganische Teilchen, die in der Erfindung verwendet werden, sind auch Aluminiumoxid-Teilchen, Aluminiumoxidhydrat und ihre Mischungen oder Zusammensetzungen bevorzugt. Darunter ist Aluminiumoxidhydrat bevorzugt, da es Tinte gut absorbiert und fixiert, und Pseudoboehmit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ist besonders bevorzugt. Das Aluminiumoxidhydrat beliebiger Morphologie kann hier verwendet werden, aber Boehmit-Sol ist besonders bevorzugt, da es leicht eine glatte Schicht bildet.

[0199] Bezüglich der Mikrostruktur von Pseudoboehmit zur vorliegenden Verwendung ist sein mittlerer Porenradius bevorzugt 1 bis 30 nm, besonders bevorzugt 2 bis 15 nm. Auch bevorzugt ist sein Porenvolumen 0,3 bis 2,0 ml/g, besonders bevorzugt 0,5 bis 1,5 ml/g. Der Porenradius und das Porenvolumen werden durch Stickstoffadsorption/Desorption unter Verwendung zum Beispiel eines Gasadsorptions/Desorptionsanalysators (z.B. Coulter (Marke), OMNISORP 369) gemessen.

[0200] Insbesondere sind pyrogene Aluminiumoxid-Teilchen speziell bevorzugt zur vorliegenden Verwendung, da ihre spezifische Oberfläche hoch ist. auch bevorzugt haben die pyrogenen Aluminiumoxid-Teilchen einen durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von höchstens 30 nm, besonders bevorzugt höchstens 20 nm.

[0201] Für den Fall, daß die oben genannten Teilchen im Tintenstrahlaufzeichnungsblatt der Erfindung verwendet werden, werden zum Beispiel bevorzugt die Ausführungsformen eingesetzt, die offenbart werden in JP-A 10-81064, 10-119423, 10-157277, 10-217601, 11-348409, 2001-138621, 2000-43401, 2000-211235, 2000-309157, 2001-96897, 2001-138627, 11-91242, 8-2087, 8-2090, 8-2091, 8-2093, 8-174992, 11-192777 und 2001-301314.

[0202] Das oben genannte wasserlösliche Harz, das der wesentliche Bestandteil der Farbmittel-aufnehmenden Schicht in der Erfindung ist, kann das gleiche wie das Material für die Teilchen in der Schicht sein, oder alternativ kann ein gemischtes System aus unterschiedlichen Materialien zur Bildung der Schicht verwendet werden.

[0203] Um die Farbmittel-aufnehmende Schicht transparent zu machen, ist die Art des wasserlöslichen Harzes, das mit den Teilchen kombiniert werden soll, speziell mit den Kieselerdeteilchen in der Schicht, von Bedeutung. Für den Fall, daß die oben genannte pyrogene Kieselerde für die Teilchen verwendet wird, ist das wasserlösliche Harz zur Bildung der Schicht bevorzugt Polyvinylalkoholharz, besonders bevorzugt Polyvinylalkoholharz mit einem Verseifungsgrad von 70 bis 100 %, noch mehr bevorzugt 80 bis 99,5 %.

[0204] Das oben genannte Polyvinylalkoholharz hat eine Hydroxyl-Gruppe in seinen Struktureinheiten, und die Hydroxyl-Gruppe darin bildet eine Wasserstoffbindung mit der Silanol-Gruppe in den Oberflächen der Kieselerdeteilchen, wodurch die Bildung einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur der Ketteneinheiten aus sekundären Kieselerdeteilchen erleichtert wird. Es wird angenommen, daß die so gebildete dreidimensionale Netzwerkstruktur dazu führen wird, daß die Farbmittel-aufnehmende Schicht eine poröse Struktur hoher Porosität hat.

[0205] Während der Tintenstrahlaufzeichnung absorbiert die so in der obigen Weise gebildete poröse Farbmittel-aufnehmende Schicht schnell Tinte durch die Kapillaren darin und bildet Tintenpunkte mit guter Kreis-

förmigkeit ohne Ausbluten.

[0206] Das Polyvinylalkoholharz kann mit einem beliebigen anderen wasserlöslichen Harz kombiniert werden. Für den Fall, daß das Polyvinylalkoholharz mit einem zusätzlichen wasserlöslichen Harz kombiniert wird, ist der Polyvinylalkoholharzgehalt bevorzugt wenigstens 50 Gew.%, besonders bevorzugt wenigstens 70 Gew.% des gesamten kombinierten wasserlöslichen Harzes.

(Gehaltsverhältnis von Partikeln zu wasserlöslichem Harz)

[0207] Das Gewichtsgehaltverhältnis der Teilchen (x) zum wasserlöslichen Harz (y), das PB-Verhältnis x/y, hat einen signifikanten Einfluß auf die Filmstruktur und die Filmfestigkeit der Farbmittel-aufnehmenden Schicht. Falls das Gehaltgewichtsverhältnis, das PB-Verhältnis, hoch ist, sind konkret die Porosität, das Porenvolumen und die Oberfläche (pro Einheitsmasse) der Schicht alle hoch, aber ihre Dichte und Festigkeit neigen abzunehmen.

[0208] In der Farbmittel-aufnehmenden Schicht in der Erfindung ist das Gehaltgewichtsverhältnis, das PB-Verhältnis x/y, bevorzugt 1,5/1 bis 10/1 aus den folgenden Gründen: falls das PB-Verhältnis zu hoch ist, ist die Filmfestigkeit der Schicht gering und die Schicht reißt leicht im Trockenen; falls es zu klein ist, wird das Harz die Poren in der Schicht unter Erniedrigung der Schichtporosität auffüllen, und die Tintenabsorptionsfähigkeit der Schicht wird dadurch verringert werden. Um die Probleme zu umgehen, ist das PB-Verhältnis bevorzugt im obigen Bereich.

[0209] Während es durch das Transportsystem in einem Tintenstrahldrucker läuft, kann das Aufzeichnungsblatt Spannung erfahren, und deshalb muß die Festigkeit seiner Farbmittel-aufnehmenden Schicht hoch sein. Wenn das Blatt geschnitten wird, sollte seine Farbmittel-aufnehmende Schicht zusätzlich nicht reißen oder sich ablösen, und deshalb muß die Festigkeit der Schicht hoch sein. Unter dieser Berücksichtigung ist das Gewichtsverhältnis, x/y, bevorzugt höchstens 5/1. Damit die Schicht die Fähigkeit zur schnellen Absorption von Tinte in Tintenstrahldruckern hat, ist das Verhältnis besonders bevorzugt wenigstens 2/1.

[0210] Wenn zum Beispiel eine Beschichtungsflüssigkeit, die durch vollständiges Dispergieren der pyrogenen Kieselerdeteilchen mit einem durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von höchstens 20 nm und des wasserlöslichen Harzes in einer wäßrigen Lösung in einem Gewichtsverhältnis, x/y, von 2/1 bis 5/1 hergestellt wird, auf einen Träger aufgetragen und darauf getrocknet wird, dann wird eine dreidimensionale Netzwerkstruktur aus den Ketteneinheiten der sekundären Kieselerdeteilchen gebildet, und ein transparenter poröser Film mit einer mittleren Porengröße von höchstens 30 nm, einer Porosität von 50 bis 80 %, einem relativen Porenvolumen von mindestens 0,5 ml/g und einer Oberflächenkennzahl von wenigstens 100 m²/g wird leicht gebildet.

(Vernetzer)

[0211] Die Farbmittel-aufnehmende Schicht im Tintenstrahlaufzeichnungsblatt in der Erfindung ist eine Beschichtungsschicht, die das oben genannte wasserlösliche Harz enthält, und es ist wünschenswert, daß die Schicht ferner einen Vernetzer enthält, der das wasserlösliche Harz darin vernetzen kann. Besonders bevorzugt enthält die Schicht sowohl die oben genannten Teilchen als auch das oben genannte wasserlösliche Harz und wird durch Vernetzung des wasserlöslichen Harzes mit dem Vernetzer darin unter Bildung einer porösen Schicht gehärtet.

[0212] Eine Bor-Verbindung ist vorteilhaft zur Vernetzung des wasserlöslichen Harzes, speziell des Polyvinylalkohols in der Schicht. Die Bor-Verbindung schließt zum Beispiel Borax, Borsäuren, Borate (z.B. Orthoborate, InBO₃, ScBO₃, YBO₃, LaBO₃, Mg₃(CO₃)₂, Co₃(BO₃)₂), Diborate (z.B. Mg₂B₂O₅, Co₂B₂O₅), Metaborate (z.B. LiBO₂, Ca(BO₂)₂, NaBO₂, KBO₂), Tetraborate (z.B. Na₂B₄O₇·10H₂O), Pentaborate (z.B. KB₅O₈·4H₂O, Ca₂B₆O₁₁·7H₂O, CsB₅O₅) ein. Darunter sind Borax, Borsäuren und Borate bevorzugt, da sie schnell eine Vernetzungsreaktion beginnen, und Borsäuren sind besonders bevorzugt.

[0213] Die folgenden Verbindungen, ausgenommen Bor-Verbindungen, können auch als Vernetzer für das wasserlösliche Harz verwendet werden.

[0214] Zum Beispiel sind sie Aldehyd-Verbindungen wie Formaldehyd, Glyoxal, Glutaraldehyd; Keton-Verbindungen wie Diacetyl, Cyclopentandion; aktive Halogen-Verbindungen wie Bis(2-chlorethylharnstoff)-2-hydroxy-4,6-dichlor-1,3,5-triazin, 2,4-Dichlor-6-S-triazin-natriumsalz; aktive Vinyl-Verbindungen wie Divinylsulfon-

säure, 1,3-Vinylsulfonyl-2-propanol, N,N'-Ethylenbis(vinylsulfonylacetamid), 1,3,5-Triacryloyl-hexahydro-S-triazin; N-Methylol-Verbindungen wie Dimethylolharnstoff, Methyloldimethylhydantoin; Melaminharze wie Methylolmelamin, alkyliertes Methylolmelamin; Epoxidharze; Isocyanat-Verbindungen wie 1,6-Hexamethylen-diisocyanat; Aziridin-Verbindungen, die in US-PSen 3,017,280, 2,983,611 beschrieben werden; Carboximid-Verbindungen, die in US-PS 3,100,704 beschrieben werden; Epoxid-Verbindungen wie Glycerintriglycidylether; Ethylenimino-Verbindungen wie 1,6-Hexamethylen-N,N'-bisethylenharnstoff; Halogencarboxyaldehyd-Verbindungen wie Mucoclorsäure, Mucophenoxychlorsäure; Dioxan-Verbindungen wie 2,3-Dihydroxydioxan; metallhaltige Verbindungen wie Titanlactat, Aluminiumsulfat, Chromalaun, Kaliumalaun, Zirkonylacetat, Chromacetat; Polyamin-Verbindungen wie Tetraethylpentamin; Hydrazid-Verbindungen wie Adipinsäuredihydrazid; und niedermolekulare oder polymere Verbindungen mit wenigstens zwei Oxazolin-Gruppen.

[0215] Einer oder mehrere der oben genannten Vernetzer können hier entweder einzeln oder als Kombination verwendet werden.

[0216] Bevorzugt wird die Farbmittel-aufnehmende Schicht in der folgenden Weise vernetzt und gehärtet: eine basische Lösung mit einem pH von wenigstens 7,1 (nachfolgend als "Beschichtungsflüssigkeit B" bezeichnet) wird auf die Beschichtungsschicht aufgetragen, wobei ein Vernetzer zur Beschichtungsflüssigkeit, die Teilchen und ein wasserlösliches Harz enthält (nachfolgend als "Beschichtungsflüssigkeit A" bezeichnet), und/oder zur basischen Lösung hinzugegeben wird, entweder (1) zur gleichen Zeit, zu der die Beschichtungsflüssigkeit A auf den Träger zur Bildung der Beschichtungsschicht aufgetragen wird, oder (2) im Verlauf des Trocknens der Beschichtungsschicht, die durch Auftragen der Beschichtungsflüssigkeit A auf den Träger gebildet wird, bevor die Beschichtungsschicht eine abnehmende Trocknungsrate aufweist. Der pH der basischen Lösung ist bevorzugt wenigstens 7,5 und besonders bevorzugt wenigstens 8.

[0217] Eine bevorzugte Ausführungsform zur Verwendung einer Bor-Verbindung als Vernetzer wird beschrieben. Für den Fall, daß die Farbmittel-aufnehmende Schicht durch Vernetzen und Härten einer Beschichtungsschicht gebildet wird, die aus der Beschichtungsflüssigkeit A gebildet wird, die Teilchen und ein wasserlösliches Harz wie Polyvinylalkohol enthält, wird die basische Lösung, Beschichtungsflüssigkeit B mit einem pH von wenigstens 7,1, auf die Beschichtungsschicht entweder (1) zur gleichen Zeit, zu der die Beschichtungsflüssigkeit A auf den Träger zur Bildung der Beschichtungsschicht aufgetragen wird, oder (2) im Verlauf des Trocknens der Beschichtungsschicht aufgetragen, die durch Auftragen der Beschichtungsflüssigkeit A auf den Träger gebildet wird, bevor die Beschichtungsschicht eine abnehmende Trocknungsrate aufweist, und die Beschichtungsschicht wird vernetzt und gehärtet, um die Farbmittel-aufnehmende Schicht zu werden. Die Bor-Verbindung als Vernetzer kann in jeder aus der Beschichtungsflüssigkeit A oder der Beschichtungsflüssigkeit B sein oder kann in beiden sein. Der pH der basischen Lösung ist bevorzugt wenigstens 7,5 und besonders bevorzugt wenigstens 8.

[0218] Die zu verwendende Menge des Vernetzers ist bevorzugt 1 bis 50 Gew.%, besonders bevorzugt 5 bis 40 Gew.% des wasserlöslichen Harzes in der Schicht.

(Beizmittel)

[0219] In der Farbmittel-aufnehmenden Schicht in der Erfindung kann das anorganische Beizmittel mit einem organischen Beizmittel zur Verbesserung der Wasserfestigkeit und der Ausblutungsbeständigkeit bei der Lagerung der darin gebildeten Bilder kombiniert werden.

[0220] Das organische Beizmittel ist bevorzugt ein kationisches Polymer (kationisches Beizmittel). Das Beizmittel in der Farbmittel-aufnehmenden Schicht wechselwirkt mit dem färbenden anionischen Farbstoff in der flüssigen Tinte und stabilisiert das Farbmittel und verbessert deshalb die Wasserbeständigkeit und die Ausblutungsbeständigkeit bei der Lagerung der gebildeten Bilder. Unterschiedliche Typen des organischen Beizmittels und des anorganischen Beizmittels können hier zur Verwendung kombiniert werden.

[0221] Das Beizmittel kann zur Beschichtungsflüssigkeit A hinzugegeben werden, die Teilchen und ein wasserlösliches Harz enthält. Jedoch kann es für den Fall, daß das Beizmittel mit den Teilchen in der Flüssigkeit unter Bildung von Aggregaten reagieren kann, zu Beschichtungsflüssigkeit B hinzugegeben werden.

[0222] Als kationisches Beizmittel wird bevorzugt ein polymeres Beizmittel mit einer primären bis tertiären Amino-Gruppe oder einer quaternären Ammoniumbase als kationische Gruppe verwendet, aber ein kationisches nicht-polymeres Beizmittel kann auch verwendet werden.

[0223] Als polymeres Beizmittel sind Homopolymere aus einem Monomer mit einer primären bis tertiären Amino-Gruppe oder ihrem Salz oder einer quaternären Ammoniumbase (Beizmittelmonomer) und Copolymere oder Polykondensate des Beizmittelmonomers mit einem anderen Monomer (nachfolgend als "Nicht-Beizmittelmonomer" bezeichnet) bevorzugt. Diese Polymerbeizmittel können in jeder Form von wasserlöslichen Polymeren oder wasserdispergierbaren Latexteilchen verwendet werden.

[0224] Das Monomer (Beizmittelmonomer) schließt zum Beispiel ein:

Trimethyl-p-vinylbenzylammoniumchlorid, Trimethyl-m-vinylbenzylammoniumchlorid, Triethyl-p-vinylbenzylammoniumchlorid, Triethyl-m-vinylbenzylammoniumchlorid, N,N-Dimethyl-N-ethyl-N-p-vinylbenzylammoniumchlorid, N,N-Diethyl-N-methyl-N-p-vinylbenzylammoniumchlorid, N,N-Dimethyl-N-n-propyl-N-p-vinylbenzylammoniumchlorid, N,N-Dimethyl-N-n-octyl-N-p-vinylbenzylammoniumchlorid, N,N-Dimethyl-N-benzyl-N-p-vinylbenzylammoniumchlorid, N,N-Diethyl-N-benzyl-N-p-vinylbenzylammoniumchlorid, N,N-Dimethyl-N-(4-methyl)benzyl-N-p-vinylbenzylammoniumchlorid, N,N-Dimethyl-N-phenyl-N-p-vinylbenzylammoniumchlorid, Trimethyl-p-vinylbenzylammoniumbromid, Trimethyl-m-vinylbenzylammoniumbromid, Triethyl-p-vinylbenzylammoniumsulfonat, Trimethyl-m-vinylbenzylammoniumsulfonat, Trimethyl-p-vinylbenzylammoniumacetat, Trimethyl-m-vinylbenzylammoniumacetat, N,N,N-Triethyl-N-2-(4-vinylphenyl)ethylammoniumchlorid, N,N,N-Triethyl-N-2-(3-vinylphenyl)ethylammoniumchlorid, N,N-Diethyl-N-methyl-N-2-(4-vinylphenyl)ethylammoniumchlorid, N,N-Diethyl-N-methyl-N-2-(4-vinylphenyl)ethylammoniumacetat; Quaternate mit Methylchlorid, Ethylchlorid, Methylbromid, Ethylbromid, Methyljodid oder Ethyljodid von

N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat,

N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat,

N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat,

N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat,

N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid,

N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylamid,

N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid,

N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylamid; und ihre anionisch substituierten Sulfonate, Alkylsulfonate, Acetate und Alkylcarboxylate.

[0225] Konkret werden zum Beispiel genannt:

Monomethyldiallylammoniumchlorid, Trimethyl-2-(methacryloyloxy)ethylammoniumchlorid, Triethyl-2-(methacryloyloxy)ethylammoniumchlorid, Trimethyl-2-(acryloyloxy)ethylammoniumchlorid, Triethyl-2-(acryloyloxy)ethylammoniumchlorid, Trimethyl-3-(methacryloyloxy)propylammoniumchlorid, Triethyl-3-(methacryloyloxy)propylammoniumchlorid, Trimethyl-2-(methacryloylamino)ethylammoniumchlorid, Triethyl-2-(methacryloylamino)ethylammoniumchlorid, Trimethyl-2-(acryloylamino)ethylammoniumchlorid, Triethyl-2-(acryloylamino)ethylammoniumchlorid, Trimethyl-3-(methacryloylamino)propylammoniumchlorid, Triethyl-3-(methacryloylamino)propylammoniumchlorid, Trimethyl-3-(acryloylamino)propylammoniumchlorid, Triethyl-3-(acryloylamino)propylammoniumchlorid, N,N-Dimethyl-N-ethyl-2-(methacryloyloxy)ethylammoniumchlorid, N,N-Diethyl-N-methyl-2-(methacryloyloxy)ethylammoniumchlorid, N,N-Dimethyl-N-ethyl-3-(acryloylamino)propylammoniumchlorid, Trimethyl-2-(methacryloyloxy)ethylammoniumbromid, Trimethyl-3-(acryloylamino)propylammoniumbromid, Trimethyl-2-(methacryloyloxy)ethylammoniumsulfonat und Trimethyl-3-(acryloylamino)propylammoniumacetat.

[0226] Zusätzlich sind hier auch N-Vinylimidazol und N-Vinyl-2-methylimidazol copolymerisierbare Monomere zur vorliegenden Verwendung.

[0227] Auch verwendbar sind Allylamin, Diallylamin und ihre Derivate und Salze. Beispiele für die Verbindungen sind Allylamin, Allylaminhydrochlorid, Allylaminacetat, Allylaminsulfat, Diallylamin, Diallylaminhydrochlorid, Diallylaminacetat, Diallylaminsulfat, Diallylmethylamin und seine Salze (sein Hydrochlorid, Acetat, Sulfat) und Diallylethylamin und seine Salze (z.B. sein Hydrochlorid, Acetat, Sulfat), Diallyldimethylammoniumsalz (sein Gegenion schließt Chlorid-, Sulfat- und Acetationen ein). Diese Allylamin- und Diallylamin-Derivate sind schlecht polymerisierbar, wenn sie in Form freier Amine sind. Allgemein werden deshalb ihre Salze polymerisiert und die resultierenden Polymere gegebenenfalls entsalzt.

[0228] Ferner können auch Einheiten von N-Vinylacetamid oder N-Vinylformamid verwendet werden, und die gebildeten Polymere werden zur Bildung von Vinylamin-Einheiten hydrolysiert, und sie können weiter zu ihren Salzen zur vorliegenden Verwendung umgewandelt werden.

[0229] Das Nicht-Beizmittelmonomer enthält keine basische oder kationische Einheit von primären bis tertiären Amino-Gruppen und ihren Salzen oder quaternäre Ammoniumbasen und wechselwirkt nicht mit dem Farb-

stoff in der Tintenstrahlntinte oder wechselwirkt im wesentlichen wenig damit.

[0230] Das Nicht-Beizmittelmonomer schließt zum Beispiel ein:

Alkyl(meth)acrylate; Cycloalkyl(meth)acrylate wie Cyclohexyl(meth)acrylat; Aryl(meth)acrylate wie Phenyl(meth)acrylat; Aralkylester wie Benzyl(meth)acrylat; aromatische Vinyl-Verbindungen wie Styrol, Vinyltoluol und α -Methylstyrol; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylversat; Allylester wie Allylacetat; Halogen-haltige Monomere wie Vinylidenchlorid, Vinylchlorid; Vinylcyanide wie (Meth)acrylnitril; Olefine wie Ethylen und Propylen.

[0231] Unter den Alkyl(meth)acrylaten sind diejenigen bevorzugt, in denen die Alkyl-Einheit 1 bis 18 Kohlenstoffatome hat. Sie schließen zum Beispiel ein: Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat und Stearyl(meth)acrylat.

[0232] Darunter sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat besonders bevorzugt.

[0233] Eines oder mehrere der Nicht-Beizmittelmonomere können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

[0234] Andere bevorzugte Beispiele für das Polymerbeizmittel schließen ein: Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid und einem anderen Monomer (Beizmittelmonomer und Nicht-Beizmittelmonomer), Diallyldimethylammoniumchlorid-SO₂-Copolymer, cyclisches Aminharz und Derivate davon wie typischerweise Polydiallylmethylaminhydrochlorid und Polydiallylhydrochlorid (einschließlich von Copolymeren davon); sekundäre Amino-, tertiäre Amino- oder quaternäre Ammoniumsalz-substituierte Alkyl(meth)acrylat-Polymere und ihre Copolymere mit einem anderen Monomer wie typischerweise Polydiethylmethacryloyloxyethylamin, Polytrimethylmethacryloyloxyethylammoniumchlorid und Polydimethylbenzylmethacryloyloxyethylammoniumchlorid; Polyaminharz wie typischerweise Polyethylenimin und seine Derivate, Polyallylamin und seine Derivate und Polyvinylamin und seine Derivate; Polyamidharz wie typischerweise Polyamid-Polyamin-Harz und Polyamid-Epichlorhydrin-Harz; Polysaccharid wie typischerweise kationisierte Stärke, Chitosan und seine Derivate; Dicyandiamid-Derivate wie typischerweise Dicyandiamid-Formalin-Polykondensat und Dicyandiamid-Diethylentriamin-Polykondensat; Polyamidin und seine Derivate; Dialkylamin-Epichlorhydrin-Additionspolymerprodukte wie typischerweise Dimethylamin-Epichlorhydrin-Additionspolymerprodukte; und Polystyrol mit einer mit einem quaternären Ammoniumsalz substituierten Alkyl-Gruppe und seine Copolymere mit einem anderen Monomer.

[0235] Als Polymerbeizmittel sind hier zum Beispiel diejenigen verwendbar, die konkret beschrieben werden in JP-A 48-28325, 54-74430, 54-124726, 55-22766, 55-142339, 60-23850, 60-23851, 60-23852, 60-23853, 60-57836, 60-60643, 60-118834, 60-122940, 60-122941, 60-122942, 60-235134, 1-161236; US-PS 2,484,430, 2,548,564, 3,148,061, 3,309,690, 4,115,124, 4,124,386, 4,193,800, 4,273,853, 4,282,305, 4,405,224; JP-A 1-161236, 10-81064, 10-157277, 10-217601, 2001-138621, 2000-211235, 2001-138627, 8-174992; JP-B 5-35162, 5-35163, 5-35164, 5-88846; und in den japanischen Patenten 2,648,847, 2,661,677.

[0236] Für den Fall, daß das anorganische Beizmittel mit dem organischen Beizmittel zur vorliegenden Verwendung kombiniert wird, kann das Mischverhältnis der zwei in Abhängigkeit vom Gleichgewicht aus Haltbarkeit und Ausblutungsbeständigkeit bestimmt werden. Bevorzugt ist das Mischverhältnis des anorganischen Beizmittels in der Mischung wenigstens 5 %, besonders bevorzugt wenigstens 10 %. Die Menge des Beizmittels für die Schicht ist bevorzugt 0,01 bis 5 g/m², besonders bevorzugt 0,1 bis 3 g/m².

(Andere Komponenten)

[0237] Nach Wunsch kann das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt in der Erfindung ferner verschiedene bekannte Additive enthalten, wie zum Beispiel Säure, UV-Absorber, Antioxidans, Fluoreszenzaufheller, Monomer, Polymerisationsstarter, Polymerisationsinhibitor, Ausblutungsinhibitor, Konservierungsmittel, Viskositätsstabilisator, Entschäumer, Tensid, Antistatikmittel, Mattierungsmittel, Well-Inhibitor und Hydrophobiermittel.

[0238] In der Erfindung kann die Farbmittel-aufnehmende Schicht Säure enthalten. Bei Enthalten von Säure wird die Oberfläche der Farbmittel-aufnehmenden Schicht kontrolliert, so daß sie einen pH von 3 bis 8 hat, bevorzugt von 4 bis 6. Dies ist vorteilhaft, da die Vergilbungsbeständigkeit des weißen Hintergrunds des Blattes verbessert wird. Der Oberflächen-pH kann gemäß dem Oberflächen-pH-Meßverfahren A (Beschichtungsver-

fahren) gemessen werden, das definiert wird durch die Technical Association of the Pulp and Paper Industry of Japan (J. TAPPI). Zum Beispiel wird ein Papieroberflächen-pH-Meter, Kyoritsu Rikagaku Institute Modell MPC, für das Verfahren A verwendet.

[0239] Beispiele für die Säure sind Ameisensäure, Essigsäure, Glykolsäure, Oxalsäure, Propionsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Glutarsäure, Gluconsäure, Milchsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Salicylsäure, Metallsalicylate (mit Zn, Al, Ca oder Mg), Methansulfonsäure, Itaconsäure, Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Trifluoressigsäure, Barbitursäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Zimtsäure, 4-Hydroxybenzoesäure, Aminobenzoessäure, Naphthalindisulfonsäure, Hydroxybenzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Sulfanilsäure, Sulfaminsäure, α -Resorcinsäure, β -Resorcinsäure, γ -Resorcinsäure, Gallussäure, Phloroglucin, Sulfosalicylsäure, Ascorbinsäure, Erythorbsäure, Bisphenolsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Borsäure und Boronsäure. Die hinzugegebene Menge der Säure kann so bestimmt werden, daß der Oberflächen-pH der Farbmittel-aufnehmenden Schicht 3 bis 8 sein kann.

[0240] Die Säure kann in Form ihres Metallsalzes (zum Beispiel mit einem beliebigen aus Natrium, Kalium, Calcium, Cäsium, Zink, Kupfer, Eisen, Aluminium, Zirkonium, Lanthan, Yttrium, Magnesium, Strontium und Cer) oder ihres Aminsalzes (zum Beispiel mit einem beliebigen aus Ammoniak, Triethylamin, Tributylamin, Piperazin, 2-Methylpiperazin und Polyallylamin) verwendet werden. Die Beispiele für das Metallsalz schließen Aluminiumchlorohydrat, Zirkoniumoxychlorid und Zirkonylacetat ein.

[0241] Bevorzugt enthält die Farbmittel-aufnehmende Schicht in der Erfindung Haltbarkeitsverbesserer wie UV-Absorber, Antioxidans und Ausblutungsinhibitor.

[0242] Als UV-Absorber, Antioxidans und Ausblutungsinhibitor sind zum Beispiel verwendbar: alkylierte Phenol-Verbindungen (einschließlich gehinderter Phenol-Verbindungen), Alkylthiomethylphenol-Verbindungen, Hydrochinon-Verbindungen, alkylierte Hydrochinon-Verbindungen, Tocopherol-Verbindungen, aliphatische Verbindungen, aromatische Verbindungen und/oder heterocyclische Verbindungen mit Thioether-Bindungen, Bisphenol-Verbindungen, O-, N- und S-Benzyl-Verbindungen, Hydroxybenzyl-Verbindungen, Triazin-Verbindungen, Phosphonat-Verbindungen, Acylaminophenol-Verbindungen, Ester-Verbindungen, Amid-Verbindungen, Ascorbinsäure, Antioxidantien vom Amin-Typ, 2-(2-Hydroxyphenyl)benzotriazol-Verbindungen, 2-Hydroxybenzophenon-Verbindungen, Acrylate, wasserlösliche oder hydrophobe Metallsalze, organische Metallverbindungen, Metallkomplexe, gehinderte Amin-Verbindungen (einschließlich von TEMPO-Verbindungen), 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazin-Verbindungen, Metallinaktivatoren, Phosphit-Verbindungen, Phosphonit-Verbindungen, Hydroxyamin-Verbindungen, Nitroso-Verbindungen, Peroxidfänger, Polyamid-Stabilisatoren, Polyether-Verbindungen, basische Hilfsstabilisatoren, Keimbildner, Benzofuranon-Verbindungen, Indolinon-Verbindungen, Phosphin-Verbindungen, Polyamin-Verbindungen, Thioharnstoff-Verbindungen, Harnstoff-Verbindungen, Hydrazid-Verbindungen, Amidin-Verbindungen, Saccharid-Verbindungen, Hydroxybenzoesäure-Verbindungen, Dihydroxybenzoesäure-Verbindungen und Trihydroxybenzoesäure-Verbindungen.

[0243] Darunter sind bevorzugt: alkylierte Phenol-Verbindungen, Verbindungen mit wenigstens zwei Thioether-Bindungen, Bisphenol-Verbindungen, Ascorbinsäure, Antioxidantien vom Amin-Typ, wasserlösliche oder hydrophobe Metallsalze, organische Metallverbindungen, Metallkomplexe, gehinderte Amin-Verbindungen, Hydroxyamin-Verbindungen, Polyamin-Verbindungen, Thioharnstoff-Verbindungen, Hydrazid-Verbindungen, Hydroxybenzoesäure-Verbindungen, Dihydroxybenzoesäure-Verbindungen und Trihydroxybenzoesäure-Verbindungen.

[0244] Beispiele für die Verbindungen werden beschrieben in der japanischen Patentanmeldung Nr. 2002-13005; JP-A 10-182621, 2001-260519; JP-B 4-34953, 4-34513; JP-A 11-170686; JP-B 4-34512; EP 1138509, JP-A 60-67190, 7-276808, 2001-94829, 47-10537, 58-111942, 58-212844, 59-19945, 59-46646, 59-109055, 63-53544; JP-B 36-10466, 42-26187, 48-30492, 48-31255, 48-41572, 48-54965, 50-10726; US-PS 2,719,086, 3,707,375, 3,754,919, 4,220,711; JP-B 45-4699, 54-5324; EP-A 223739, 309401, 309402, 310551, 310552, 459416; GP-A 3435443; JP-A 54-48535, 60-107384, 60-107383, 60-125470, 60-125471, 60-125472, 60-287485, 60-287486, 60-287487, 60-287488, 61-160287, 61-185483, 61-211079, 62-146678, 62-146680, 62-146679, 62-282885, 62-262047, 63-051174, 63-89877, 63-88380, 66-88381, 63-113536, 63-163351, 63-203372, 63-224989, 63-251282, 63-267594, 63-182484, 1-239282, 2-262654, 2-71262, 3-121449, 4-291685, 4-291684, 5-61166, 5-119449, 5-188687, 5-188686, 5-110490, 5-170361; JP-B 48-43295, 48-33212 und US-PS 4,814,262, 4,980,275.

[0245] Eine oder mehrere der oben genannten Additivkomponenten können einzeln oder in Kombination verwendet werden. Diese Additivkomponenten können in jeder Form aus einer wäßrigen Lösung, Dispersion, Polymerdispersion, Emulsion oder Öltropfen sein oder können zu Mikrokapseln verkapselt werden. Im Tintenstrahlauflagezeichnungsblatt in der Erfindung ist die Menge der Additivkomponenten bevorzugt 0,01 bis 10 g/m².

[0246] Zur Erhöhung der Dispergierbarkeit der anorganischen Teilchen kann ihre Oberfläche mit einem Silankuppler behandelt werden. Bevorzugt hat der Silankuppler eine organische funktionelle Gruppe (z.B. eine Vinyl-Gruppe, Amino-Gruppe (primäre bis tertiäre Amino-Gruppe, quaternäre Ammoniumsalz-Gruppe), Epoxy-Gruppe, Mercapto-Gruppe, Chlorid-Gruppe, Alkyl-Gruppe, Phenyl-Gruppe und Ester-Gruppe) zusätzlich zum kupplungsaktiven Zentrum davon.

[0247] Die Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittel-aufnehmende Schicht in der Erfindung enthält bevorzugt ein Tensid. Das Tensid kann ein beliebiges aus kationischen, anionischen, nichtionischen, ampholytischen, fluorhaltigen oder Tensiden vom Silicon-Typ sein.

[0248] Das nichtionische Tensid schließt zum Beispiel ein: Polyoxyalkylenalkylether und Polyoxyalkylenalkylphenylether (z.B. Diethylenglykolmonoethylether, Diethylglykoldiethylether, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethylennonylphenylether), Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymere, Sorbitanfettsäureester (z.B. Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonooleat, Sorbitantrioleat), Polyoxyethylen-Sorbitanfettsäureester (z.B. Polyoxyethylen-Sorbitanmonolaurat, Polyoxyethylen-Sorbitanmonooleat, Polyoxyethylen-Sorbitantrioleat), Polyoxyethylen-Sorbitfettsäureester (z.B. Polyoxyethylen-Sorbittetraoleat), Glycerinfettsäureester (z.B. Glycerinmonooleat), Polyoxyethylen-Glycerinfettsäureester (z.B. Polyoxyethylen-Glycerinmonostearat, Polyoxyethylen-Glycerinmonooleat), Polyoxyethylenfettsäureester (z.B. Polyethylenglykolmonolaurat, Polyoxyethylenglykolmonooleat), Polyoxyethylenalkylamine, Acetylglykole (z.B. 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol und Ethylenoxid-Addukte und Propylenoxid-Addukte mit dem Diol). Bevorzugt sind Polyoxyalkylenalkylether. Das nichtionische Tensid kann zu den ersten und zweiten Beschichtungsflüssigkeiten hinzugegeben werden. Ein oder mehrere dieser nichtionischen Tenside können hier entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden.

[0249] Das ampholytische Tensid schließt zum Beispiel Verbindungen vom Aminosäure-Typ, Carboxyammoniumbetain-Typ, Sulfonammoniumbetain-Typ, Ammoniumsulfatbetain-Typ und Imidazoliumbetain-Typ ein. Zum Beispiel werden hier bevorzugt diejenigen verwendet, die beschrieben werden in US-PS 3,843,368, JP-A 59-49535, 63-236546, 5-303205, 8-262742, 10-282619, in den japanischen Patenten 2,514,194, 2,759,795 und JP-A 2000-351269. Unter den ampholytischen Tensiden sind besonders bevorzugt Verbindungen vom Aminosäure-Typ, Carboxyammoniumbetain-Typ und Sulfonammoniumbetain-Typ. Ein oder mehrere solcher ampholytischen Tenside können hier entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden.

[0250] Das anionische Tensid schließt zum Beispiel ein: Salze von Fettsäuren (z.B. Natriumstearat, Kaliumoleat), Salze von Alkylsulfaten (z.B. Natriumlaurylsulfat, Laurylsulfattriethanolamin), Salze von Sulfonsäuren (z.B. Natriumdodecylbenzolsulfonat), Salze von Alkylsulfosuccinaten (z.B. Natriumdioctylsulfosuccinat), Salze von Alkyldiphenyletherdisulfonaten und Salze von Alkylphosphaten.

[0251] Das kationische Tensid schließt zum Beispiel Alkylaminsalze, quaternäre Ammoniumsalze, Pyridiniumsalze und Imidazoliumsalze ein.

[0252] Das fluorhaltige Tensid kann eine Verbindung sein, die aus einer Zwischenstufe mit einer Perfluoralkyl-Gruppe durch elektrolytische Fluorierung, Telomerisierung oder Oligomerisierung abgeleitet wird.

[0253] Zum Beispiel schließt es Salze von Perfluoralkylsulfonaten, Salze von Perfluoralkylcarbonsäuren, Perfluoralkyl-Ethylenoxid-Addukte, Perfluoralkyl-Trialkylammoniumsalze, Oligomere mit einer Perfluoralkyl-Gruppe und Perfluoralkylphosphate ein.

[0254] Als siliconhaltiges Tensid ist mit einer organischen Gruppe modifiziertes Siliconöl bevorzugt. Die Seitenverzweigungen der Siloxanstruktur der Verbindung können mit einer organischen Gruppe modifiziert sein; oder beide Enden oder ein Ende davon können damit modifiziert sein. Die Modifikation mit einer organischen Gruppe schließt zum Beispiel eine Aminomodifikation, Polyethermodifikation, Epoxymodifikation, Carboxylmodifikation, Carbinolmodifikation, Alkylmodifikation, Arylalkylmodifikation, Phenolmodifikation und Fluormodifikation ein.

[0255] In der Erfindung ist die Tensidmenge in der Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittel-aufnehmende

Schicht bevorzugt 0,001 bis 2,0 %, besonders bevorzugt 0,01 bis 1,0 % der Flüssigkeit. Für den Fall, daß zwei oder mehr Beschichtungsflüssigkeiten zur Bildung der Farbmittel-aufnehmenden Schicht verwendet werden, ist es wünschenswert, daß das Tensid zu jeder Beschichtungsflüssigkeit hinzugegeben wird.

[0256] Zur Verhinderung von Wellen enthält die Farbmittel-aufnehmende Schicht in der Erfindung bevorzugt ein organisches Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt. Das organische Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt ist eine organische Verbindung mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von nicht weniger als 150°C und ist eine wasserlösliche oder hydrophobe Verbindung. Es kann flüssig oder fest bei Raumtemperatur sein und kann eine niedermolekulare oder hochmolekulare Verbindung sein.

[0257] Konkret schließt es zum Beispiel eins aromatische Carboxylate (z.B. Dibutylphthalat, Diphenylphthalat, Phenylbenzoat), aliphatische Carboxylate (z.B. Dioctyladipat, Dibutylsebacat, Methylstearat, Dibutylmaleat, Dibutylfumarat, Triethylacetyltriat), Phosphate (z.B. Trioctylphosphat, Tricresylphosphat), Epoxy-Verbindungen (z.B. epoxidiertes Sojanöl, Methylster von epoxidierten Fettsäuren), Alkohole (z.B. Stearylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin, Diethylenglykolmonobutylether (DE-GMBE), Triethylenglykolmonobutylether, Glycerinmonomethylether, 1,2,3-Butantriol, 1,2,4-Butantriol, 1,2,4-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Thiodiglykol, Triethanolamin, Polyethylenglykol), pflanzliche Öle (z.B. Sojaöl, Sonnenblumenöl) und höhere aliphatische Carbonsäuren (z.B. Linolsäure, Oleinsäure).

(Träger)

[0258] Als Träger kann ein beliebiger aus transparenten Trägern aus einem transparenten Material wie Kunststoffen und opaken Trägern aus einem opaken Material wie Papier verwendet werden. Um den besten Gebrauch von der Transparenz der Farbmittel-aufnehmenden Schicht zu machen, werden bevorzugt transparente Träger oder opake Träger mit hohem Glanz verwendet.

[0259] Als transparente Träger sind transparente Materialien bevorzugt, die beständig gegen Strahlungswärme in Overhead-Projektoren oder Anzeigen mit Hintergrundbeleuchtung sind. Die Materialien sind zum Beispiel Polyester wie Polyethylenterephthalat (PET); und Polysulfone, Polyphenylenoxide, Polyimide, Polycarbonate und Polyamide. Darunter sind Polyester bevorzugt, und Polyethylenterephthalat ist besonders bevorzugt.

[0260] Obwohl sie nicht spezifisch definiert wird, ist die Dicke des transparenten Trägers bevorzugt 50 bis 200 µm hinsichtlich seiner Handhabbarkeit.

[0261] Für die opaken Träger mit hohem Glanz sind diejenigen mit einem Glanz von wenigstens 40 % auf der mit der Farbmittel-aufnehmenden Schicht zu beschichtenden Oberfläche bevorzugt. Der Glanz wird gemäß dem Verfahren von JIS P-8142 erhalten (Verfahren zur Messung des 75°-Spiegeloberflächenglanzes von Papier und Karton). Konkret werden die folgenden Träger genannt.

[0262] Zum Beispiel sind sie Papierträger mit hohem Glanz wie Kunstdruckpapier, gestrichenes Papier, gußgestrichenes Papier oder Barytpapier für Silbersalz-photographische Träger; glänzende Kunststofffolien aus Polyestern wie Polyethylenterephthalat (PET), Celluloseestern wie Nitrocellulose, Celluloseacetat oder Celluloseacetatbutyrat, Polysulfonen, Polyphenylenoxiden, Polyamiden, Polycarbonaten oder Polyamiden, die durch Zugabe eines Weißpigments opak gemacht werden (ihre Oberfläche kann kalandriert sein); und Träger, die durch Beschichten der oben genannten verschiedenen Typen von Papierträgern, transparenten Trägern oder Weißpigment-haltigen Folien mit hohem Glanz mit einer Polyolefinschicht hergestellt werden, die ein Weißpigment enthält oder nicht.

[0263] Weißpigment-haltige geschäumte Polyesterfolien (zum Beispiel geschäumte PET, das Polyolefinteilchen enthält und zur Bildung von Poren darin gestreckt wurde) sind ebenfalls zur vorliegenden Verwendung bevorzugt. Zusätzlich ist auch harzgestrichenes Papier als Silbersalz-photographisches Druckpapier bevorzugt.

[0264] Obwohl nicht spezifisch definiert, ist die Dicke des opaken Trägers bevorzugt 50 bis 300 µm hinsichtlich seiner Handhabbarkeit.

[0265] Die Träger können durch Koronaentladung, Glühentladung, Flammen oder UV-Bestrahlung zur Verbesserung ihrer Benetzbarkeit und Adhäsion behandelt werden.

[0266] Das Rohpapier für harzgestrichenes Papier wird im Detail beschrieben.

[0267] Das Hauptmaterial für das Rohpapier ist Zellstoff. Synthetische Papiermasse aus Polypropylen oder Synthetikfaser aus Nylon oder Polyester wird gegebenenfalls zum Zellstoff hinzugegeben, und dieser wird zu Papier verarbeitet. Der Zellstoff kann ein beliebiger aus LBKP, LBSP, NBKP, NBSP, LDP, NDP, LUKP oder NUKP sein, aber es ist wünschenswert, eine größere Menge von LBKP, NBSP, LBSP, NPD oder LDP zu verwenden, die viel kurze Faser enthalten.

[0268] Jedoch ist der Anteil von LBSP und/oder LDP bevorzugt 10 bis 70 Gew.%.

[0269] Der Zellstoff ist bevorzugt Chemiezellstoff (Sulfatzellstoff oder Sulfitzellstoff), der wenige Verunreinigungen enthält, und er kann gebleicht werden, um einen erhöhten Weißegrad zu besitzen. Der gebleichte Zellstoff ist hier auch nützlich.

[0270] Ein Leimungsmittel wie höhere Fettsäuren, Alkylketen-Dimere; ein Weißpigment wie Calciumcarbonat, Talkum, Titanoxid; ein Papierverstärkungsmittel wie Stärke, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol; ein Fluoreszenzaufheller; ein Wasserrückhaltemittel wie Polyethylenglykole; ein Dispergiermittel; und ein Weichmacher wie quaternäre Ammonium-Verbindungen können gegebenenfalls zum Rohpapier hinzugegeben werden.

[0271] Die Entwässerungsneigung des Zellstoffs zur Verarbeitung zum Rohpapier ist bevorzugt 200 bis 500 ml als CSF. Bezüglich der Faserlänge des Zellstoffs nach dem Mahlen ist es wünschenswert, daß die Summe aus dem 24-mesh-Rückstand und dem 42-mesh-Rückstand, definiert in JIS P-8207, 30 bis 70 Gew.% ist. Auch bevorzugt ist der 4-mesh-Rückstand höchstens 20 Gew.%.

[0272] Das spezifische Gewicht des Rohpapiers ist bevorzugt 30 bis 250 g, besonders bevorzugt 50 bis 200 g. Die Dicke des Rohpapiers ist bevorzugt 40 bis 250 µm. Während oder nach der Herstellung kann das Rohpapier kalandriert werden, um eine erhöhte Glätte aufzuweisen. Die Dichte des Rohpapiers ist allgemein 0,7 bis 1,2 g/m² (JIS P-8118).

[0273] Ferner ist die Zähigkeit des Rohpapiers bevorzugt 20 bis 200 g unter der Bedingung von JIS P-8143.

[0274] Die Oberfläche des Rohpapiers kann mit einem Oberflächenleimungsmittel gestrichen werden. Das Oberflächenleimungsmittel kann das gleiche wie dasjenige sein, das zum Rohpapier wie oben hinzugegeben werden kann.

[0275] Der pH des Rohpapiers ist bevorzugt 5 bis 9, gemessen in einem Extraktionsverfahren mit heißem Wasser gemäß JIS P-8113.

[0276] Polyethylen zum Beschichten der Vorder- und Rückseite des Rohpapiers ist allgemein Polyethylen geringer Dichte (LDPE) und/oder Polyethylen hoher Dichte (HDPE), aber anderes LLDPE und Polypropylen können teilweise verwendet werden.

[0277] Bevorzugt enthält die Polyethylenschicht, auf der die Farbmittel-aufnehmende Schicht gebildet wird, Titanoxid vom Rutil- oder Anatas-Typ, Fluoreszenzaufheller oder Ultramarin, hinzugegeben zum Polyethylen, um die Opazität, die Weiße und die Farbe der Schicht zu verbessern, wie in den meisten photographischen Druckpapieren. Der Titanoxid-Gehalt der Polyethylenschicht ist bevorzugt ca. 3 bis 20 Gew.%, besonders bevorzugt 4 bis 13 Gew.% von Polyethylen. Obwohl nicht spezifisch definiert, ist die Dicke der Polyethylenschicht bevorzugt 10 bis 50 µm für sowohl die vorder- als auch die rückseitigen Schichten. Eine Haftschrift kann auf der Polyethylenschicht zur Verstärkung der Haftung zur Farbmittel-aufnehmenden Schicht gebildet werden. Als Haftschrift sind wäßrige Polyester, Gelatine und PVA bevorzugt. Die Dicke der Haftschrift ist bevorzugt 0,01 bis 5 µm.

[0278] Das Polyethylen-gestrichene Papier kann glänzendes Papier sein oder kann mattes oder seidiges Papier sein, das fein geprägt ist, während Polyethylen auf das Rohpapier zur Beschichtung schmelzextrudiert wird, wie gewöhnliches photographisches Druckpapier.

[0279] Der Träger kann mit einer rückseitigen Beschichtungsschicht beschichtet werden, zu der Weißpigment, wäßriges Bindemittel und andere Komponenten hinzugegeben werden können.

[0280] Das Weißpigment, das in der rückseitigen Schicht sein kann, schließt zum Beispiel ein: anorganische Weißpigmente wie leichtes Calciumcarbonat, schweres Calciumcarbonat, Kaolin, Talkum, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Zinkcarbonat, Satinweiß, Aluminiumsilicat, Diatomeenerde, Calci-

umsilicat, Magnesiumsilicat, synthetische amorphe Kieselerde, kolloidale Kieselerde, kolloidales Aluminiumoxid, Pseudoboehmit, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Lithophon, Zeolith, hydratisierter Halloysit, Magnesiumcarbonat, Magnesiumhydroxid; und organische Pigmente wie Styrolkunststoffpigment, Acrylkunststoffpigment, Polyethylenmikrokapseln, Harnstoffharz und Melaminharz.

[0281] Das wäßrige Bindemittel, das in der rückseitigen Schicht sein kann, schließt zum Beispiel ein: wasserlösliche Polymere wie Styrol/Maleinsäuresalz-Copolymer, Styrol/Acrylsäuresalz-Copolymer, Polyvinylalkohol, Silanol-modifizierter Polyvinylalkohol, Stärke, kationisierte Stärke, Casein, Gelatine, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon; und wasserdispergierbare Polymere wie Styrol-Butadien-Latex, Acrylemulsion.

[0282] Die anderen Komponenten, die in der rückseitigen Schicht sein können, sind Entschäumer, Antischaummittel, Farbstoff, Fluoreszenzaufheller, Konservierungsmittel, Hydrophobiermittel, etc.

(Herstellung des Tintenstrahlaufzeichnungsblattes)

[0283] In der Erfindung kann die Farbmittel-aufnehmende Schicht auf dem Tintenstrahlaufzeichnungsblatt in jedem bekannten Beschichtungsverfahren, das nicht spezifisch definiert wird, gebildet werden. Dafür ist zum Beispiel eine beliebige aus einer Strangpresse, einem Luftmesserbeschichter, einer Rakelstreichanlage, einer Stabstreichanlage, einer Messerstreichanlage, einem Quetschbeschichter, einem Umkehrwalzenbeschichter oder einem Spiralfilmziehgerät verwendbar. Eine oder mehrere Farbmittel-aufnehmende Schichten können auf dem Träger mit einer einschichtigen oder mehrschichtigen Struktur gebildet werden. Zusätzlich kann das Blatt eine Tintenlösungsmittel-Absorptionsschicht, eine Zwischenschicht, eine Schutzschicht und andere enthalten. In der Erfindung soll das anorganische Beizmittel in jeder Farbmittel-aufnehmenden Schicht oder um die Tintenaufnehmende Fläche des Blattes sein.

[0284] Spezifisch ist es wünschenswert, daß die Farbmittel-aufnehmende Schicht durch Auftragen einer ersten Beschichtungsflüssigkeit (nachfolgend wird dies hier als "Beschichtungsflüssigkeit (A1)" bezeichnet), die wenigstens Teilchen und ein wasserlösliches Harz enthält, auf einen Träger, Auftragen einer zweiten Beschichtungsflüssigkeit (nachfolgend wird dies hier als "Beschichtungsflüssigkeit (B1)" bezeichnet), die wenigstens ein Beizmittel enthält und einen pH von 7,1 oder mehr hat, auf die Beschichtungsschicht entweder (1) gleichzeitig mit der Beschichtung oder (2) während die Beschichtungsschicht getrocknet wird, aber bevor sie eine abnehmende Trocknungsrate aufweist, und durch Vernetzen und Härten der Beschichtungsschicht mit der zweiten darauf aufgetragenen Beschichtungsflüssigkeit gebildet wird (Naß-auf-Naß-Verfahren). Im Verfahren ist das anorganische Beizmittel in der Farbmittel-aufnehmenden Schicht in der Erfindung bevorzugt in wenigstens einer aus der Beschichtungsflüssigkeit (A1) oder der Beschichtungsflüssigkeit (B1). Es ist besonders bevorzugt in der Beschichtungsflüssigkeit (A1). Auch bevorzugt ist ein Vernetzer zur Vernetzung des wasserlöslichen Harzes zumindest in einer aus der Beschichtungsflüssigkeit (A1) oder der Beschichtungsflüssigkeit (B1).

[0285] Die Bildung der vernetzten und gehärteten Farbmittel-aufnehmenden Schicht im Blatt ist hinsichtlich der Tintenabsorptionsfähigkeit und der Reißbeständigkeit der Schicht bevorzugt.

[0286] In der Erfindung kann die Beschichtungsflüssigkeit (A1) zur Bildung der Farbmittel-aufnehmenden Schicht, die wenigstens Teilchen (z.B. pyrogene Kieselerde) und ein wasserlösliches Harz (z.B. Polyvinylalkohol) enthält, zum Beispiel wie folgt hergestellt werden.

[0287] Teilchen aus pyrogener Kieselerde und ein Dispergiermittel werden zu Wasser hinzugegeben (zum Beispiel tragen Kieselerdeteilchen in Wasser 10 bis 20 Gew.% bei), werden darin mit einer Kolloidnaßmühle mit hoher Umdrehungszahl (z.B. CLEAMIX von M. Technic) unter hoher Umdrehung dispergiert, zum Beispiel mit 10 000 U/min (bevorzugt 5000 bis 20 000 U/min) für 20 Minuten (bevorzugt 10 bis 30 Minuten), dann werden ein Vernetzer (Bor-Verbindung) und eine wäßrige Polyvinylalkohol-(PVA)-Lösung hinzugegeben (zum Beispiel so, daß die hinzugegebene PVA-Menge etwa 1/3 des Gewichts der pyrogenen Kieselerde ist), und wenn die Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittel-aufnehmende Schicht ein anorganisches Beizmittel der Erfindung enthalten soll, wird das Beizmittel hinzugegeben, und dies wird unter der gleichen Umdrehungsbedingung wie zuvor dispergiert, um die beabsichtigte Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittel-aufnehmende Schicht herzustellen. Die so hergestellte Beschichtungsflüssigkeit ist in Form eines gleichförmigen Sols, und dieses wird auf einen Träger gemäß dem nachfolgend genannten Beschichtungsverfahren aufgetragen und zur Bildung der beabsichtigten, porösen Farbmittel-aufnehmenden Schicht mit einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur getrocknet.

[0288] Zur Herstellung der wäßrigen Dispersion aus der oben genannten pyrogenen Kieselerde und dem Dispergiermittel wird zuerst eine wäßrige Dispersion der pyrogenen Kieselerde hergestellt, und die resultierende wäßrige Dispersion kann zu einer wäßrigen Lösung des Dispergiermittels hinzugegeben werden, oder eine wäßrige Lösung des Dispergiermittels kann zur wäßrigen Dispersion aus pyrogener Kieselerde hinzugegeben werden, oder sie können alle gleichzeitig vermischt werden. Nach Wunsch kann nicht die wäßrige Dispersion von pyrogener Kieselerde, sondern die pulverförmige pyrogene Kieselerde selbst direkt zu einer wäßrigen Lösung von Dispergiermittel gegeben werden.

[0289] Nachdem die pyrogene Kieselerde und das Dispergiermittel vermischt wurden, wird die resultierende Mischung weiter unter Verwendung eines Dispergers dispergiert, um eine wäßrige Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 300 nm zu erhalten. Zum Erhalt der wäßrigen Dispersion können verschiedene herkömmliche Dispergiervorrichtungen wie Disperger mit hoher Umdrehung, Medium-gestützte Rührdisperger (z.B. Kugelmühlen, Sandmühlen), Ultraschalldisperger, Kolloidmühlen und Hochdruckdisperger verwendet werden. In der Erfindung werden zum effizienten Dispergieren von Klumpen von Teilchen, die sich bilden können, Rührdisperger, Kolloidmühlen oder Hochdruckdisperger bevorzugt verwendet.

[0290] Das Lösungsmittel in jedem Schritt kann ein beliebiges aus Wasser, organischen Lösungsmitteln oder ihren Mischungen sein. Die für den Beschichtungsvorgang verwendbaren organischen Lösungsmittel sind zum Beispiel Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol und Methoxypropanol; Ketone wie Aceton, Methylethylketon; und Tetrahydrofuran, Acetonitril, Ethylacetat und Toluol.

[0291] Als Dispergiermittel sind kationische Polymere verwendbar. Die kationischen Polymere sind zum Beispiel die hier oben als organisches Beizmittel genannten. Als Dispergiermittel sind auch Silan-Kuppler verwendbar.

[0292] Die Menge des Dispergiermittels ist bevorzugt 0,1 bis 30 %, besonders bevorzugt 1 bis 10 % der Teilchen.

[0293] Nach dem Bilden auf dem Träger kann die Farbmittel-aufnehmende Schicht kalandriert werden. Zum Beispiel wird sie unter Verwendung eines Superkalenders oder Glanzkalenders durch einen Walzenspalt unter Wärme und Druck geführt. So kalandriert nehmen die Oberflächenglätte, der Glanz, die Transparenz und Festigkeit der Schicht zu. Da jedoch die Kalandrierbehandlung häufig die Porosität der Schicht verringern wird (und zwar wird die Tintenabsorptionsfähigkeit der Schicht verringert werden), muß ihre Bedingung so gesteuert werden, daß die Porosität der Schicht nach der Kalandrierbehandlung nicht stark verringert ist.

[0294] Die Walzentemperatur in der Kalandrierbehandlung ist bevorzugt 30 bis 150°C, besonders bevorzugt 40 bis 100°C.

[0295] Der lineare Druck zwischen den Walzen in der Kalandrierbehandlung ist bevorzugt 50 bis 400 kg/cm, besonders bevorzugt 100 bis 200 kg/cm.

[0296] In bezug auf ihre Dicke muß die Farbmittel-aufnehmende Schicht eine Absorptionskapazität haben, die alle Flüssigkeitstropfen bei der Tintenstrahlaufzeichnung absorbieren kann. Deshalb muß die Dicke der Schicht in bezug auf ihre Porosität bestimmt werden. Wenn zum Beispiel die Menge der auf die Schicht aufzutragenden Tinte 8 nl/mm² ist und die Porosität der Schicht 60 % ist, muß die Dicke der Schicht wenigstens ca. 15 µm sein.

[0297] Unter dieser Berücksichtigung ist die Dicke der Farbmittel-aufnehmenden Schicht zur Tintenstrahlaufzeichnung bevorzugt 10 bis 50 µm.

[0298] Bevorzugt ist die Porengröße der Farbmittel-aufnehmenden Schicht 0,005 bis 0,030 µm, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,025 µm als Mediandurchmesser.

[0299] Die Porosität und der Porenmediandurchmesser können mit einem Quecksilberporosimeter (PORE-SIZER 9320-PC2, Marke von Shimadzu Corporation) gemessen werden.

[0300] Bevorzugt hat die Farbmittel-aufnehmende Schicht eine hohe Transparenz. Für dieses Kriterium ist die Trübung der auf einem transparenten Folienträger gebildeten Farbmittel-aufnehmenden Schicht bevorzugt höchstens 30 %, bevorzugt höchstens 20 %.

[0301] Die Trübung kann mit einem Trübungsmeßgerät (HGM-2DP von Suga Test Instruments Co., Ltd.) gemessen werden.

[0302] Ein Dispersion aus Polymerteilchen kann zu den Bestandteilschichten (z.B. Farbmittel-aufnehmende Schicht, rückseitige Schicht) des Tintenstrahlaufzeichnungsblattes in der Erfindung hinzugegeben werden. Die Dispersion aus Polymerteilchen dient der Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Beschichtungsfilms, zum Beispiel zur Verbesserung der Formstabilität des Films und zur Verhinderung des Wellens, Blockierens und Reißens des Films. Die Dispersion aus Polymerteilchen wird zum Beispiel in JP-A 62-245258 und 10-228076 beschrieben. Wenn eine Dispersion aus Polymerteilchen mit einer geringen Glasübergangstemperatur (nicht mehr als 40°C) zur Beizmittel-haltigen Schicht hinzugegeben wird, dann ist dies wirksam zur Verhinderung des Reißens und Wellens der Schicht. Wenn eine Dispersion aus Polymerteilchen mit einem hohen Glasübergangspunkt zur rückseitigen Schicht hinzugegeben wird, ist dies auch wirksam zur Verhinderung des Wellens der Schicht.

[0303] Das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt in der Erfindung kann auch gemäß den Verfahren hergestellt werden, die beschrieben werden in JP-A 10-81064, 10-119423, 10-157277, 10-217601, 11-348409, 2001-138621, 2000-43401, 2000-211235, 2000-309157, 2001-96897, 2001-138627, 11-91242, 8-2087, 8-2090, 8-2091 und 8-2093.

[0304] Eine Haftschrift kann auf dem Träger zur Erhöhung der Adhäsion zwischen der Farbmittel-aufnehmenden Schicht und dem Träger und zur geeigneten Kontrolle des elektrischen Widerstandes des Trägers gebildet werden.

[0305] Die Farbmittel-aufnehmende Schicht kann auf einer Oberfläche des Trägers oder auf beiden Oberflächen davon zur Verhinderung des Wellens und der Deformation des Trägers sein. Für den Fall, daß die Farbmittel-aufnehmende Schicht auf einer Oberfläche des Trägers für einen Overheadprojektor oder dgl. gebildet wird, kann eine Antireflexionsschicht auf der gegenüberliegenden Oberfläche oder beiden Oberflächen des Trägers zur Erhöhung der Lichtdurchlässigkeit durch den Träger gebildet werden.

[0306] Borsäure oder eine Bor-Verbindung können auf die Oberfläche des Trägers aufgetragen werden, die mit der Farbmittel-aufnehmenden Schicht beschichtet werden soll, und dann wird die Farbmittel-aufnehmende Schicht darauf gebildet, um den Oberflächenglanz und die Glätte der Farbmittel-aufnehmenden Schicht sicherzustellen, wodurch die gebildeten Bilder am Ausbluten unter Bedingungen hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit gehindert werden können.

<Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren>

[0307] Das System für das Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren der Erfindung ist nicht spezifisch definiert, und jedes bekannte System ist einsetzbar. Zum Beispiel ist ein beliebiges einsetzbar aus einem Ladungskontrollsystem des Ausstoßens von Tinte durch elektrostatische Anziehungskraft; ein Tropfen-nach-Bedarf-System (Druckpulssystem) unter Verwendung des Schwingungsdrucks einer piezoelektrischen Vorrichtung; ein akustisches Tintenstrahlsystem zur Umwandlung eines elektrischen Signals in einen akustischen Strahl, dessen Anlegen an Tinte und Ausstoßen der Tinte unter Strahlungsdruck; oder ein thermisches Tintenstrahlsystem zur Erwärmung von Tinte zur Bildung von Bläschen und zur Verwendung des resultierenden Drucks. Das Tintenstrahlaufzeichnungssystem schließt ein System des Ausstoßens einer großen Anzahl von kleinvolumigen Tröpfchen aus Phototinte mit geringer Konzentration, ein System der Verwendung von mehrfachen Tinten von im wesentlichen gleicher Farbe, die sich jedoch in der Konzentration zur Verbesserung der Bildqualität unterscheiden, und ein System zur Verwendung von farbloser transparenter Tinte ein.

[0308] Als nächstes wird der zweite Aspekt der Erfindung beschrieben (Referenz, nicht erfindungsgemäß).

<Tintenstrahl-Aufzeichnungstinte>

[0309] Die Tintenstrahl-Aufzeichnungstinte zur Verwendung im zweiten Aspekt der Erfindung ist die gleiche wie diejenige zur Verwendung im hier oben beschriebenen ersten Aspekt.

<Tintenstrahlaufzeichnungsblatt>

[0310] Das Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt in diesem Aspekt hat eine Farbmittelaufnahmeschicht zumindest auf einem Träger, und die Farbmittelaufnahmeschicht enthält wenigstens Aluminiumoxidteilchen oder Alumi-

umoxidhydrat.

[0311] Die in der Erfindung verwendeten Aluminiumoxidteilchen sind kristalline Teilchen aus Aluminiumoxid; und α -Aluminiumoxid, δ -Aluminiumoxid, γ -Aluminiumoxid, θ -Aluminiumoxid und κ -Aluminiumoxid sind bekannt. Darunter sind zur Verwendung in der Erfindung δ -Aluminiumoxid und γ -Aluminiumoxid bevorzugt. Hinsichtlich ihres Herstellungsverfahrens sind Aluminiumoxidteilchen bevorzugt, die durch ein Dampfphasenverfahren hergestellt werden. Konkret werden pyrogene Aluminiumoxidteilchen durch Hydrolysieren eines gasförmigen Metallchlorids in Gegenwart von Wasser erzeugt, das in einer Oxywasserstoffreaktion oder bei einer für die Reaktion charakteristischen Temperatur erzeugt wird.

[0312] Bevorzugt beträgt die mittlere Primärteilchengröße der Aluminiumoxidteilchen höchstens 100 nm, besonders bevorzugt höchstens 20 nm. Wenn sie die Aluminiumoxidteilchen mit einem durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von höchstens 20 nm enthält, kann die Farbmittelaufnahmeschicht eine erhöhte Porosität aufweisen, und die Tintenabsorptionsfähigkeit des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes kann dadurch erhöht werden.

[0313] In der Erfindung verwendetes Aluminiumoxidhydrat kann durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden: $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O})$

[0314] In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der Kristallmorphologie wird das Aluminiumoxidhydrat in Gibbsit, Bayerit, Norstrandit, Boehmit, Boehmitgel (Pseudoboehmit), Diaspor und amorphes Aluminiumoxid eingeteilt. Wenn n in der obigen Formel 1 ist, zeigt sie Aluminiumoxidhydrat mit einer Boehmitstruktur an; wenn n größer als 1, aber kleiner als 3 ist, zeigt sie Aluminiumoxidhydrat mit einer Pseudoboehmitstruktur an; und wenn n 3 oder größer ist, zeigt sie ein amorphes Aluminiumoxidhydrat an. Aluminiumoxidhydrat der Formel, in der n größer als 1, aber kleiner als 3 ist, ist bevorzugt zur Verwendung in der Erfindung.

[0315] Damit das Aluminiumoxidhydrat eine schnelle Tintenabsorption sicherstellt, ist es wünschenswert, daß der mittlere Porenradius des Aluminiumoxidhydrats 1 bis 20 nm beträgt, besonders bevorzugt 3 bis 10 nm. Innerhalb dieses Bereichs stellt das Aluminiumoxidhydrat sowohl eine schnelle Tintenabsorption als auch eine schnelle Tintenfixierung sicher, und es ist deshalb bevorzugt.

[0316] Damit das Aluminiumoxidhydrat eine gute Tintenabsorption sicherstellt, ist es wünschenswert, daß das Porenvolumen des Aluminiumoxidhydrats 0,1 bis 1 ml/g beträgt, besonders bevorzugt 0,4 bis 0,6 ml/g. Für den Fall, daß das Porenvolumen der Titenaufnahmeschicht zu hoch ist, kann die Titenaufnahmeschicht reißen oder zerstäuben; falls aber ihr Porenvolumen zu klein ist, wird die Tintenabsorption schlecht sein. Ebenfalls bevorzugt ist die Lösungsmittelabsorption der Titenaufnahmeschicht pro Einheitsfläche wenigstens 5 ml/m², besonders bevorzugt wenigstens 10 ml/m². Falls die Lösungsmittelabsorption pro Einheitsfläche der Schicht zu klein ist, wird Tinte auslaufen, speziell beim Mehrfarbdruck.

[0317] Damit das Aluminiumoxidhydrat zufriedenstellend den Farbstoff in der Tinte absorbieren und ihn fixieren kann, ist es wünschenswert, daß die BET-Oberflächenkennzahl des Aluminiumoxidhydrats 50 bis 500 m²/g beträgt.

[0318] Bezüglich seiner Form kann das in der Erfindung verwendete Aluminiumoxidhydrat tafelförmig, faserförmig, nadelartig, kugelförmig oder stäbchenartig sein. Hinsichtlich seiner Tintenabsorptionsfähigkeit ist das Aluminiumoxidhydrat vorzugsweise tafelförmig. Das tafelförmige Aluminiumoxidhydrat kann ein mittleres Seitenverhältnis von 3 bis 8 aufweisen, bevorzugt von 3 bis 6. Das Seitenverhältnis bezeichnet den Verhältnis des "Durchmessers" zur "Dicke" von Aluminiumoxidhydratteilchen. Der Durchmesser der Aluminiumoxidhydratteilchen bezeichnet den Durchmesser eines Kreises, dessen Fläche die gleiche wie die projizierte Fläche des Teilchens ist, das mit einem Elektronenmikroskop betrachtet wird. Falls das Seitenverhältnis der Teilchen kleiner als der obige Bereich ist, wird die Porengrößenverteilung der Titenaufnahmeschicht eng sein, und die Tintenabsorptionsfähigkeit der Schicht wird sich verringern. Falls andererseits das Seitenverhältnis größer als der obige Bereich ist, ist es schwierig, gleichförmige Aluminiumoxidhydratteilchen zu erzeugen.

[0319] Das Verfahren zur Herstellung des in der Erfindung verwendeten Aluminiumoxidhydrats ist nicht spezifisch definiert. Zu seiner Herstellung ist jedes bekannte Verfahren einsetzbar. Zum Beispiel wird ein Aluminiumalkoxid wie Aluminiumisopropoxid hydrolysiert; ein Aluminiumalkoxid mit einer langen Kohlenstoffkette (zum Beispiel Alkoxid mit 5 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 8 bis 22 Kohlenstoffatomen) wird in Gegenwart von Säure hydrolysiert; ein Aluminiumsalz wird mit Alkali neutralisiert; oder ein Aluminat wird hydrolysiert. Die physikalischen Eigenschaften, einschließlich der Teilchengröße, Porengröße, des Porenvolumens und der

Oberflächenkennzahl, des Aluminiumoxidhydrats können durch geeignetes Kontrollieren der Ausfällungstemperatur, der Reifungstemperatur, der Reifungszeit, des pH der Flüssigkeit, der Flüssigkeitskonzentration und der koexistierenden Verbindungen gesteuert werden.

[0320] Das Verfahren zur Herstellung von Aluminiumoxidhydrat aus Alkoxid wird zum Beispiel beschrieben in JP-PS 3,085,746, JP-A 2000-301829, 2000-108505 und 2000-108505.

[0321] In der Erfindung können die Aluminiumoxidteilchen oder das Aluminiumoxidhydrat mit beliebigen anderen Teilchen kombiniert werden, die nicht von der Wirkung der Erfindung ablenken. Die zusätzlichen Teilchen können organische Teilchen oder anorganische Teilchen sein. Jedoch ist es hinsichtlich der Tintenabsorptionsfähigkeit und der Bildstabilität wünschenswert, daß die Farbmittelaufnahmeschicht anorganische Teilchen enthält.

[0322] Wenn sie die zusätzlichen Teilchen enthält, kann die Farbmittelaufnahmeschicht eine poröse Struktur aufweisen, und ihre Tintenabsorptionsfähigkeit nimmt deshalb zu. Insbesondere wenn der Feststoffgehalt der Teilchen in der Farbmittelaufnahmeschicht wenigstens 50 Gew.% beträgt, besonders bevorzugt wenigstens 60 Gew.%, kann die Schicht eine bessere poröse Struktur aufweisen, und das Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt kann eine gute Tintenabsorptionsfähigkeit aufweisen. Der Feststoffgehalt der Teilchen in der Farbmittelaufnahmeschicht wird durch Berechnung auf Basis der Komponenten, ausgenommen Wasser, erhalten, die die Zusammensetzung der Farbmittelaufnahmeschicht ausmachen.

[0323] Die organischen Teilchen sind bevorzugt Polymerteilchen, die zum Beispiel durch Emulsionspolymerisation, Mikroemulsionspolymerisation, seifenfreie Polymerisation, Saatpolymerisation, Dispersionspolymerisation oder Suspensionpolymerisation erhalten werden. Sie sind pulverförmigene, Latex- oder Emulsionspolymerteilchen aus zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polyacrylat, Polyamid, Siliconharz, Phenolharz oder natürlichen Polymeren.

[0324] Die anorganischen Teilchen sind zum Beispiel Kieselerdeteilchen, kolloidale Kieselerde, Titandioxid, Bariumsulfat, Calciumsilicat, Zeolith, Kaolinit, Halloysit, Glimmer, Talkum, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumsulfat, Zinkoxid, Zinkhydroxid, Calciumsilicat, Magnesiumsilicat, Zirkoniumoxid, Zirkoniumhydroxid, Ceroxid, Lanthanoxid und Yttriumoxid. Darunter sind Kieselerdeteilchen und kolloidale Kieselerde bevorzugt. Wenn hier verwendet, können die Teilchen Primärteilchen direkt als solche sein, oder sie können Sekundärteilchen bilden. Bevorzugt haben die Teilchen einen durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von höchstens 2 µm, besonders bevorzugt höchstens 200 nm.

[0325] Besonders bevorzugt zur Verwendung in der Erfindung sind Kieselerdeteilchen mit einem durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von höchstens 30 nm oder kolloidale Kieselerde mit einem durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von höchstens 30 nm; und noch mehr bevorzugt sind solche Kieselerdeteilchen.

[0326] In Abhängigkeit von ihrem Herstellungsverfahren werden Kieselerdeteilchen allgemein in zwei Typen unterteilt, Teilchen des Naßverfahrens und Teilchen des Trockenverfahrens (pyrogen). Im Naßverfahren wird aktive Kieselerde durch Säurehydrolyse von Silicaten gebildet, und diese wird zu einem geeigneten Grad polymerisiert und zum Erhalt von wasserhaltiger Kieselerde ausgeflockt. Dies ist die Hauptrichtung des Verfahrens. Andererseits schließt das Dampfphasenverfahren zwei Typen ein; eines umfaßt eine Hochtemperatur-Dampfphasenhydrolyse von Siliciumhalogenid, um wasserfreie Kieselerde zu erhalten (Flammenhydrolyse), und das andere umfaßt die thermisch Reduktionsverdampfung von Quarzsand und Koks in einem elektrischen Ofen, gefolgt von Oxidation in Luft, um ebenfalls wasserfreie Kieselerde zu erhalten (Lichtbogenverfahren). Diese zwei sind die Hauptrichtung des Dampfphasenverfahrens. Die "pyrogene Kieselerde" bezeichnet wasserfreie Kieselerdeteilchen, die im Dampfphasenverfahren erhalten werden. Für die in der Erfindung verwendeten Kieselerdeteilchen sind die pyrogenen Kieselerdeteilchen besonders bevorzugt.

[0327] Die pyrogene Kieselerde unterscheidet sich von wasserhaltiger Kieselerde hinsichtlich der Dichte der Oberflächen-Silanolgruppen und der Gegenwart oder Abwesenheit von Poren darin, und die zwei unterschiedlichen Typen von Kieselerde besitzen unterschiedliche Eigenschaften. Die pyrogene Kieselerde ist geeignet zur Bildung einer dreidimensionalen Struktur hoher Porosität. Obwohl es nicht eindeutig ist, kann der Grund darin liegen, daß die Silanolgruppendichte in den Oberflächen der Teilchen von wasserhaltiger Kieselerde hoch ist, konkret von 5 bis 8/nm², und die Kieselerdeteilchen können leicht in dichter Weise aggregieren, während andererseits die Silanolgruppendichte in den Oberflächen der pyrogenen Kieselerdeteilchen gering ist, konkret von 2 bis 3/nm², und die Teilchen flocken kaum aus, wodurch eine Struktur hoher Porosität gebildet

wird.

(Wasserlösliches Harz)

[0328] In einer bevorzugten Ausführungsform des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes in der Erfindung wird die Farbmittelaufnahmeschicht durch Auftragen einer Dispersion aus den oben genannten Teilchen mit einem wasserlöslichen Harz auf einen Träger gebildet.

[0329] Für das wasserlösliche Harz sind beispielsweise die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen einsetzbar.

[0330] Vor allem ist Polyvinylalkoholharz besonders bevorzugt. Besonders bevorzugt ist Polyvinylalkoholharz mit einem Verseifungsgrad von 70 bis 100 %, noch mehr bevorzugt von 80 bis 99,5 %. Für Beispiele für den Polyvinylalkohol dieses Typs wird auf diejenigen verwiesen, die in den hier im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung aufgeführten Literaturstellen beschrieben werden.

[0331] Beispiele für andere wasserlösliche Harze als Polyvinylalkoholharze, die ebenfalls hier verwendbar sind, sind die in JP-A-2001-205919, 2002-264489 und in den Absätzen [0011] bis [0014] aus JP-A-11-165461 beschriebenen Verbindungen.

[0332] Eines oder mehrerer dieser wasserlöslichen Harze können hier entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden.

[0333] Bevorzugt ist der Gehalt des wasserlöslichen Harzes der Farbmittelaufnahmeschicht in der Erfindung 9 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 12 bis 33 Gew.% des Gesamtfeststoffgehalts der Schicht.

[0334] Für den Fall, daß das Polyvinylalkoholharz mit einem anderen wasserlöslichen Harz in der Erfindung kombiniert wird, ist das Verhältnis des Polyvinylalkoholharzes zu allen wasserlöslichen Harzen bevorzugt wenigstens 50 Gew.%, besonders bevorzugt wenigstens 70 Gew.%.

(Gehaltsverhältnis von Teilchen zu wasserlöslichem Harz)

[0335] Das Gewichtsgehaltsverhältnis der Teilchen (x) zum wasserlöslichen Harz (y), das PB-Verhältnis x/y, hat einen bedeutenden Einfluß auf die Filmstruktur und Filmfestigkeit der Farbmittelaufnahmeschicht. Falls konkret das Gewichtsgehaltsverhältnis, das PB-Verhältnis, hoch ist, sind die Porosität, das Porenvolumen und die Oberfläche (pro Einheitsmasse) der Schicht alle hoch, aber ihre Dichte und Festigkeit neigen dazu abzunehmen.

[0336] In der Farbmittelaufnahmeschicht in der Erfindung ist das Gewichtsgehaltsverhältnis, das PB-Verhältnis x/y, bevorzugt von 1,5/1 bis 10/1 aus den folgenden Gründen: Falls das PB-Verhältnis zu hoch ist, ist die Filmfestigkeit der Schicht gering und die Schicht reißt leicht im trockenen Zustand; aber falls es zu klein ist, wird das Harz die Poren in der Schicht auffüllen, wodurch die Schichtporosität abgesenkt wird, und die Tintenabsorptionsfähigkeit der Schicht wird dadurch verringert. Um diese Probleme auszuräumen, ist das PB-Verhältnis bevorzugt im obigen Bereich.

[0337] Während es durch das Transportsystem in einem Tintenstrahlendrucker läuft, kann das Aufzeichnungsblatt Spannung erfahren, und deshalb muß die Festigkeit seiner Farbmittelaufnahmeschicht hoch sein. Wenn das Blatt geschnitten wird, sollte seine Farbmittelaufnahmeschicht zusätzlich nicht reißen oder sich ablösen, und deshalb muß die Festigkeit der Schicht hoch sein. Unter dieser Berücksichtigung ist das Gewichtsverhältnis x/y bevorzugt höchstens 5/1. Damit die Schicht die Fähigkeit zur schnellen Absorption von Tinte in Tintenstrahl Druckern hat, ist das Verhältnis besonders bevorzugt wenigstens 2/1.

(Vernetzer)

[0338] Der Vernetzer zur Verwendung im zweiten Aspekt der Erfindung kann der gleiche wie der hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung bezeichnete sein.

(Beizmittel)

[0339] In der Erfindung enthält die Farbmittelaufnahmeschicht ein Beizmittel zur Verbesserung der Wasser-

beständigkeit und der Ausblutungsbeständigkeit bei Lagerung der darin erzeugten Bilder.

[0340] Das Beizmittel ist bevorzugt ein organisches Beizmittel, ein kationisches Polymer (kationisches Beizmittel), oder ein anorganisches Beizmittel. Das Beizmittel in der Farbmittelaufnahmeschicht wechselwirkt mit dem Farbmittel, dem anionischen Farbstoff in der flüssigen Tinte, und stabilisiert das Farbmittel und verbessert deshalb die Wasserbeständigkeit und die Ausblutungsbeständigkeit bei Lagerung der erzeugten Bilder. Ein oder mehrere unterschiedliche Typen von organischen Beizmitteln und anorganischen Beizmitteln können hier verwendet werden, oder ein organisches Beizmittel und ein anorganisches Beizmittel können zur vorliegenden Verwendung kombiniert werden.

[0341] Das Beizmittel kann zur Beschichtungsflüssigkeit A hinzugegeben werden, die Teilchen und ein wasserlösliches Harz enthält. Falls es mit den Teilchen wechselwirken kann, kann das Beizmittel jedoch zur Beschichtungsflüssigkeit B hinzugegeben werden.

[0342] Für das kationische Beizmittel wird auf diejenigen verwiesen, die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschrieben werden.

[0343] Angesichts der Ausblutungsbeständigkeit bei Lagerung sind Verbindungen mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 500 bis 100 000 bevorzugt für das organische Beizmittel für die vorliegende Verbindung.

[0344] Für den Fall, daß ein Beizmittel in der basischen Lösung (Beschichtungsflüssigkeit B) mit einem pH von wenigstens 7,1 ist, enthält das Beizmittel bevorzugt wenigstens ein kationisches Polymer mit einer primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppe. Beispiele für das kationische Polymer mit einer primären Amino-Gruppe sind Polyallylamin und seine Derivate. Die Derivate schließen zum Beispiel ein: Salze von Polyallylamin mit Säure (worin die Säure anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure, organische Säuren wie Methansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Essigsäure, Propionsäure, Zimtsäure, (Meth)acrylsäure und ihre Kombinationen einschließt; und nur ein Teil des Allylamins braucht zu seinem Salz umgewandelt sein), durch Polymerreaktion von Polyallylamin erzeugte Derivate und Copolymere von Polyallylamin mit einem anderen copolymerisierbaren Monomer (Beispiele für das Monomer sind (Meth)acrylate, Styrole, (Meth)acrylamide, Acrylnitril und Vinylester).

[0345] Beispiele für Polyallylamin und seine Derivate werden beschrieben in JP-B 62-31722, 2-14364, 63-43402, 63-43403, 63-45721, 63-29881, 1-26362, 2-56365, 2-57084, 4-41686, 6-2780, 6-45649, 6-15592, 4-68622; den japanischen Patenten 3,199,277, 3,008,369; JP-A 10-330427, 11-21321, 2000-281728, 2001-106736, 62-256801, 7-173286, 7-213897, 9-235318, 9-302026, 11-21321; WO 99/21901, WO 99/19372; JP-A 5-140213 und JP-T 11-506488.

[0346] Ein anorganisches Beizmittel kann hier verwendet werden, und es schließt mehrwertige wasserlösliche Metallsalz- und hydrophobe Metallsalzverbindungen ein.

[0347] Beispiele für das anorganische Beizmittel sind Salze und Komplexe mit einem Metall, das ausgewählt ist aus Magnesium, Aluminium, Calcium, Scandium, Titan, Vanadium, Mangan, Eisen, Nickel, Kupfer, Zink, Gallium, Germanium, Strontium, Yttrium, Zirkonium, Molybdän, Indium, Barium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Dysprosium, Erbium, Ytterbium, Hafnium, Wolfram und Bismut.

[0348] Konkret sind sie beispielsweise Calciumacetat, Calciumcarbonat, Calciumformiat, Calciumsulfat, Bariumacetat, Bariumsulfat, Bariumphosphat, Manganchlorid, Manganacetat, Manganformiatdihydrat, Manganammoniumsulfathexahydrat, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-ammoniumchloriddihydrat, Kupfersulfat, Cobaltchlorid, Cobaltthiocyanat, Cobaltsulfat, Nickelsulfathexahydrat, Nickelchloridhexahydrat, Nickelacetattetrahydrat, Nickelammoniumsulfathexahydrat, Nickelamidossulfattetrahydrat, Aluminiumsulfat, Aluminiumalaun, Aluminiumchlorohydrat, Aluminiumsulfit, Aluminiumthiosulfat, Aluminiumsequichlorohydrat, Aluminiumnitrat-9-hydrat, Aluminiumchloridhexahydrat, basisches Aluminiumlactat, Eisen(II)-bromid, Eisen(II)-chlorid, Eisen(III)-chlorid, Eisen(II)-sulfat, Eisen(III)-sulfat, Zinkphenolsulfonat, Zinkbromid, Zinkchlorid, Zinknitrathexahydrat, Zinksulfat, Titanatetrachlorid, Tetraisopropyltitanat, Titanacetylacetonat, Titanlactat, Zirkoniumacetylacetonat, Zirkonylacetat, Zirkonylsulfat, Ammoniumzirkoniumcarbonat, Zirkonyllactat, Zirkonylsuccinat, Zirkonyloxalat, Zirkonylstearat, Zirkonyloctylat, Zirkonylnitrat, Ammoniumzirkoniumacetat, Kaliumzirkoniumcarbonat, Natriumzirkoniumlactat, basisches Zirkoniumglycinat, basisches Aluminiumsulfat, basisches Aluminiumnitrat, basisches Aluminiumsulfamat, basisches Aluminiumformiat, basisches Aluminiumacetat, basisches Aluminiumglycinat, Zirkoniumoxychlorid, Zirkoniumhydroxychlorid, Chromacetat, Chromsulfat, Magnesiumsulfat, Ma-

gnesiumchloridhexahydrat, Magnesiumcitrat-9-hydrat, Natriumphosphowolframat, Natriumwolframcitrat, 12-Wolframophosphorsäure-n-hydrat, 12-Wolframokieselsäure-26-hydrat, Molybdänchlorid, 12-Molybdophosphorsäure-n-hydrat, Galliumnitrat, Germaniumnitrat, Strontiumnitrat, Yttriumacetat, Yttriumchlorid, Yttriumnitrat, Indiumnitrat, Lanthannitrat, Lanthanchlorid, Lanthanacetat, Lanthanbenzoat, Cerchlorid, Cersulfat, Cerocetylrat, Praseodymnitrat, Neodymnitrat, Samariumnitrat, Europiumnitrat, Gadoliniumnitrat, Dysprosiumnitrat, Erbiumnitrat, Ytterbiumnitrat, Hafniumchlorid, Bismutnitrat, etc.

[0349] Als in der Erfindung verwendetes anorganisches Beizmittel sind aluminiumhaltige Verbindungen, titanhaltige Verbindungen, zirkoniumhaltige Verbindungen und Metallverbindungen (Salze oder Komplexe) der Gruppe IIIB des Periodensystems bevorzugt.

[0350] Die Menge des Beizmittels, die in der Farbmittelaufnahmeschicht in der Erfindung sein kann, ist bevorzugt 0,01 bis 5 g/m², besonders bevorzugt 0,1 bis 3 g/m².

(Andere Komponenten)

[0351] Für die optionalen Komponenten, die im Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt im zweiten Aspekt der Erfindung sein können, wird auf diejenigen verwiesen, die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschrieben werden.

(Träger)

[0352] Für den Träger zur Verwendung im zweiten Aspekt der Erfindung wird auf diejenigen verwiesen, die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschrieben werden.

(Herstellung des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes)

[0353] In der Erfindung kann die Farbmittelaufnahmeschicht auf dem Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt in jedem bekannten Beschichtungsverfahren, das nicht spezifisch definiert ist, gebildet werden. Dafür ist zum Beispiel jeder aus einem Extrusionsdüsenbeschichter, einem Luftmesserbeschichter, einem Rakelbeschichter, einem Stabrakelbeschichter, einem Messerbeschichter, einem Abquetschbeschichter, einem Umkehrwalzenbeschichter oder einem Spiralfilmbeschichter verwendbar. Eine oder mehrere Farbmittelaufnahmeschichten können auf dem Träger mit einer einschichtigen oder mehrschichtigen Struktur gebildet werden. Zusätzlich kann das Blatt zusätzlich eine Tintenlösungsmittel-Absorptionsmittelschicht, eine Zwischenschicht, eine Schutzschicht und andere aufweisen. In der Erfindung kann das anorganische Beizmittel in jeder Farbmittelaufnahmeschicht oder um die Tintenaufnahmefläche des Blattes sein.

[0354] Spezifisch ist es wünschenswert, daß die Farbmittelaufnahmeschicht durch Auftragen einer ersten Beschichtungsflüssigkeit (diese wird hier nachfolgend als "Beschichtungsflüssigkeit (A2)" bezeichnet), die wenigstens Teilchen und ein wasserlösliches Harz enthält, auf einen Träger, durch Auftragen einer zweiten Beschichtungsflüssigkeit (diese wird hier nachfolgend als "Beschichtungsflüssigkeit (B2)" bezeichnet), die wenigstens ein Beizmittel enthält und einen pH von 7,1 oder mehr hat, auf die Überzugsschicht entweder (1) gleichzeitig mit der Beschichtung oder (2) während die gebildete Überzugsschicht getrocknet wird, aber bevor sie eine sinkende Trocknungsrate aufweist, und durch Vernetzen und Härten der Überzugsschicht mit der darauf aufgetragenen zweiten Beschichtungsflüssigkeit gebildet wird (Naß-auf-Naß-Verfahren). Im Verfahren ist das anorganische Beizmittel in der Farbmittelaufnahmeschicht in der Erfindung bevorzugt in wenigstens einer aus der Beschichtungsflüssigkeit (A2) oder der Beschichtungsflüssigkeit (B2). Es ist besonders bevorzugt in der Beschichtungsflüssigkeit (A2). Ebenfalls bevorzugt ist ein Vernetzer zum Vernetzen des wasserlöslichen Harzes zumindest in einer aus der Beschichtungsflüssigkeit (A2) oder der Beschichtungsflüssigkeit (B2). Der pH der Beschichtungsflüssigkeit (B2) ist bevorzugt wenigstens 7,5 und besonders bevorzugt wenigstens 8.

[0355] Die Bildung der vernetzten und gehärteten Farbmittelaufnahmeschicht im Blatt ist hinsichtlich der Tintenabsorptionsefähigkeit und der Reißbeständigkeit der Schicht bevorzugt.

[0356] In der Erfindung kann die Beschichtungsflüssigkeit (A2) zur Bildung der Farbmittelaufnahmeschicht, die wenigstens Teilchen (zum Beispiel pyrogenes Aluminiumoxid) und ein wasserlösliches Harz (z.B. Polyvinylalkohol) enthält, zum Beispiel wie folgt hergestellt werden.

[0357] Teilchen aus pyrogenem Aluminiumoxid und einem Dispergiermittel werden zu Wasser hinzugegeben (zum Beispiel Aluminiumoxidteilchen in Wasser tragen zu 10 bis 20 Gew.% bei), darin mit einer Naßkolloid-

mühle mit hoher Umdrehung (z.B. CLEAMIX Von M. Technic unter Bedingungen hoher Umdrehung) dispergiert, zum Beispiel mit 10 000 U/min (bevorzugt 5000 bis 20 000 U/min) für 20 Minuten (bevorzugt 10 bis 30 Minuten), dann werden ein Vernetzer (Borverbindung) und eine wäßrige Polyvinylalkohol-(PVA)-Lösung hinzugegeben (zum Beispiel so, daß die hinzugegebene Menge an PVA etwa 1/3 des Gewichts des pyrogenen Aluminiumoxids sein kann), und wenn die Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittelaufnahmeschicht ein anorganisches Beizmittel enthalten soll, wird das Beizmittel hinzugegeben, und dieses wird unter der gleichen Umdrehungsbedingung wie zuvor dispergiert, um die beabsichtigte Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittelaufnahmeschicht herzustellen. So hergestellt ist die Beschichtungsflüssigkeit in Form eines gleichförmigen Sols, und dieses wird auf einen Träger gemäß dem nachfolgend genannten Beschichtungsverfahren aufgetragen und getrocknet, um darauf die beabsichtigte poröse Farbmittelaufnahmeschicht mit einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur zu bilden.

[0358] Zur Herstellung der wäßrigen Dispersion aus dem oben genannten pyrogenen Aluminiumoxid und Dispergiermittel wird zuerst eine wäßrige Dispersion des pyrogenen Aluminiumoxids hergestellt, und die resultierende wäßrige Dispersion kann zu einer wäßrigen Lösung des Dispergiermittels gegeben werden, oder eine wäßrige Lösung aus Dispergiermittel kann zur wäßrigen Dispersion aus pyrogenem Aluminiumoxid gegeben werden, oder sie können alle gleichzeitig vermischt werden. Nach Wunsch braucht nicht die wäßrige Dispersion aus pyrogenem Aluminiumoxid, sondern das pulverförmige pyrogene Aluminiumoxid selbst kann direkt zu einer wäßrigen Lösung des Dispergiermittels hinzugegeben werden.

[0359] Nachdem das pyrogene Aluminiumoxid und das Dispergiermittel vermischt wurden, wird die resultierende Mischung weiter unter Verwendung einer Dispergiermaschine dispergiert, um eine wäßrige Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 300 nm zu erhalten. Zum Erhalt der wäßrigen Dispersion können verschiedene herkömmliche Dispergiermaschinen verwendet werden, wie zum Beispiel Dispergiermaschinen mit hoher Umdrehung, Rührdispergiermaschinen mit Mediumunterstützung (z.B. Kugelmøhlen, Sandmøhlen), Ultraschalldispergiermaschinen, Kolloidmøhlen und Hochdruckdispergiermaschinen. In der Erfindung werden zum effizienten Dispergieren von Klumpen von Teilchen, die gebildet werden können, Rührdispergiermaschinen, Kolloidmøhlen oder Hochdruckdispergiermaschinen bevorzugt verwendet.

[0360] Für die Einzelheiten des Lösungsmittels in jedem Schritt, des Dispergiermittels, der Menge des Dispergiermittels relativ zu den Teilchen, der Kalandrierbehandlung der Farbmittelaufnahmeschicht, der Dicke der Farbmittelaufnahmeschicht, der Porengröße der Farbmittelaufnahmeschicht, der Transparenz der Farbmittelaufnahmeschicht, der Dispersion der Polymerteilchen, die gegebenenfalls zu den Bestandteilschichten des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes hinzugegeben werden, und des Verfahrens zur Herstellung des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes im zweiten Aspekt der Erfindung wird auf diejenigen verwiesen, die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschrieben werden.

<Tintenstrahlauzeichnungsverfahren>

[0361] Für die Modi des Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahrens des zweiten Aspekts der Erfindung wird auf diejenigen verwiesen, die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschrieben werden.

[0362] Als nächstes wird der dritte Aspekt der Erfindung beschrieben.

<Tintenstrahlauzeichnungstinte>

[0363] Die Tintenstrahlauzeichnungstinte zur Verwendung im dritten Aspekt der Erfindung ist die gleiche wie diejenige zur Verwendung im hier oben beschriebenen ersten Aspekt.

<Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt>

[0364] Das Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt in diesem Aspekt hat eine Farbmittelaufnahmeschicht zumindest auf einem Träger, und die Farbmittelaufnahmeschicht enthält ein kationisches Polymer mit wenigstens einer aus primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppen.

[0365] Das kationische Polymer mit einer beliebigen aus primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppen ist bevorzugt eine Verbindung mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 500 bis 100 000 hinsichtlich seiner Fähigkeit zur Verbesserung der Tintenabsorptionsfähigkeit der Farbmittelaufnahmeschicht.

[0366] Das kationische Polymer mit einer beliebigen aus primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppen

pen schließt zum Beispiel ein: Polyethylenimin, Polyvinylamin, Polyallylamin, Chitosan, eine Amino-Gruppe aufweisende (Meth)acrylat- oder Acrylamid-Polymere (z.B. Poly(dialkylaminoethyl(meth)acrylate), Poly(dialkylaminoethyl(meth)acrylamide), Poly(dialkylaminopropyl(meth)acrylate), Poly(dialkylaminopropyl(meth)acrylamide)) und ihre Derivate und Copolymere mit jedem anderen copolymerisierbaren Monomer (zum Beispiel (Meth)acrylate (z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Stearylmetacrylat, Trimethyl-2-methacryloyloxyammoniumchlorid, N,N-Dimethyl-N-vinylbenzylammoniumchlorid) und (Meth)acrylamide (z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylmethacrylamid, Butylacrylamid, t-Butylacrylamid), N-Vinylimidazol, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon, Cyanoacrylate). Darunter sind zur vorliegenden Verwendung Polyvinylamin, Polyallylamin und deren Derivate besonders bevorzugt.

[0367] Polyallylamin zur vorliegenden Verwendung ist ein Polymer, das durch Polymerisation von Monoallylamin (einschließlich seiner Salze) hergestellt wird.

[0368] Das Polyallylamin und seine Derivate zur vorliegenden Verwendung können alle bekannten sein. Die Derivate schließen beispielsweise ein: Salze von Polyallylamin mit Säure (worin die Säure anorganische Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure, organische Säuren wie Methansulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Essigsäure, Propionsäure, Zimtsäure, (Meth)acrylsäure und deren Kombinationen einschließt; und nur ein Teil des Allylamins braucht zu seinem Salz umgewandelt zu sein), durch Polymerreaktion von Polyallylamin hergestellte Derivate und Copolymere von Allylamin mit jedem anderen copolymerisierbaren Monomer (Beispiele für das Monomer sind (Meth)acrylate, Styrole, (Meth)acrylamide, Acrylnitril und Vinylester).

[0369] Beispiele für Polyallylamin und seine Derivate werden beschrieben in JP-B-62-31722, 2-14364, 63-43402, 63-43403, 63-45721, 63-29881, 1-26362, 2-56365, 2-57084, 4-41686, 6-2780, 6-45649, 6-15592, 4-68622, in den japanischen Patenten 3,199,227, 3,008,369; JP-A 10-330427, 11-21321, 2000-281728, 2001-106736, 62-256801, 7-173286, 7-213897, 9-235318, 9-302026, 11-21321; WO 99/21901, WO 99/19372; JP-A 5-140213 und JP-T 11-506488.

[0370] Das Polyvinylamin und seine Derivate zur vorliegenden Verwendung können alle bekannten sein. Für die Derivate von Polyvinylamin wird auf die oben erwähnten Derivate von Polyallylamin verwiesen.

[0371] Beispiele von Polyvinylamin und seine Derivate werden beschrieben in JP-B 5-35162, 5-35163, 5-35164, 5-88846; JP-A 7-118333, 2000-344990; und in den japanischen Patenten 2,648,847, 2,661,677.

[0372] Für das kationische Polymer mit einer beliebigen aus primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppen zur vorliegenden Verwendung sind Polyallylamin und seine Derivate besonders bevorzugt.

(Wasserlösliches Harz)

[0373] Bevorzugt enthält die Farbmittelaufnahmeschicht des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes in der Erfindung ein wasserlösliches Harz.

[0374] Für die Einzelheiten des wasserlöslichen Harzes wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

[0375] Vor allem ist Polyvinylalkoholharz bevorzugt als wasserlösliches Harz. Für die Einzelheiten des Polyvinylalkoholharzes wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

[0376] Beispiele für andere wasserlösliche Harze als Polyvinylalkoholharze, die hier auch verwendbar sind, sind die in JP-A 2001-205919, 2002-264489 und in den Absätzen [0011] bis [0014] aus JP-A 11-165461 beschriebenen Verbindungen.

[0377] Eines oder mehrere dieser wasserlöslichen Harze können hier entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden.

[0378] Bevorzugt ist der Gehalt des wasserlöslichen Harzes der Farbmittelaufnahmeschicht in der Erfindung 9 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 12 bis 33 Gew.% des Gesamtfeststoffgehalts der Schicht.

(Teilchen)

[0379] Für die Teilchen zur Verwendung im dritten Aspekt der Erfindung wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

(Gehaltsverhältnis von Teilchen zu wasserlöslichem Harz)

[0380] Für die Einzelheiten des Gehaltsverhältnis der Teilchen zum wasserlöslichen Harz im dritten Aspekt der Erfindung wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

(Vernetzer)

[0381] Für den Vernetzer zur Verwendung im dritten Aspekt der Erfindung wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

(Beizmittel)

[0382] In der Farbmittelaufnahmeschicht in der Erfindung kann das kationische Polymer, das wenigstens eine aus den primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppen aufweist, mit einem Polymer mit einer quaternären Ammoniumsalz-Gruppe, ausgenommen das kationische Polymer, das wenigstens eine aus einer primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppe aufweist, oder mit einem anorganischen Beizmittel zur Verbesserung der Wasserbeständigkeit und der Ausblutungsbeständigkeit bei der Lagerung der darin erzeugten Bilder kombiniert werden.

[0383] Eines der organischen Beizmittel und anorganischen Beizmittel kann hier einzeln verwendet werden, oder die zwei organischen und anorganischen Beizmittel können kombiniert werden.

[0384] Für den Fall, daß das kationische Polymer, das wenigstens eine aus primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppen aufweist, mit einem anderen Beizmittel in der Erfindung kombiniert wird, kann das Mischungsverhältnis in Abhängigkeit vom Gleichgewicht aus Lagerstabilität und Ausblutungsbeständigkeit der Schicht bestimmt werden. Bevorzugt ist das Verhältnis des kationischen Polymers, das wenigstens eine aus primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppen aufweist, wenigstens 10 %, besonders bevorzugt wenigstens 20 % des kombinierten Beizmittels.

[0385] Das Beizmittel kann zur Beschichtungsflüssigkeit A hinzugegeben werden, die Teilchen und ein wasserlösliches Harz enthält. Falls es jedoch mit den Teilchen wechselwirken kann, kann das Beizmittel zur Beschichtungsflüssigkeit B hinzugegeben werden.

[0386] Die Beispiele für ein Polymer mit einer quaternären Ammoniumsalz-Gruppe zur Verwendung mit dem kationischen Polymer sind wie im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschrieben.

[0387] Die Beispiele für das anorganische Beizmittel sind wie im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschrieben.

(Andere Komponenten)

[0388] Für die anderen Komponenten, die gegebenenfalls im Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt im dritten Aspekt der Erfindung sind, wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

(Träger)

[0389] Für die Einzelheiten des Trägers zur Verwendung im dritten Aspekt der Erfindung wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

(Herstellung des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes)

[0390] Bevorzugt wird die Farbmittelaufnahmeschicht im Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt in der Erfindung durch Auftragen einer ersten Beschichtungsflüssigkeit (diese wird hier nachfolgend als "Beschichtungsflüssigkeit (A3)" bezeichnet werden), die wenigstens Teilchen und ein wasserlösliches Harz enthält, auf einen Träger,

Auftragen einer zweiten Beschichtungsflüssigkeit (diese wird hier nachfolgend als "Beschichtungsflüssigkeit (B3)" bezeichnet werden), die wenigstens ein Beizmittel enthält und einen pH von 7,1 oder mehr hat, auf die Überzugsschicht entweder (1) gleichzeitig mit der Beschichtung oder (2) während die erzeugte Überzugsschicht getrocknet wird, bevor sie eine sinkende Trocknungsrate aufweist, und Vernetzen und Härten der Überzugsschicht mit der darauf aufgetragenen zweiten Überzugsschicht gebildet (Naß-auf-Naß-Verfahren). Der pH der Beschichtungsflüssigkeit (B3) ist bevorzugt wenigstens 7,5 und besonders bevorzugt wenigstens 8. Im Verfahren ist das kationische Polymer, das eine beliebige aus primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppen aufweist, in der Erfindung bevorzugt in wenigstens einer aus der Beschichtungsflüssigkeit (A3) oder der Beschichtungsflüssigkeit (B3). Besonders bevorzugt ist das kationische Polymer, das wenigstens eine aus primären, sekundären oder tertiären Amino-Gruppen aufweist, in der Beschichtungsflüssigkeit (B3). Ebenfalls bevorzugt ist ein Vernetzer zur Vernetzung des wasserlöslichen Harzes auch in wenigstens einer aus der Beschichtungsflüssigkeit (A3) oder der Beschichtungsflüssigkeit (B3).

[0391] Die Bildung der so vernetzten und gehärteten Farbmittelaufnahmeschicht im Blatt ist bevorzugt hinsichtlich der Tintenabsorptionsfähigkeit und der Reißbeständigkeit der Schicht.

[0392] Die oben genannte Ausführungsform ist bevorzugt, da viel Beizmittel in der Oberfläche der Farbmittelaufnahmeschicht sein kann und das Tintenstrahl-Farbmittel vollständig dadurch gebeizt werden kann, wodurch die Wasserbeständigkeit der gedruckten Buchstaben und gedruckten Bilder verbessert wird. Ein Teil des Beizmittels kann auch in der Beschichtungsflüssigkeit (A3) sein. In diesem Fall können das Beizmittel in der Beschichtungsflüssigkeit (A3) und dasjenige in der Beschichtungsflüssigkeit (B3) gleich oder verschieden sein.

[0393] In der Erfindung kann die Beschichtungsflüssigkeit (A3) zur Bildung der Farbmittelaufnahmeschicht, die wenigstens Teilchen (z.B. pyrogene Kiesel Erde) und ein wasserlösliches Harz (z.B. Polyvinylalkohol) enthält, zum Beispiel wie folgt hergestellt werden.

[0394] Teilchen aus pyrogener Kiesel Erde und ein Dispergiermittel werden zu Wasser hinzugegeben (zum Beispiel Kiesel Erdeteilchen in Wasser tragen zu 10 bis 20 Gew.% bei), darin mit einer Naßkolloidmühle mit hoher Umdrehung (z.B. CLEAMIX von M. Technic) unter der Bedingung hoher Umdrehung, zum Beispiel mit 10 000 U/min (bevorzugt 5000 bis 20 000 U/min), für 20 Minuten (bevorzugt 10 bis 30 Minuten) dispergiert, dann werden ein Vernetzer (Bor-Verbindung) und eine wäßrige Polyvinylalkohol-(PVA)-Lösung hinzugegeben (zum Beispiel so, daß die Menge des hinzugegebenen PVA ca. 1/3 (gewichtsbezogen) der pyrogenen Kiesel Erde ist), und dies wird unter der gleichen Umdrehungsbedingung wie zuvor dispergiert, um die beabsichtigte Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittelaufnahmeschicht herzustellen. So hergestellt ist die Beschichtungsflüssigkeit in Form eines gleichförmigen Sols, und dies wird auf einen Träger gemäß dem unten genannten Beschichtungsverfahren aufgetragen und getrocknet, um darauf die beabsichtigte poröse Farbmittelaufnahmeschicht mit einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur zu bilden.

[0395] Zur Herstellung der wäßrigen Dispersion aus der oben genannten pyrogenen Kiesel Erde und dem Dispergiermittel wird zuerst eine wäßrige Dispersion der pyrogenen Kiesel Erde hergestellt, und die resultierende wäßrige Dispersion kann zu einer wäßrigen Lösung des Dispergiermittels hinzugegeben werden, oder eine wäßrige Lösung des Dispergiermittels kann zur wäßrigen Dispersion der pyrogenen Kiesel Erde hinzugegeben werden, oder sie können alle gleichzeitig vermischt werden. Falls gewünscht, braucht nicht die wäßrige Dispersion der pyrogenen Kiesel Erde, sondern kann die pulverförmige pyrogene Kiesel Erde selbst direkt zur einer wäßrigen Lösung des Dispergiermittels hinzugegeben werden.

[0396] Nachdem die pyrogene Kiesel Erde und das Dispergiermittel vermischt wurden, wird die resultierende Mischung weiter unter Verwendung einer Dispergiermaschine dispergiert, um eine wäßrige Dispersion mit einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 300 nm zu erhalten. Zum Erhalt der wäßrigen Dispersion können verschiedene herkömmliche Dispergiermaschinen wie Dispergiermaschinen mit hoher Umdrehung, Medium-gestützte Rührdispergiermaschinen (z.B. Kugelmühlen, Sandmühlen), Ultraschall-dispergiermaschinen, Kolloidmühlen und Hochdruckdispergiermaschinen verwendet werden. In der Erfindung werden zum effizienten Dispergieren von Klumpen von Teilchen, die gebildet werden können, Rührdispergiermaschinen, Kolloidmühlen oder Hochdruckdispergiermaschinen bevorzugt verwendet.

[0397] Das Lösungsmittel in jedem Schritt kann ein beliebiges aus Wasser, organischen Lösungsmitteln oder ihren gemischten Lösungsmitteln sein. Die für den Beschichtungsvorgang verwendbaren organischen Lösungsmittel sind zum Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Methoxypropanol; Ketone wie Aceton, Methyl ethylketon; und Tetrahydrofuran, Acetonitril, Ethylacetat, Toluol, etc.

[0398] Für das Dispergiermittel sind kationische Polymere verwendbar. Die kationischen Polymere sind zum Beispiel die hier oben als Beizmittel genannten. Für das Dispergiermittel sind auch Silankuppler bevorzugt.

[0399] Die Menge des Dispergiermittels ist bevorzugt 0,1 bis 30 %, besonders bevorzugt 1 bis 10 % der Teilchen.

[0400] Die Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittelaufnahmeschicht kann auf den Träger in jedem bekannten Verfahren aufgetragen werden. Dafür ist beispielsweise eine beliebige Vorrichtung aus einem Extrusionsdüsenbeschichter, einem Luftmesserbeschichter, einem Rakelbeschichter, einem Stabrakelbeschichter, einem Messerbeschichter, einem Abquetschbeschichter, einem Umkehrwalzenbeschichter oder einem Spiralfilmbeschichter verwendbar.

[0401] Während die Beschichtungsflüssigkeit (A3) für die Farbmittelaufnahmeschicht auf den Träger aufgetragen wird, oder nachdem sie aufgetragen wurde, wird die Beschichtungsflüssigkeit (B3) auf die Überzugsschicht aufgetragen. Die Beschichtungsflüssigkeit (B3) kann darauf aufgetragen werden, bevor die Überzugsschicht eine sinkende Trocknungsrate aufweist. Mit anderen Worten wird, nachdem die Beschichtungsflüssigkeit (A3) für die Farbmittelaufnahmeschicht auf den Träger aufgetragen wurde, ein Beizmittel in die Überzugsschicht eingeführt, während die Überzugsschicht eine konstante Trocknungsrate zeigt, und die beabsichtigte Farbmittelaufnahmeschicht wird vorteilhaft gebildet.

[0402] "Befor die Überzugsschicht eine sinkende Trocknungsrate aufweist" im Verfahren ist allgemein ein Zeitraum von einigen Minuten gerade nach der Auftragung der Beschichtungsflüssigkeit auf die Farbmittelaufnahmeschicht. Innerhalb dieses Zeitraums zeigt die gebildete Überzugsschicht eine konstante Trocknungsrate, und zwar nimmt der Lösungsmittelgehalt (Dispersionsmedium) der Überzugsschicht proportional zur Zeit ab. Der Zeitraum, in dem eine konstante Trocknungsrate gezeigt wird, wird zum Beispiel beschrieben in "Handbook of Chemical Engineering" (S. 707-712, von Maruzen Publishing, 25. Oktober 1980).

[0403] Wie oben erwähnt, wird die erste Überzugsschicht, nachdem sie auf den Träger aufgetragen wurde, getrocknet, bis sie eine sinkende Trocknungsrate aufweist. Allgemein wird die Schicht bei 50 bis 180°C für 0,5 bis 10 Minuten (bevorzugt für 0,5 bis 5 Minuten) getrocknet. Obwohl er natürlich in Abhängigkeit von der Menge der auf den Träger aufgetragenen Beschichtungsflüssigkeit variiert, ist der Bereich wie oben für die Trocknungszeit geeignet.

[0404] Zur Auftragung der zweiten Beschichtungsflüssigkeit auf die erste Überzugsschicht, bevor die erste Überzugsschicht eine sinkende Trocknungsrate aufweist, wird beispielsweise (1) die Überzugsschicht ferner mit der Beschichtungsflüssigkeit (B3) beschichtet; (2) die Beschichtungsflüssigkeit (B3) auf die Schicht aufgesprüht; oder (3) der mit der Überzugsschicht beschichtete Träger in die Beschichtungsflüssigkeit (B3) getaucht.

[0405] Für das Verfahren (1) der weiteren Beschichtung der Überzugsschicht mit der Beschichtungsflüssigkeit (B3) kann zum Beispiel jedes bekannte Beschichtungsverfahren unter Verwendung eines Vorhangbeschichters, eines Extrusionsdüsenbeschichters, eines Luftmesserbeschichters, eines Rakelbeschichters, eines Stabrakelbeschichters, eines Messerbeschichters, eines Abquetschbeschichters, eines Umkehrwalzenbeschichters oder eines Spiralfilmbeschichters verwendet werden. Jedoch ist es wünschenswert, ein Verfahren unter Verwendung eines Extrusionsdüsenbeschichters, eines Vorhangbeschichters oder eines Spiralfilmbeschichters zu verwenden, in dem der Beschichter nicht in direkten Kontakt mit der bereits gebildeten ersten Überzugsschicht gebracht wird.

[0406] Nachdem die Beizmittellösung (Beschichtungsflüssigkeit (B3)) aufgetragen wurde, wird die Überzugsschicht allgemein auf 40 bis 180°C für 0,5 bis 30 Minuten erwärmt und wird somit getrocknet und gehärtet. Bevorzugt wird sie auf 40 bis 150°C für 1 bis 20 Minuten erwärmt.

[0407] Für den Fall, daß die Beizmittellösung (Beschichtungsflüssigkeit (B3)) auf den Träger zum gleichen Zeitpunkt aufgetragen wird, zu dem die Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittelaufnahmeschicht (Beschichtungsflüssigkeit (A3)) aufgetragen wird, können die zwei gleichzeitig auf den Träger aufgetragen werden (in einem Modus der Doppelschichtbeschichtung), so daß die Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittelaufnahmeschicht (Beschichtungsflüssigkeit (A3)) gerade über dem Träger ist, und dann wird die Überzugsschicht getrocknet und zur beabsichtigten Farbmittelaufnahmeschicht gehärtet.

[0408] Die gleichzeitige Beschichtung (Doppelschichtbeschichtung) kann beispielsweise gemäß einem Beschichtungsverfahren unter Verwendung eines Extrusionsdüsenbeschichters oder eines Vorhangbeschichters

bewirkt werden. Nach der gleichzeitigen Beschichtung wird die gebildete Überzugsschicht getrocknet. In diesem Fall wird die Überzugsschicht allgemein auf 40 bis 150°C für 0,5 bis 10 Minuten erwärmt und getrocknet. Bevorzugt wird sie auf 40 bis 100°C für 0,5 bis 5 Minuten erwärmt und getrocknet.

[0409] Für den Fall, daß die gleichzeitige Beschichtung (Doppelschichtbeschichtung) unter Verwendung eines Extrusionsdüsenbeschichters bewirkt wird, werden die zwei Beschichtungsflüssigkeiten, die durch die Düse zur gleichen Zeit ausgestoßen werden, etwa am Auslaß des Extrusionsdüsenbeschichters überschichtet, und zwar bevor sie den Träger erreichen, und sie werden auf dem Träger in diesem Zustand überschichtet. Die so überschichteten Beschichtungsflüssigkeiten, bevor sie den Träger erreichen, werden leicht an der Grenzfläche zwischen den zwei Flüssigkeiten vernetzt, wenn sie den Träger erreichen, und die zwei Flüssigkeiten werden etwa am Auslaß des Extrusionsdüsenbeschichters vermischt und verdicken häufig, wobei sie mit dem Beschichtungsvorgang wechselwirken. Deshalb ist es im gleichzeitigen Beschichtungsverfahren wie oben wünschenswert, daß eine Sperrschicht-Beschichtungsflüssigkeit (Zwischenschicht-Beschichtungsflüssigkeit) zwischen der Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittelaufnahmeschicht (Beschichtungsflüssigkeit (A3)) und der Beizmittellösung (Beschichtungsflüssigkeit (B3)) existiert, um gleichzeitig drei Schichten zu bilden.

[0410] Die Sperrschicht-Beschichtungsflüssigkeit ist nicht spezifisch definiert. Zum Beispiel kann sie eine wäßrige Lösung, die ein gering wasserlösliches Harz enthält, oder Wasser sein. Das wasserlösliche Harz dient als Klebrigmacher und wird unter Berücksichtigung seiner Beschichtungsfähigkeit ausgewählt. Dafür sind beispielsweise Polymere wie Celluloseharze (z.B. Hydroxypropylmethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxyethylmethylcellulose), Polyvinylpyrrolidon und Gelatine verwendbar. Daneben kann das oben genannte Beizmittel zur Beschichtungsflüssigkeit für die Sperrschicht hinzugegeben werden.

[0411] Für die Einzelheiten der Kalandrierbehandlung der Farbmittelaufnahmeschicht, der Dicke der Farbmittelaufnahmeschicht, der Porengröße der Farbmittelaufnahmeschicht, der Transparenz der Farbmittelaufnahmeschicht, der Dispersion von Polymerteilchen, die gegebenenfalls zu den Bestandteilschichten des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes hinzugegeben werden, und des Verfahrens zur Herstellung des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes im dritten Aspekt der Erfindung wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

<Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren>

[0412] Für die Modi des Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahrens des dritten Aspekts der Erfindung wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

[0413] Als nächstes wird der vierte Aspekt der Erfindung beschrieben.

<Tintenstrahl-Aufzeichnungstinte>

[0414] Die Tintenstrahl-Aufzeichnungstinte zur Verwendung im vierten Aspekt der Erfindung ist die gleiche wie hier oben zur Verwendung im ersten Aspekt beschrieben.

<Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt>

(Zusammensetzung des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes)

[0415] Das Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt in diesem Aspekt hat eine Farbmittelaufnahmeschicht auf einem Träger, und die Farbmittelaufnahmeschicht enthält ein kationisches quaternäres Ammoniumsalz-Polymer mit wenigstens einer aromatischen Gruppe in einer Teilstruktur davon.

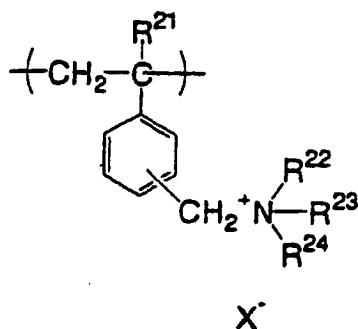
[0416] Abhängig vom damit zu kombinierenden Beizmittel kann Farbstoff häufig zu sehr aggregieren, wodurch die Dichte des daraus erzeugten Bildes unerwünscht abgesenkt wird. Grundsätzlich gilt gleiches für jeden und alle Farbstoffe hoher Echtheit mit einem spezifischen Oxidationspotential. In der Erfindung wird ein spezifischer Farbstoff mit einem spezifischen kationischen Polymer kombiniert, oder d.h. mit einem kationischen quaternären Ammoniumsalz-Polymer mit einer aromatischen Gruppe in seiner Teilstruktur in der Farbmittelaufnahmeschicht im Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt, und die Schicht ergibt ein Farbbild hoher Dichte, wobei der Farbstoff darin weiterhin gute Echtheit besitzt.

[0417] Bezüglich des Typs der aromatischen Gruppe darin hat das in der Erfindung verwendete kationische

quaternäre Ammoniumsalz-Polymer bevorzugt eine beliebige aus einer Phenyl-, Phenylen-, Naphthyl- oder Naphthylen-Gruppe in seiner Teilstruktur, besonders bevorzugt eine Phenyl- oder Phenylen-Gruppe.

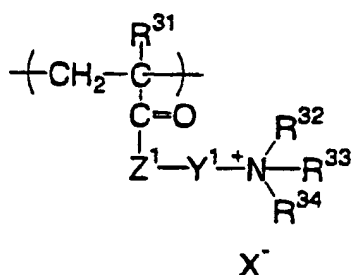
[0418] Da die Ausgangsstoffe dafür leicht verfügbar sind, hat das in der Erfindung verwendete kationische quaternäre Ammoniumsalz-Polymer, das eine aromatische Gruppe in seiner Teilstruktur hat, bevorzugt eine Arylgruppen-substituierte Alkylen-Gruppe in seiner Teilstruktur. Besonders bevorzugt hat es eine Benzylbindung, eine Phenethylbindung, eine Cinnamylbindung oder eine Diphenylmethylbindung in seiner Teilstruktur, noch mehr bevorzugt eine Benzylbindung.

[0419] Konkret hat das in der Erfindung verwendet kationische quaternäre Ammoniumsalz-Polymer, das eine aromatische Gruppe in seiner Teilstruktur aufweist, bevorzugt wenigstens eine Einheit, die durch die folgenden allgemeinen Formeln (III) bis (V) dargestellt wird:



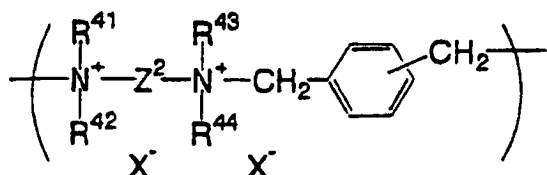
allgemeine Formel (III)

[0420] In der allgemeinen Formel (III) stellt R^{21} ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen dar; R^{22} bis R^{24} stellen jeweils unabhängig eine aliphatische Gruppe oder eine aromatische Gruppe dar; und X^- stellt eine anionische Gruppe dar.



allgemeine Formel (IV)

[0421] In der allgemeinen Formel (IV) stellt R^{31} ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen dar; R^{32} stellt eine aromatische Gruppe oder eine mit einer aromatischen Gruppe substituierte Alkyl-Gruppe dar; R^{33} und R^{34} stellen jeweils unabhängig eine aliphatische Gruppe oder eine aromatische Gruppe dar; Z^1 stellt -O- oder -NH- dar; Y^1 stellt eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe dar; und X^- stellt eine anionische Gruppe dar.



allgemeine Formel (V)

[0422] In der allgemeinen Formel (V) stellen R^{41} bis R^{44} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine aliphatische Gruppe dar; Z^2 stellt eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe dar; X^- stellt eine anionische Gruppe dar; und R^{41} und R^{43} oder R^{42} und R^{44} können miteinander unter Bildung einer Alkylen-Gruppe binden. Die Alkylen-Gruppe hat bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 2 bis 4 Kohlenstoffatome.

[0423] Die aliphatische Gruppe für R^{22} bis R^{24} , R^{33} , R^{34} und R^{41} bis R^{44} schließt beispielsweise eine Alkyl-Gruppe, eine Alkenyl-Gruppe, eine Alkynyl-Gruppe und eine Aralkyl-Gruppe ein.

[0424] Diese Gruppen können weiter substituiert sein. Darunter sind eine Alkyl-Gruppe, eine substituierte Alkyl-Gruppe, eine Alkenyl-Gruppe, eine substituierte Alkenyl-Gruppe, eine Aralkyl-Gruppe und eine substituierte Aralkyl-Gruppe bevorzugt; und besonders bevorzugt sind eine Alkyl-Gruppe und eine substituierte Alkyl-Gruppe.

[0425] Die aliphatische Gruppe kann linear oder cyclisch sein, und die lineare aliphatische Gruppe kann verzweigt sein.

[0426] Die Alkyl-Gruppe schließt lineare, verzweigte und cyclische Alkyl-Gruppen ein, die bevorzugt 1 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen, besonders bevorzugt 1 bis 20 Kohlenstoffatome. Der bevorzugte Bereich der Anzahl der Kohlenstoffatome zur Bildung der Alkyl-Gruppe kann auf die Alkyl-Einheit der substituierten Alkyl-Gruppe zutreffen.

[0427] Beispiele für die Alkyl-Gruppe sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Decyl, Dodecyl, Octadecyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, Neopentyl, Isopropyl und Isobutyl.

[0428] Substituenten der substituierten Alkyl-Gruppe schließen ein: eine Carboxy-Gruppe, eine Sulfo-Gruppe, eine Cyano-Gruppe, ein Halogenatom (z.B. ein Fluoratom, Chloratom, Bromatom), eine Hydroxyl-Gruppe, eine Alkoxy-carbonyl-Gruppe mit höchstens 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Methoxycarbonyl-Gruppe, Ethoxycarbonyl-Gruppe, Benzyloxycarbonyl-Gruppe), eine Aryloxycarbonyl-Gruppe mit höchstens 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Phenoxycarbonyl-Gruppe), eine Alkylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe mit höchstens 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Methylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe, Octylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe), eine Arylsulfonylaminocarbonyl-Gruppe (z.B. eine Toluolsulfonylaminocarbonyl-Gruppe), eine Acylaminosulfonyl-Gruppe mit höchstens 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Benzoylaminosulfonyl-Gruppe, Acetylaminosulfonyl-Gruppe, Pivaloylaminosulfonyl-Gruppe), eine Alkoxy-Gruppe mit höchstens 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Methoxy-Gruppe, Ethoxy-Gruppe, Benzyloxy-Gruppe, Phenoxyethoxy-Gruppe, Phenethyloxy-Gruppe), eine Arylthio-Gruppe mit höchstens 30 Kohlenstoffatomen, eine Alkylthio-Gruppe (z.B. eine Phenylthio-Gruppe, Methylthio-Gruppe, Ethylthio-Gruppe, Dodecylthio-Gruppe), eine Aryloxy-Gruppe mit höchstens 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Phenoxy-Gruppe, p-Tolyloxy-Gruppe, 1-Naphthoxy-Gruppe, 2-Naphthoxy-Gruppe), eine Nitro-Gruppe, eine Alkyl-Gruppe mit höchstens 30 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxy-carbonyloxy-Gruppe (z.B. eine Methoxycarbonyloxy-Gruppe, Stearyloxycarbonyloxy-Gruppe, Phenoxyethoxycarbonyloxy-Gruppe), eine Aryloxycarbonyloxy-Gruppe (z.B. eine Phenoxycarbonyloxy-Gruppe, Chlorphenoxycarbonyloxy-Gruppe), eine Acyloxy-Gruppe mit höchstens 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Acetyloxy-Gruppe, Propionyloxy-Gruppe), eine Acyl-Gruppe mit höchstens 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Acetyl-Gruppe, Propionyl-Gruppe, Benzoyl-Gruppe), eine Carbamoyl-Gruppe (z.B. eine Carbamoyl-Gruppe, N,N-Dimethylcarbamoyl-Gruppe, Morpholinocarbonyl-Gruppe, Piperidinocarbonyl-Gruppe), eine Sulfamoyl-Gruppe (z.B. eine Sulfamoyl-Gruppe, N,N-Dimethylsulfamoyl-Gruppe, Morpholinosulfonyl-Gruppe, Piperidinosulfonyl-Gruppe), eine Alkylsulfonyl-Gruppe mit höchstens 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Methylsulfonyl-Gruppe, Trifluormethylsulfonyl-Gruppe, Ethylsulfonyl-Gruppe, Butylsulfonyl-Gruppe, Dodecylsulfonyl-Gruppe), einer Arylsulfonyl-Gruppe (z.B. eine Benzolsulfonyl-Gruppe, Toluolsulfonyl-Gruppe, Naphthalinsulfonyl-Gruppe, Pyridinsulfonyl-Gruppe, Chinolinsulfonyl-Gruppe), eine Aryl-Gruppe mit höchstens 30 Kohlenstoffatomen (z.B. eine Phenyl-Gruppe, Dichlorphenyl-Gruppe, Toluyl-Gruppe, Methoxyphenyl-Gruppe, Diethylaminophenyl-Gruppe, Acetylaminophenyl-Gruppe, Methoxycarbonylphenyl-Gruppe, Hydroxyphenyl-Gruppe, t-Octylphenyl-Gruppe, Naphthyl-Gruppe), eine substituierte Amino-Gruppe (z.B. eine Amino-Gruppe, Alkylamino-Gruppe, Dialkylamino-Gruppe, Arylamino-Gruppe, Diarylamino-Gruppe, Acylamino-Gruppe), eine substituierte Phosphono-Gruppe (z.B. Phosphono-Gruppe, Diethylphosphono-Gruppe, Diphenylphosphono-Gruppe), eine heterocyclische Gruppe (z.B. eine Pyridyl-Gruppe, Chinolyl-Gruppe, Furyl-Gruppe, Thienyl-Gruppe, Tetrahydrofuryl-Gruppe, Pyrazolyl-Gruppe, Isoxazolyl-Gruppe, Isothiazolyl-Gruppe, Imidazolyl-Gruppe, Oxazolyl-Gruppe, Thiazolyl-Gruppe, Pyridazyl-Gruppe, Pyrimidyl-Gruppe, Pyrazyl-Gruppe, Triazolyl-Gruppe, Tetrazolyl-Gruppe, Benzoxazolyl-Gruppe, Benzimidazolyl-Gruppe, Isochinolyl-Gruppe, Thiadiazolyl-Gruppe, Morpholino-Gruppe, Piperidino-Gruppe, Piperazino-Gruppe, Indolyl-Gruppe, Isoindolyl-Gruppe, Thiomorpholino-Gruppe), eine Ureido-Gruppe (z.B. eine Methylureido-Gruppe, Dimethylureido-Gruppe, Phenylureido-Gruppe), eine Sulfamoylamino-Gruppe (z.B. eine Dipropylsulfamoylamino-Gruppe), eine Alkoxy-carbonylamino-Gruppe (z.B. eine Ethoxycarbonylamino-Gruppe), eine Aryloxycarbonylamino-Gruppe (z.B. eine Phenylloxycarbonylamino-Gruppe), eine Alkylsulfonil-Gruppe (z.B. eine Methylsulfonil-Gruppe), eine Arylsulfonil-Gruppe (z.B. eine Phenylsulfonil-Gruppe), eine Silyl-Gruppe (z.B. eine Trimethoxysilyl-Gruppe, Triethoxysilyl-Gruppe), eine Silyloxy-Gruppe (z.B. eine Trimethylsilyloxy-Gruppe) etc.

[0429] Die oben genannte Carboxyl-Gruppe, Sulfo-Gruppe, Hydroxyl-Gruppe und Phosphono-Gruppe kann Salze bilden. Für das Kation zur Bildung der Salze sind organische kationische Verbindungen, Übergangsmetall-koordinierte Komplexkationen (z.B. Verbindungen, die in JP-PS 2,791,143 beschrieben werden) oder Metallkationen (z.B. Na^+ , K^+ , Li^+ , Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , $1/2 \text{Ca}^{2+}$) bevorzugt.

[0430] Die organischen kationischen Verbindungen schließen zum Beispiel quaternäre Ammoniumkationen, quaternäre Pyridiniumkationen, quaternäre Chinoliniumkationen, Phosphoniumkationen, Iodoniumkationen und Sulfoniumkationen ein.

[0431] Die Alkenyl-Gruppe schließt lineare, verzweigte und cyclische Alkenyl-Gruppen ein, die bevorzugt 2 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen, besonders bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome. Der bevorzugte Bereich der Anzahl der Kohlenstoffatome zur Bildung der Alkenyl-Gruppe kann auf die Alkenyl-Einheit der substituierten Alkenyl-Gruppe zutreffen.

[0432] Beispiele für die Alkenyl-Gruppe sind eine Vinyl-Gruppe, Allyl-Gruppe, Prenyl-Gruppe, Geranyl-Gruppe, Oleyl-Gruppe, Cycloalkenyl-Gruppe (z.B. eine 2-Cyclopenten-1-yl-Gruppe, 2-Cyclohexen-1-yl-Gruppe), Bicyclo[2,2,1]hept-2-en-1-yl-Gruppe, Bicyclo[2,2,2]oct-2-en-4-yl-Gruppe.

[0433] Für die Substituenten der substituierten Alkenyl-Gruppe wird auf die gleichen wie die hier oben für die substituierte Alkyl-Gruppe erwähnten verwiesen.

[0434] Die Alkynyl-Gruppe schließt lineare, verzweigte und cyclische Alkynyl-Gruppen ein, die bevorzugt 2 bis 30 Kohlenstoffatome aufweisen, besonders bevorzugt 2 bis 20 Kohlenstoffatome. Der bevorzugte Bereich der Anzahl der Kohlenstoffatome zur Bildung der Alkynyl-Gruppe kann auf die Alkynyl-Einheit der substituierten Alkynyl-Gruppe zutreffen.

[0435] Beispiele für die Alkynyl-Gruppe sind eine Ethinyl-Gruppe, Propargyl-Gruppe, Trimethylsilylethinyl-Gruppe etc.

[0436] Für die Substituenten der substituierten Alkynyl-Gruppe wird auf die gleichen wie die hier oben für die substituierte Alkyl-Gruppe erwähnten verwiesen.

[0437] Die Aralkyl-Gruppe schließt lineare, verzweigte und cyclische Aralkyl-Gruppen ein, die bevorzugt 7 bis 35 Kohlenstoffatome aufweisen, besonders bevorzugt 7 bis 25 Kohlenstoffatome. Der bevorzugte Bereich der Anzahl der Kohlenstoffatome zur Bildung der Aralkyl-Gruppe kann auf die Aralkyl-Einheit der substituierten Aralkyl-Gruppe zutreffen.

[0438] Beispiele für die Aralkyl-Gruppe sind eine Benzyl-Gruppe, Phenethyl-Gruppe, Methylbenzyl-Gruppe, Octylbenzyl-Gruppe, Dodecylbenzyl-Gruppe, Hexadecylbenzyl-Gruppe, Dimethylbenzyl-Gruppe, Octyloxybenzyl-Gruppe, Octadecylaminocarbonylbenzyl-Gruppe, Chlorbenzyl-Gruppe, etc.

[0439] Für die Substituenten der substituierten Aralkyl-Gruppe wird auf die gleichen wie die hier oben für die substituierte Alkyl-Gruppe erwähnten verwiesen.

[0440] Die aromatische Gruppe für R^{22} bis R^{24} und R^{32} bis R^{34} schließt beispielsweise eine Aryl-Gruppe und eine substituierte Aryl-Gruppe ein. Die Aryl-Gruppe hat bevorzugt 6 bis 30 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 6 bis 20 Kohlenstoffatome. Der bevorzugte Bereich der Anzahl der Kohlenstoffatome zur Bildung der Aryl-Gruppe kann auf die Aryl-Einheit der substituierten Aryl-Gruppe zutreffen.

[0441] Beispiele für die Aryl-Gruppe sind eine Phenyl-Gruppe, α -Naphthyl-Gruppe, β -Naphthyl-Gruppe, etc.

[0442] Die aromatische Gruppe kann substituiert sein. Für die Substituenten der substituierten aromatischen Gruppe wird auf die gleichen wie die hier oben für die substituierte Alkyl-Gruppe erwähnten verwiesen.

[0443] Für die mit einer aromatischen Gruppe substituierte Alkyl-Gruppe für R^{32} wird auf die gleichen wie die hier oben für die Aralkyl-Gruppe für R^{22} erwähnten verwiesen.

[0444] In den allgemeinen Formeln (III) bis (V) schließt die anionische Gruppe für X^- beispielsweise ein Halogenidion (z.B. ein Chloridion, Bromidion, Iodidion), ein Sulfonation (z.B. ein Benzolsulfonation, Paratoluolsulfonation, Methansulfonation, Trifluormethansulfonation), ein Ethylsulfation, ein 1,5-Disulfonaphthalindianion,

PF_6^- , BF_4^- und ein Perchloration ein. Speziell bevorzugt sind ein Halogenidion und ein Sulfonation. X^- kann ein Substituent sein, der in jeder substituierbaren Stellung des kationischen Zentrums der Formeln (III) bis (V) ist, und in diesem Fall bilden die Verbindungen der Formeln (III) bis (V) innere Salze.

[0445] Die zweiwertige Verknüpfungsgruppe für Y^1 ist bevorzugt wenigstens ein Atom oder eine Atomgruppe aus Kohlenstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffatomen. Konkret sind ihre bevorzugten Beispiele eine Alkylen-Gruppe (z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen), eine Arylen-Gruppe (z.B. Phenylen, Naphthylen), eine Alkenylen-Gruppe (z.B. Ethenylen, Propenylen) und eine Alkinylen-Gruppe (z.B. Propinylen). Diese können wiederholt über ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine substituierte Amino-Gruppe gebunden sein. Die Substituenten der zweiwertigen Gruppe können weiter substituiert sein. Für die Substituenten der substituierten zweiwertigen Gruppe wird auf die gleichen wie die hier oben für die substituierte Alkyl-Gruppe erwähnt verwiesen. Besonders bevorzugt sind Substituenten der zweiwertigen Gruppe eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Arylen-Gruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylen-Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0446] Die zweiwertige Verknüpfungsgruppe für Z^2 ist bevorzugt wenigstens ein Atom oder eine Atom-Gruppe aus Kohlenstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffatomen. Konkret sind ihre bevorzugten Beispiele eine Alkylen-Gruppe (z.B. Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen), eine Arylen-Gruppe (z.B. Phenylen, Naphthylen), eine Alkenylen-Gruppe (z.B. Ethenylen, Propenylen) und eine Alkinylen-Gruppe (z.B. Propinylen). Diese können wiederholt über ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom oder eine substituierte Amino-Gruppe gebunden sein. Die Substituenten der zweiwertigen Gruppe können weiter substituiert sein. Für die Substituenten der substituierten zweiwertigen Gruppe wird auf die gleichen wie die hier oben für die substituierte Alkyl-Gruppe erwähnt verwiesen. Besonders bevorzugt sind die Substituenten der zweiwertigen Gruppe eine Alkylen-Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Arylen-Gruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Alkenylen-Gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0447] Die Polymere mit wenigstens einer Einheit der Formeln (III) und (IV) können Copolymere mit jedem anderen Monomer mit einer ethylenischen ungesättigten Gruppe sein.

[0448] Das copolymerisierbare Monomer schließt beispielsweise (Meth)acrylate (z.B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Stearyl-methacrylat, Trimethyl-2-methacryloyloxyammoniumchlorid, Dimethylaminoethylmethacrylat), (Meth)acrylamide (z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylacrylamid, Butylacrylamid, t-Butylacrylamid), N-Vinylimidazol, N-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidon und Cyanoacrylate ein.

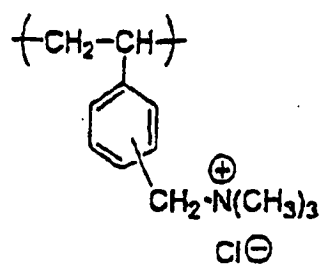
[0449] Bevorzugt hat das in der Erfindung verwendete kationische quaternäre Ammoniumsalz-Polymer wenigstens eine Einheit der Formel (III).

[0450] Da es als Beizmittel für den Farbstoff dient, ist das kationische quaternäre Ammoniumsalz-Polymer in der Farbmittelaufnahmeschicht in der Erfindung. Für den Fall, daß die Farbmittelaufnahmeschicht Teilchen enthält und porös ist, kann das Polymer auch als Ausflockungsinhibitor für die Teilchen dienen.

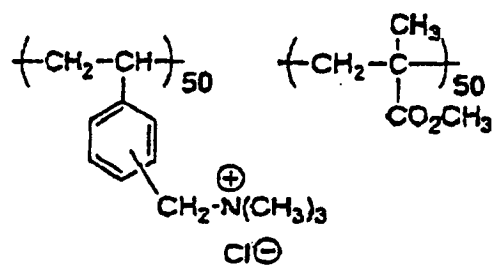
[0451] Der Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts des in der Erfindung verwendeten kationischen quaternären Ammoniumsalz-Polymers ist bevorzugt höchstens 200 000, besonders bevorzugt 1000 bis 100 000 hinsichtlich der Tintenabsorptionsfähigkeit der Schicht, die das Polymer enthält.

[0452] Beispiele für das in der Erfindung verwendete kationische quaternäre Ammoniumsalz-Polymer, das die Einheit der Formel (III) enthält, sind die nachfolgend erwähnten (1-1) bis (1-12); diejenigen für das Polymer, das die Einheit der Formel (IV) enthält, sind (2-1) bis (2-8); und diejenigen für das Polymer, das die Einheit der Formel (V) enthält, sind (3-1) bis (3-4).

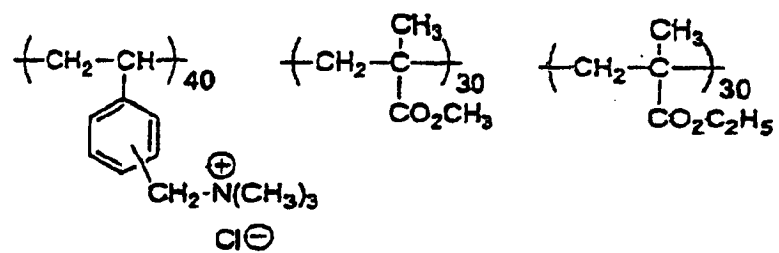
(1-1)



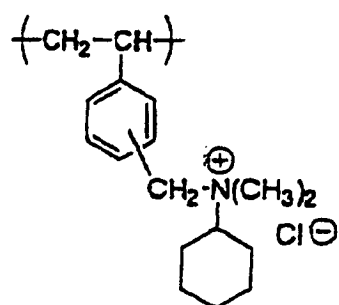
(1-2)



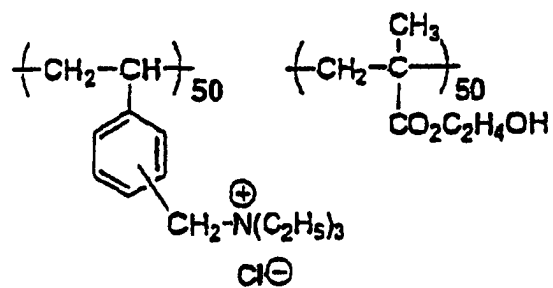
(1-3)



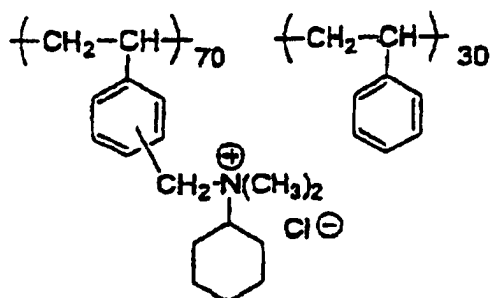
(1-4)



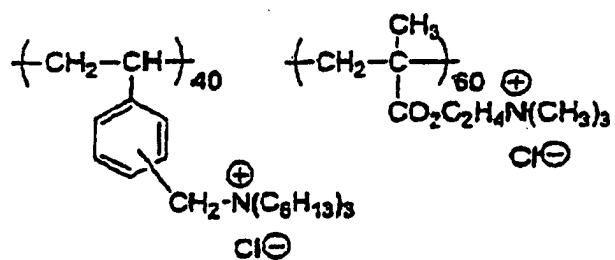
(1 - 5)



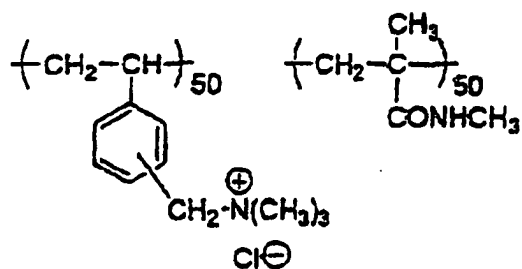
(1 - 6)



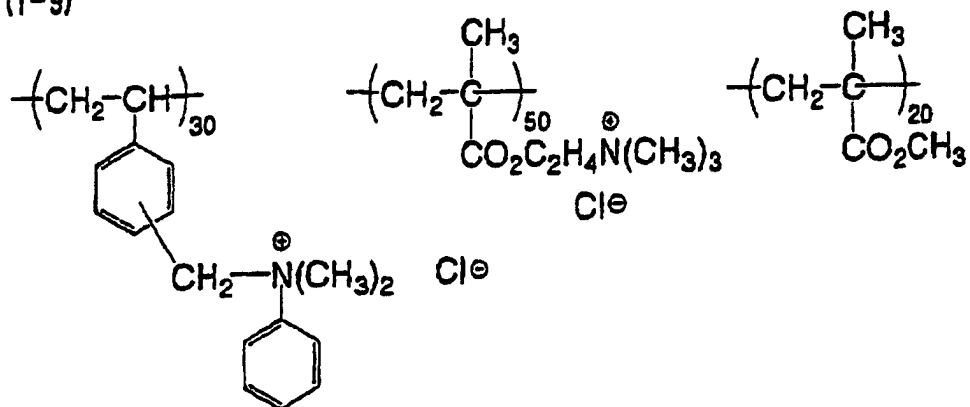
(1 - 7)



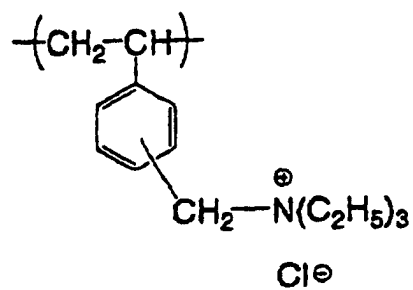
(1 - 8)



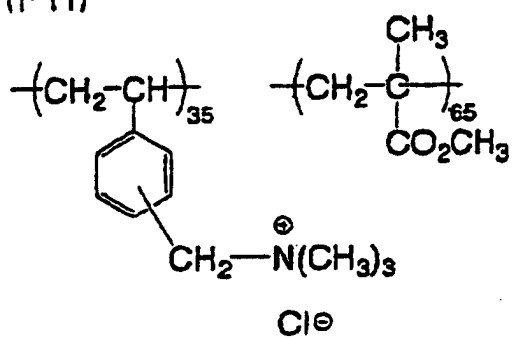
(1-9)



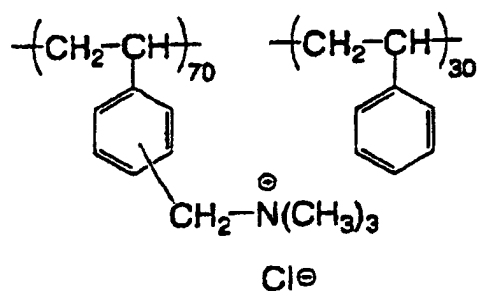
(1-10)



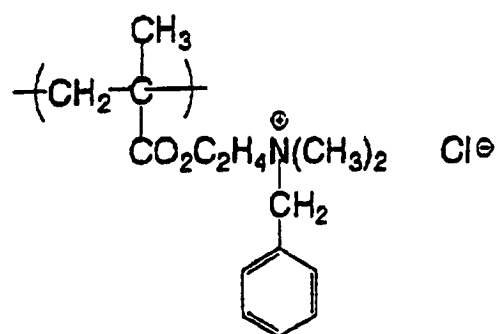
(1-11)



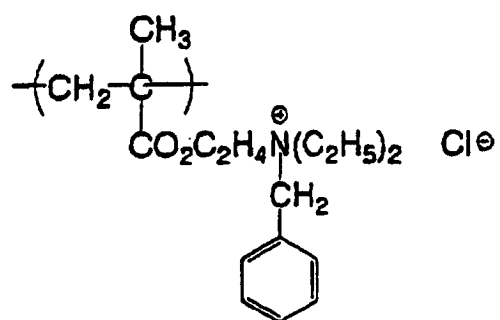
(1-12)



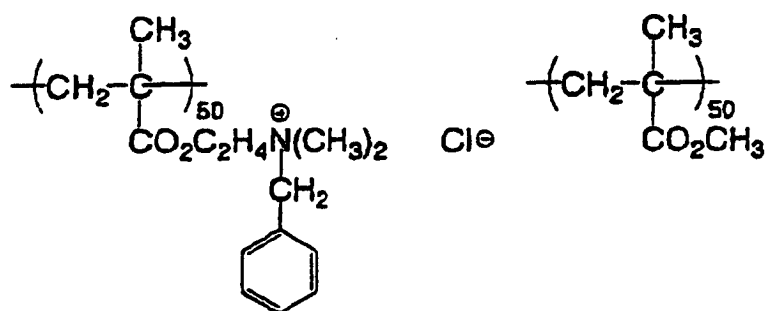
(2-1)



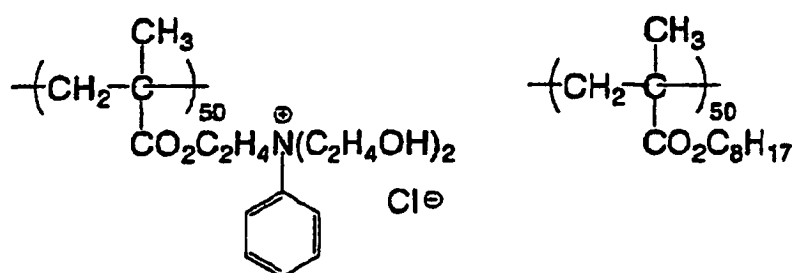
(2-2)



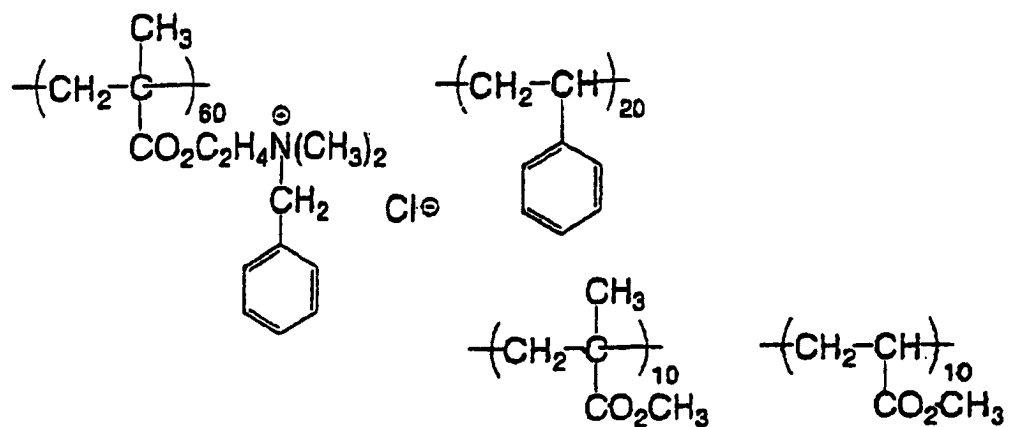
(2-3)



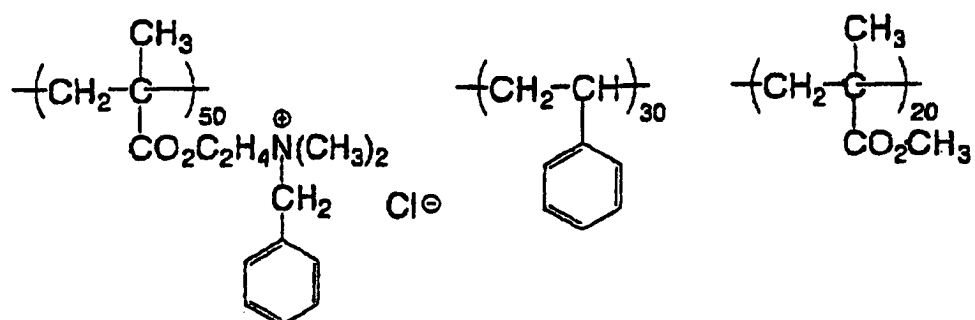
(2-4)



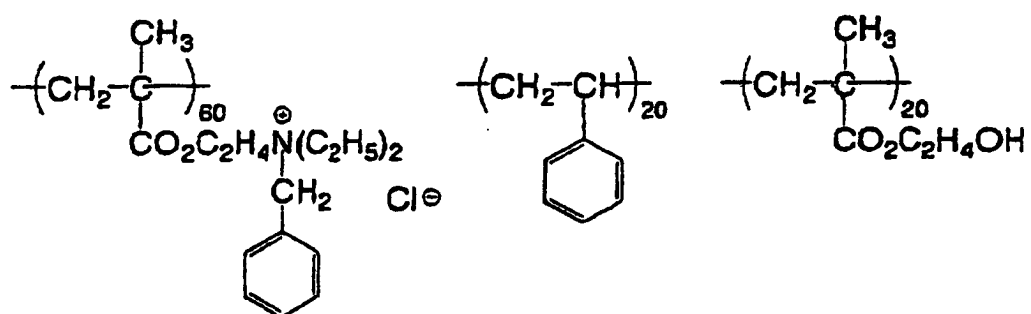
(2-5)



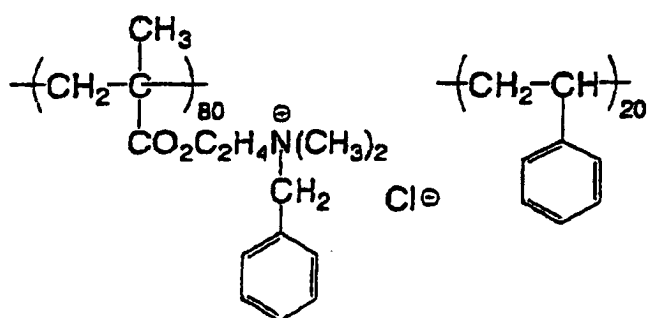
(2-6)

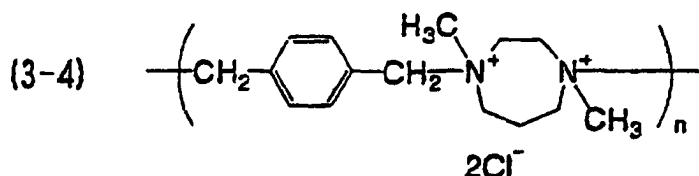
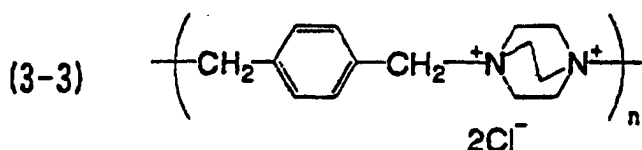
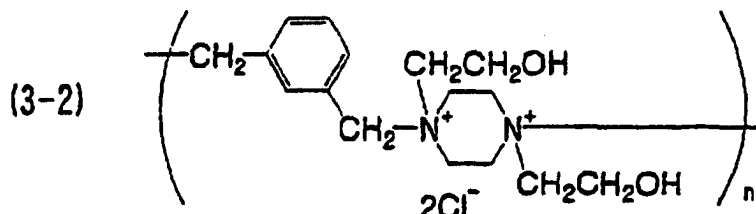
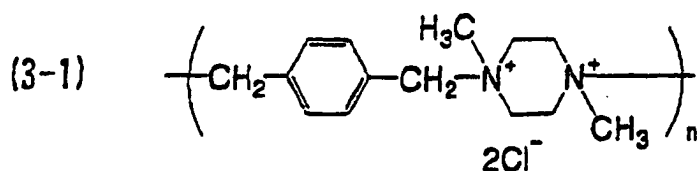


(2-7)

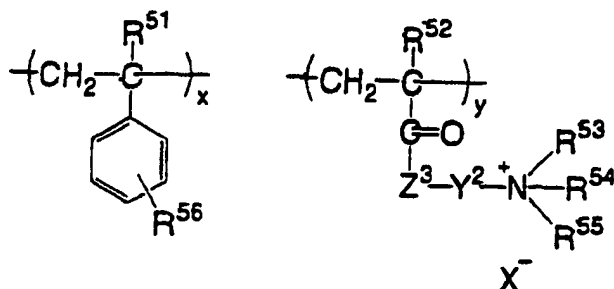


(2-8)





[0453] Eine andere Ausführungsform des in der Erfindung verwendeten kationischen quaternären Ammoniumsalz-Polymers, das wenigstens eine aromatische Gruppe in seiner Teilstruktur aufweist, hat wenigstens eine durch die folgende allgemeine Formel (VI) dargestellte Einheit:



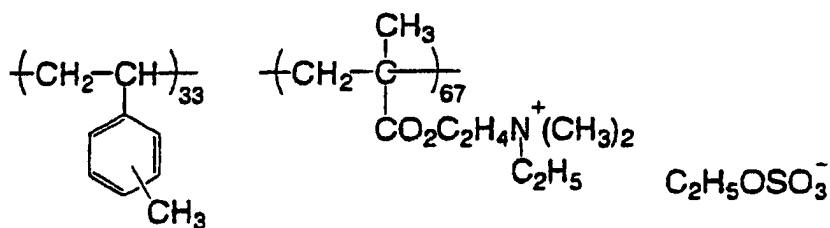
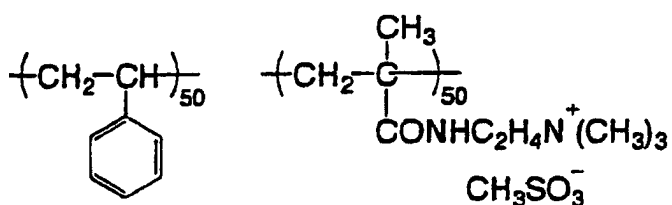
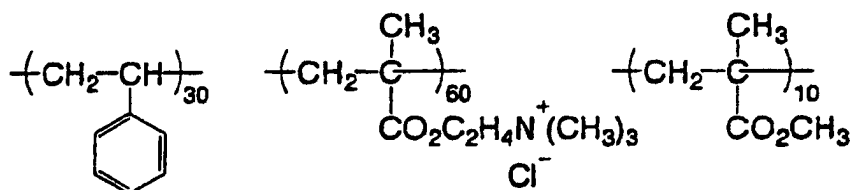
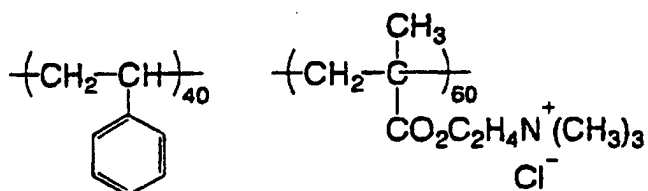
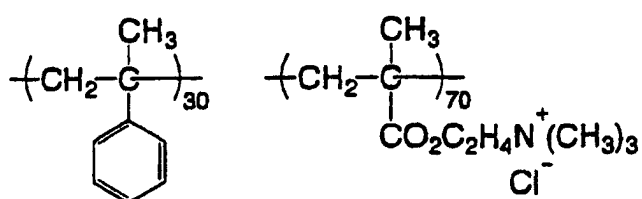
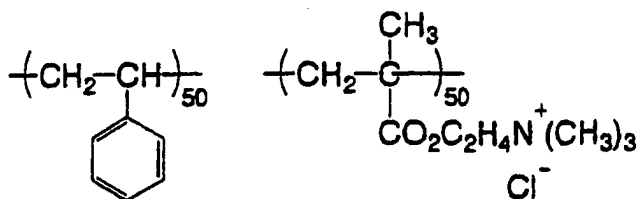
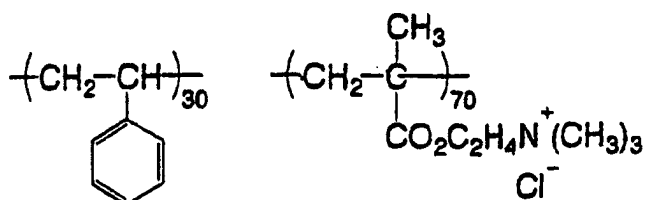
allgemeine Formel (VI)

[0454] In der allgemeinen Formel (VI) stellen R^{51} und R^{52} jeweils ein Wasserstoffatom oder eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen dar; R^{53} , R^{54} und R^{55} stellen jeweils eine Alkyl-Gruppe dar; Z^3 hat die gleiche Bedeutung wie Z^2 in Formel (V); Y^2 hat die gleiche Bedeutung wie Y^1 in Formel (IV); X^- hat die gleiche Bedeutung wie in Formel (III); und x und y zeigen jeweils eine ganze Zahl von 1 oder mehr an.

[0455] In Formel (VI) besitzt der Ort des quaternären Ammoniumsalzes keine aromatische Gruppe. Jedoch ist das Polymer, das wenigstens eine Einheit der Formel (VI) aufweist, mit Styrol copolymerisiert, und die Styrol-Einheit darin wird als die aromatische Gruppe des Copolymers anerkannt.

[0456] In Formel (VI) ist x bevorzugt von 10 bis 90, besonders bevorzugt von 20 bis 80 auf die gesamten Monomer-Einheiten von 100.

[0457] Beispiele für die Verbindungen der Formel (VI) sind nachfolgend erwähnt.



(Wasserlösliches Harz)

[0458] Bevorzugt enthält die Farbmittelaufnahmeschicht im Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt in der Erfindung ein wasserlösliches Harz.

[0459] Für die Einzelheiten des wasserlöslichen Harzes wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung erwähnten verwiesen.

[0460] Vor allem sind Polyvinylalkoholharze bevorzugt als wasserlösliches Harz zur vorliegenden Verwendung. Für Beispiele des Polyvinylalkohols wird auf diejenigen verwiesen, die in den hier oben im Abschnitt des

ersten Aspekts der Erfindung erwähnten Veröffentlichungen beschrieben werden.

[0461] Beispiele für andere wasserlösliche Harze als Polyvinylalkoholharze, die hier auch verwendbar sind, sind die in JP-A 2001-205919, 2002-264489 und in den Absätzen [0011] bis [0014] von JP-A 11-165461 beschriebenen Verbindungen.

[0462] Eines oder mehrere dieser wasserlöslichen Harze können hier entweder einzeln oder in Kombination verwendet werden.

[0463] Der Gehalt des wasserlöslichen Harzes der Farbmittelaufnahmeschicht in der Erfindung ist bevorzugt von 9 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt von 12 bis 33 Gew.% des Gesamtfeststoffgehalts der Schicht.

(Teilchen)

[0464] Für die Teilchen zur Verwendung im vierten Aspekt der Erfindung wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

(Gehaltsverhältnis von Teilchen zu wasserlöslichem Harz)

[0465] Für die Einzelheiten des Gehaltsverhältnisses der Teilchen zum wasserlöslichen Harz im vierten Aspekt der Erfindung wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

(Vernetzer)

[0466] Für den Vernetzer zur Verwendung im vierten Aspekt der Erfindung wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

(Beizmittel)

[0467] In der Erfindung enthält die Farbmittelaufnahmeschicht ein quaternäres kationisches Polymer, das wenigstens eine aromatische Gruppe in seiner Teilstruktur aufweist. Nach Wunsch kann das kationische Polymer mit jedem anderen Typ von kationischem Polymer als das quaternäre kationische Polymer, das wenigstens eine aromatische Gruppe in seiner Teilstruktur aufweist, oder mit einem anorganischen Beizmittel kombiniert werden. In diesem Fall kann das Mischungsverhältnis der Verbindungen in Abhängigkeit vom Gleichgewicht aus Bildlagerfähigkeit (Echtheit gegenüber Licht und Ozon) und Ausblutungsbeständigkeit bestimmt werden. Bevorzugt ist in der Mischung der Mischungsanteil des quaternären kationischen Polymers, das wenigstens eine aromatische Gruppe in seiner Teilstruktur hat, wenigstens 10 Gew.%, besonders bevorzugt wenigstens 20 Gew.%.

[0468] Das kationische Polymer kann auch mit den im ersten Aspekt der Erfindung beschriebenen kombiniert werden, d.h. mit einem organischen kationischen Polymer, das keine aromatische Gruppe aufweist, oder mit einem anorganischen Beizmittel.

[0469] Das Beizmittel kann zur Beschichtungsflüssigkeit A hinzugegeben werden, die Teilchen und ein wasserlösliches Harz enthält. Jedoch kann es für den Fall, daß das Beizmittel mit den Teilchen in der Flüssigkeit unter Bildung von Aggregaten reagieren kann, zur Beschichtungsflüssigkeit B hinzugegeben werden.

[0470] Das kationische Polymer, das mit dem quaternären kationischen Polymer mit einer aromatischen Gruppe in seiner Teilstruktur kombiniert werden kann, ist zum Beispiel ein Polymer, das eine primäre bis tertiäre Amino-Gruppe oder eine quaternäre Ammoniumsalz-Gruppe aufweist, die keine aromatische Gruppe in ihrer Teilstruktur aufweist.

[0471] Für das Polymerbeizmittel, das mit dem quaternären kationischen Polymer kombiniert werden kann, sind Homopolymere eines Monomers mit einer primären bis tertiären Amino-Gruppe oder seinem Salz oder einer quaternären Ammoniumbase ohne eine aromatische Gruppe in ihrer Teilstruktur (Beizmittelmonomer) und Copolymere oder Polykondensate des Beizmittelmonomers mit jedem anderen Monomer (hier nachfolgend als "Nicht-Beizmittelmonomer" bezeichnet) bevorzugt. Diese Polymerbeizmittel können in jeder Form von wasserlöslichen Polymeren oder wasserdispergierbaren Latexteilchen verwendet werden.

[0472] Das Monomer (Beizmittelmonomer) schließt beispielsweise ein: quaternäre Verbindungen von N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylamid mit Methylchlorid, Ethylchlorid, Methylbromid, Ethylbromid, Methyljodid oder Ethyljodid; und deren Sulfonate, Alkylsulfonate, Acetate oder Alkylcarboxylate, die daraus durch Anionensubstitution abgeleitet werden.

[0473] Konkret schließen sie beispielsweise ein:

Monomethyldiallylammoniumchlorid, Trimethyl-2-(methacryloyloxy)ethylammoniumchlorid, Triethyl-2-(methacryloyloxy)ethylammoniumchlorid, Trimethyl-2-(acryloyloxy)ethylammoniumchlorid, Triethyl-2-(acryloyloxy)ethylammoniumchlorid, Trimethyl-3-(methacryloyloxy)propylammoniumchlorid, Triethyl-3-(methacryloyloxy)propylammoniumchlorid, Trimethyl-2-(methacryloylamino)ethylammoniumchlorid, Triethyl-2-(methacryloylamino)ethylammoniumchlorid, Trimethyl-2-(acryloylamino)ethylammoniumchlorid, Triethyl-2-(acryloylamino)ethylammoniumchlorid, Trimethyl-3-(methacryloylamino)propylammoniumchlorid, Triethyl-3-(methacryloylamino)propylammoniumchlorid, Trimethyl-3-(acryloylamino)propylammoniumchlorid, Triethyl-3-(acryloylamino)propylammoniumchlorid, N,N-Dimethyl-N-ethyl-2-(methacryloyloxy)ethylammoniumchlorid, N,N-Diethyl-N-methyl-2-(methacryloyloxy)ethylammoniumchlorid, N,N-Dimethyl-N-ethyl-3-(acryloylamino)propylammoniumchlorid, Trimethyl-2-(methacryloyloxy)ethylammoniumbromid, Trimethyl-3-(acryloylamino)propylammoniumbromid, Trimethyl-2-(methacryloyloxy)ethylammoniumsulfonat, Trimethyl-3-(acryloylamino)propylammoniumacetat.

[0474] Zusätzlich sind auch N-Vinylimidazol und N-Vinyl-2-methylimidazol etc. copolymerisierbare Monomere zur vorliegenden Verwendung.

[0475] Ebenfalls verwendbar sind Allylamin, Diallylamin und ihre Derivate und Salze. Beispiele für die Verbindungen sind Allylamin, Allylaminhydrochlorid, Allylaminacetat, Allylaminsulfat, Diallylamin, Diallylaminhydrochlorid, Diallylaminacetat, Diallylaminsulfat, Diallylmethylamin und seine Salze (z.B. sein Hydrochlorid, Acetat, Sulfat), Diallylethylamin und seine Salze (z.B. sein Hydrochlorid, Acetat, Sulfat) und Diallyldimethylammoniumsalz (sein Gegenanion schließt Chlorid-, Sulfat- und Acetationen ein). Diese Allylamin- und Diallylamin-Derivate sind schlecht polymerisierbar, wenn sie in Form von freien Aminen sind. Allgemein werden deshalb ihre Salze polymerisiert, und die resultierenden Polymere werden gegebenenfalls entsalzt.

[0476] Ferner können auch Einheiten von N-Vinylacetamid oder N-Vinylformamid verwendet werden, und die gebildeten Polymere werden zur Bildung von Vinylamin-Einheiten hydrolysiert, und sie können weiter zu ihren Salzen zur vorliegenden Verwendung umgewandelt werden.

[0477] Das Nicht-Beizmittelmonomer enthält keine basische oder kationische Einheit von primären bis tertiären Amino-Gruppen und ihren Salzen oder quaternären Ammoniumbasen und wechselwirkt nicht mit dem Farbstoff in der Tintenstrahltoner oder wechselwirkt im wesentlichen wenig damit.

[0478] Das Nicht-Beizmittelmonomer schließt beispielsweise Alkyl(meth)acrylate; Cycloalkyl(meth)acrylate wie Cyclohexyl(meth)acrylat; Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylversat; Allylester wie Allylacetat; halogenhaltige Monomere wie Vinylidenchlorid, Vinylchlorid; Vinylcyanide wie (Meth)acrylnitril; und Olefine wie Ethylen und Propylen ein.

[0479] Unter den Alkyl(meth)acrylaten sind diejenigen, in denen die Alkyl-Einheit 1 bis 18 Kohlenstoffatome aufweist, bevorzugt. Sie schließen beispielsweise Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, t-Butyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat ein.

[0480] Darunter sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat und Hydroxyethylmethacrylat besonders bevorzugt.

[0481] Eines oder mehrere der Nicht-Beizmittelmonomere können einzeln oder in Kombination verwendet werden.

[0482] Andere bevorzugte Beispiele für das kationische Polymer sind Polydiallyldimethylammoniumchlorid, Polymethacryloyloxyethyl- β -hydroxyethyldimethylammoniumchlorid, Polyethylenimin, Polyallylamin und seine Derivate, Polyamid-Polyamin-Harz, kationisierte Stärke, Dicyandiamid-Formalin-Kondensat, Dimethyl-2-hydroxypropylammoniumsalz-Polymer, Polyamidin, Polyvinylamin; kationische Dicyanharze wie typischerweise Dicyandiamid-Formalin-Polykondensat; kationische Polyaminharze wie typischerweise Dicyandiamid-Diethylentriamin-Polykondensat; Epichlorhydrin-Dimethylamin-Additionspolymer, Dimethyldiallylammoniumchlorid-SO₂-Copolymer, Diallylaminsalz-SO₂-Copolymer und (Meth)acrylat-haltiges Polymer, das eine mit einer quaternären Ammoniumbase substituierte Alkyl-Gruppe in der Estereinheit aufweist.

[0483] Für das im vierten Aspekt der Erfindung verwendbare anorganische Beizmittel wird auf die hier oben im Abschnitt des zweiten Aspekts der Erfindung erwähnten verwiesen.

(Andere Komponenten)

[0484] Für die anderen Komponenten, die gegebenenfalls im Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt im vierten Aspekt der Erfindung sein können, wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung erwähnten verwiesen.

(Träger)

[0485] Für den Träger im vierten Aspekt der Erfindung wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung erwähnten verwiesen.

(Herstellung des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes)

[0486] In der Erfindung kann die Farbmittelaufnahmeschicht auf dem Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt in jedem bekannten Beschichtungsverfahren gebildet werden, das nicht spezifisch definiert wird. Beispielsweise ist jede Vorrichtung aus einem Extrusionsdüsenbeschichter, einem Luftmesserbeschichter, einem Rakelbeschichter, einem Stabrakelbeschichter, einem Messerbeschichter, einem Abquetschbeschichter, einem Umkehrwalzenbeschichter oder einem Spiralfilmbeschichter verwendbar. Eine oder mehrere Farbmittelaufnahmeschichten können auf dem Blatt mit einer einschichtigen oder mehrschichtigen Struktur gebildet werden. Zusätzlich kann das Blatt zusätzlich eine Tintenlösungsmittelabsorptionsschicht, eine Zwischenschicht, eine Schutzschicht und andere aufweisen. In der Erfindung kann das anorganische Beizmittel in jeder Farbmittelaufnahmeschicht oder nahe der Tintenaufnahmefläche des Blattes sein.

[0487] Beispielsweise ist es wünschenswert, daß die Farbmittelaufnahmeschicht durch Auftragen einer ersten Beschichtungsflüssigkeit (diese wird hier nachfolgend als "Beschichtungsflüssigkeit (A4)" bezeichnet werden), die wenigstens Teilchen und ein wasserlösliches Harz enthält, auf einen Träger, Auftragen einer zweiten Beschichtungsflüssigkeit (diese wird hier nachfolgend als "Beschichtungsflüssigkeit (B4)" bezeichnet werden), die wenigstens ein Beizmittel enthält und einen pH von 7,1 oder mehr hat, auf die Überzugsschicht entweder (1) gleichzeitig mit der Beschichtung oder (2) während die gebildete Überzugsschicht getrocknet wird, aber bevor sie eine sinkende Trocknungsrate aufweist, und Vernetzen und Härten der Überzugsschicht mit der darauf aufgetragenen zweiten Beschichtungsflüssigkeit gebildet wird (Naß-auf-Naß-Verfahren). Der pH der Überzugsflüssigkeit (B4) ist bevorzugt wenigstens 7,5 und besonders bevorzugt wenigstens 8. Im Verfahren ist das anorganische Beizmittel in der Farbmittelaufnahmeschicht in der Erfindung bevorzugt in wenigstens einer aus der Beschichtungsflüssigkeit (A4) oder der Beschichtungsflüssigkeit (B4). Es ist besonders bevorzugt in der Beschichtungsflüssigkeit (A4). Ebenfalls bevorzugt ist ein Vernetzer zum Vernetzen des wasserlöslichen Harzes in wenigstens einer aus der Beschichtungsflüssigkeit (A4) oder der Beschichtungsflüssigkeit (B4).

[0488] Die Bildung der vernetzten und gehärteten Farbmittelaufnahmeschicht im Blatt ist bevorzugt hinsichtlich der Tintenabsorptionsefähigkeit und Reißbeständigkeit der Schicht.

[0489] Im vierten Aspekt der Erfindung kann die Beschichtungsflüssigkeit (A4) zur Bildung der Farbmittelaufnahmeschicht, die wenigstens Teilchen (z.B. pyrogene Kieselerde) und ein wasserlösliches Harz (z.B. Polyvinylalkohol) enthält, beispielsweise wie hier oben im dritten Aspekt der Erfindung beschrieben hergestellt werden.

[0490] Für die Einzelheiten der wäßrigen Dispersion der pyrogenen Kieselerde und des Dispergiermittels, des Lösungsmittels und des Dispergiermittels in jedem Schritt, des Verfahrens zur Auftragung der Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittelaufnahmeschicht auf den Träger, des Verfahrens zum Trocknen der ersten Be-

schichtungsflüssigkeit, des Verfahrens zur Auftragung der zweiten Beschichtungsflüssigkeit, bevor die erste Überzugsschicht eine sinkende Trocknungsrate aufweist, des Verfahrens zum gleichzeitigen Auftragen der zwei Schichten (Doppelschichtbeschichtung) und der Flüssigkeit für die Sperrschicht im vierten Aspekt der Erfindung wird auf die hier oben im Abschnitt des dritten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

[0491] Zusätzlich wird für die Einzelheiten der Kalandrierbehandlung der Farbmittelaufnahmeschicht, der Dicke der Farbmittelaufnahmeschicht, der Porengröße der Farbmittelaufnahmeschicht, der Transparenz der Farbmittelaufnahmeschicht, der Dispersion von Polymerteilchen, die gegebenenfalls zu den Bestandteilen des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes hinzugegeben werden, und des Verfahrens zur Herstellung des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes im vierten Aspekt der Erfindung auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

<Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren>

[0492] Für die Modi des Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahrens des vierten Aspekts der Erfindung wird auf die hier oben im Abschnitt des ersten Aspekts der Erfindung beschriebenen verwiesen.

Beispiele

[0493] Beispiele des ersten Aspekts Erfindung werden nachfolgend beschrieben, auf die die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist. In den Beispielen ist ein "Teil" gewichtsbezogen.

Beispiel 1:

(Herstellung von wässriger Tinte)

[0494] Entionisiertes Wasser wurde zu den folgenden Bestandteilen auf 1 l gegeben und für 1 Stunde unter Erwärmen auf 30 bis 40°C gerührt. Als nächstes wurde der pH durch Zugabe von KOH mit 10 mol/l auf 9 eingestellt, und dies wurde unter reduziertem Druck durch einen 0,25 µm-Mikrofilter zur Herstellung von heller Purpurtinte filtriert.

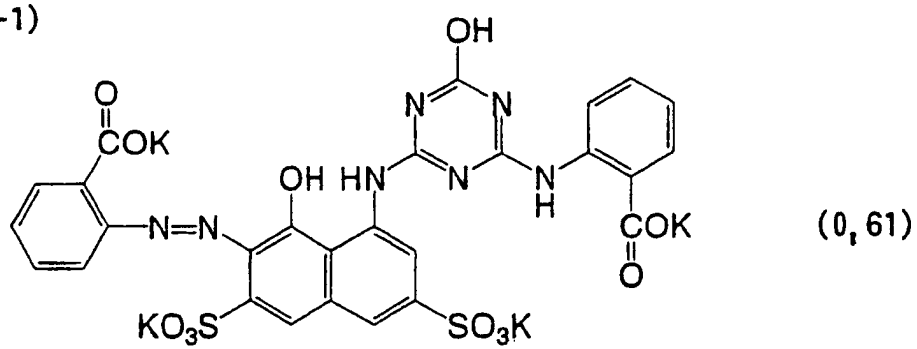
Purpurfarbstoff (T-1) der folgenden Strukturformel	7,5 g/l
Diethylenglykol	50 g/l
Harnstoff	10 g/l
Glycerin	200 g/l
Triethylenglykolmonobutylether	120 g/l
2-Pyrrolidon	20 g/l
SURFINOL 465 (Tensid von Air Products Japan, Inc.)	10,5 g/l
Triethanolamin	6,9 g/l
Benzotriazol	0,08 g/l
PROXEL XL-2 (Mikrobizid von ICI Japan)	3,5 g/l

[0495] Der Farbstoff und die Additive wurden variiert, und purpurfarbene Tinte, helle blaugüne Tinte, blaugüne Tinte, gelbe Tinte und schwarze Tinte wurden zur Erzeugung eines Tintensatzes 101 wie in Tabelle 1 hergestellt.

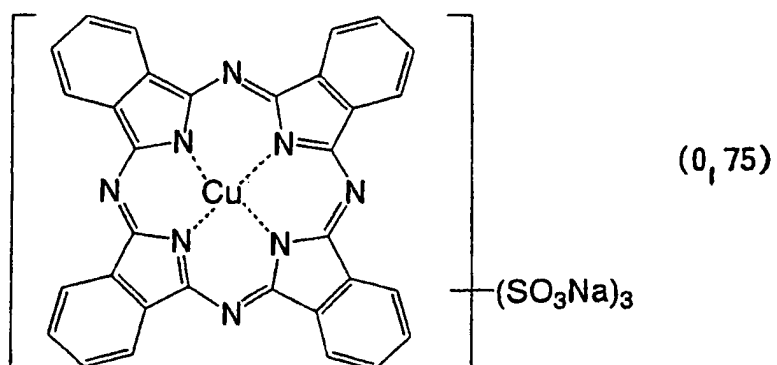
Tabelle 1 – Zusammensetzung von Tintensatz 101

	Helles Purpur	Purpur	Helles Blaugrün	Blaugrün	Gelb	Schwarz
Farbstoff (g/l)	T-1 (7,5)	T-1 (30,0)	T-2 (8,75)	T-2 (35,0)	T-3 (29,0)	T-4 (20,0) T-5 (20,0) T-6 (20,0) T-3 (21,0)
Diethylenglykol (g/l)	50	80	170	110	90	10
Harnstoff (g/l)	10	70	-	-	-	-
Glycerin (g/l)	200	150	170	150	150	160
Triethylenglykol- monobutylether (g/l)	120	120	130	130	130	-
Diethylenglykol- monobutylether (g/l)	-	-	-	-	-	110
2-Pyrrolidon (g/l)	20	-	-	-	-	50
SURFINOL 465 (g/l)	10,5	10	9,8	10,5	-	-
SURFINOL STG (g/l)	-	-	-	-	8,5	9,8
Triethanolamin (g/l)	6,9	7	6	6	0,9	15
Benzotriazol (g/l)	0,08	0,07	0,08	0,08	-	0,06
PROXEL XL-2 (g/l)	3,5	1,5	1,1	1,2	1,5	1,1

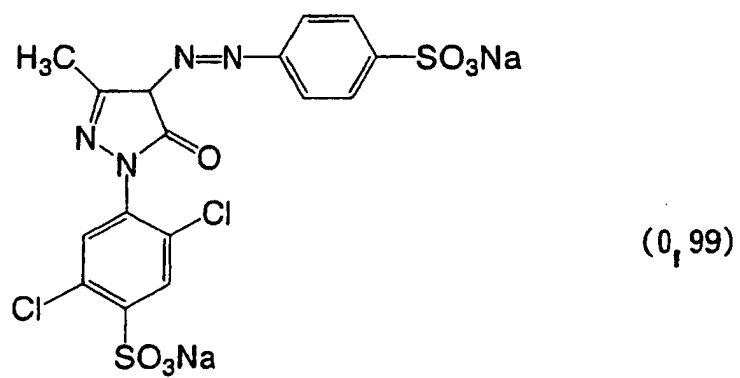
(T-1)



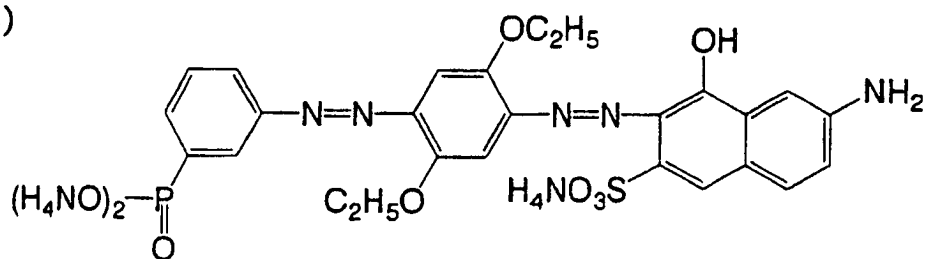
(T-2)



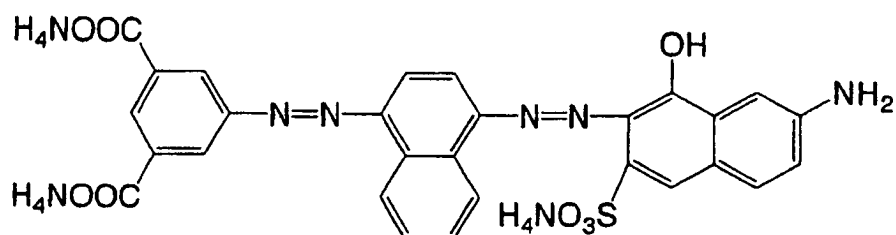
(T-3)



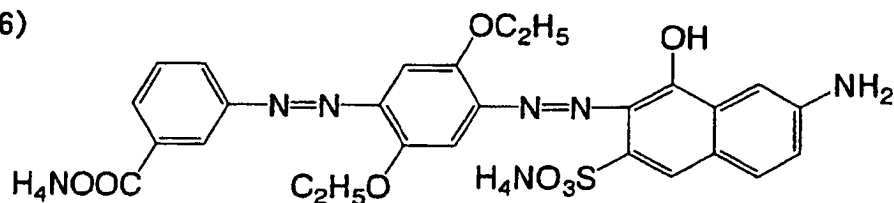
(T-4)



(T-5)



(T-6)



[0496] Als nächstes wurde der Farbstoff in jeder der hellen purpurfarbenen, purpurfarbenen, hellen blaugrünen, blaugrünen und gelben Tinten des Tintensatzes 101 wie in Tabelle 2 variiert, um die Tintensätze 102 bis 106 zu erzeugen. Bei der Veränderung wurde der Farbstoff so kontrolliert, daß seine Menge äquimolar zueinander war, und die Farbstoffkonzentration wurde so kontrolliert, daß die Durchlassungsdichte jeder Tinte die gleiche wie im Tintensatz 101 war. Bei ihrer Kombination wurden die Farbstoffe in einem Molverhältnis von 1/1 vermischt.

Tabelle 2

Tintensatz	Helles Purpur	Purpur	Helles Blaugrün	Blaugrün	Gelb
101	T-1	T-1	T-2	T-2	T-3
102	T-1	T-1	C-10	C-10	T-3
103	M-11	M-11	T-2	T-2	T-3
104	M-11	M-11	C-10	C-10	T-3
105	M-10	M-10	C-40	C-40	Y-4
106	M-6	M-3	C-42	C-40	Y-24 Y-25

(Bildung von Träger)

[0497] In einem Doppelscheibenrefiner wurde Zellstoff von 100 Teilen LBKP auf einen Kanada-Mahlgrad von 300 ml gemahlen, und 0,5 Teile Epoxybehenamid, 1,0 Teile anionisches Polyacrylamid, 0,1 Teile Polyamido-

polyamin-Epichlorhydrin und 0,5 Teile kationisches Polyacrylamid, alle als Gewichtsverhältnis zum absoluten Trockengewicht des Zellstoffs, wurden hinzugegeben. Unter Verwendung einer Langsiebpapiermaschine wurde dies abgemessen und zu Rohpapier mit 170 g/m² verarbeitet.

[0498] Zur Kontrolle seiner Oberflächenleimung wurde das Rohpapier in eine wäßrige 4%ige Polyvinylalkohol-Lösung getaucht, die 0,04 % eine Fluoreszenzaufhellers (WHITEX BB von Sumitomo Chemical Co., Ltd.) enthielt, so daß das in das Rohpapier eindringende Leimungsmittel 0,5 g/m² als absolutes Trockengewicht werden konnte, dann getrocknet und kalandriert. So verarbeitet hatte das Rohpapier eine kontrollierte Dichte von 1,05 g/ml.

[0499] Die Oberfläche des Rohpapiers mit Siebkontakt (rückseitige Oberfläche) wurde mit einer Koronaentladung behandelt und dann mit Polyethylen hoher Dichte in einer Dicke von 19 µm unter Verwendung eines Schmelzextruders beschichtet. Eine matte Harzschicht wurde so auf der rückseitigen Oberfläche des Rohpapiers gebildet (die harzbeschichtete Oberfläche wird hier nachfolgend als "Rückseite" des Rohpapiers bezeichnet). Die rückseitige Harzschicht wurde mit einer Koronaentladung behandelt, und eine wäßrige Dispersion aus Antistatikum, Aluminiumoxid (ALUMINA SOL 100 von Nissan Chemical Industries, Ltd.) und Siliciumdioxid (SNOWTEX O von Nissan Chemical Industries, Ltd.) in einem Gewichtsverhältnis von 1/2 wurde darauf zur Bildung einer Schicht mit einem Trockengewicht von 0,2 g/m² aufgetragen.

[0500] Ferner wurde die nicht mit der Harzschicht beschichtete Filzoberfläche (Oberseite) mit einer Koronaentladung behandelt, und Polyethylen niedriger Dichte, das 10 % Titandioxid vom Anatas-Typ, geringfügig Ultramarin und 0,01 % (relativ zu Polyethylen) eines Fluoreszenzaufhellers enthielt und ein MFR (Schmelzflußrate) von 3,8 hatte, wurde unter Verwendung eines Schmelzextruders darauf schmelzextrudiert, um eine Schicht mit einer Dicke von 29 µm zu bilden. Eine glänzende thermoplastische Harzschicht wurde so auf der Oberseite des Rohpapiers gebildet, um einen Träger zu vollenden (die glänzende Oberfläche wird hier nachfolgend als "Oberseite" des Trägers bezeichnet).

(Herstellung von Beschichtungsflüssigkeit A1 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht)

[0501] In der nachfolgend genannten Zusammensetzung wurden (1) pyrogene Kieselerdeteilchen, (2) Ionenaustauscherwasser und (3) SHALLOL DC-902P vermischt und für 20 Minuten unter Verwendung von KD-P (von Shinmaru Enterprises) mit 10 000 U/min dispergiert. Dann wurde eine Lösung, die die folgenden (4) Polyvinylalkohol, (5) Borsäure, (6) Polyethylenlaurylether und (7) Ionenaustauscherwasser enthielt, hinzugegeben und weiter für 20 Minuten mit 10 000 U/min dispergiert, um eine Beschichtungsflüssigkeit A1 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht herzustellen.

[0502] Das Gewichtsverhältnis der Kieselerdeteilchen zum wasserlöslichen Harz, das PB-Verhältnis (1)/(4), betrug 4,5/1, und die Beschichtungsflüssigkeit A1 war sauer mit einem pH von 3,5.

<Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit A1 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht>

(1) Pyrogene Kieselerdeteilchen (anorganische Teilchen) (REOLOSIL QS-30 von Tokuyama mit einem durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von 7 nm)	10,0 Teile
(2) Ionenaustauscherwasser	51,7 Teile
(3) Polydimethyldiallylamin, quaternäres Ammoniumsalz (SHALLOL DC-902P von Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)	0,8 Teile
(4) Wäßrige Lösung von 8%igem Polyvinylalkohol (wasserlösliches Harz) (PVA 124 von Kuraray Co., Ltd., mit einem Verseifungsgrad von 98,5 % und einem Polymerisationsgrad von 2400)	27,8 Teile
(5) Borsäure (Vernetzer)	0,4 Teile
(6) Polyoxyethylenlaurylether (Tensid) (EMULGEN 109P von Kao Corporation, wäßrige 10%ige Lösung mit einem HLB von 13,6)	1,2 Teile
(7) Ionenaustauscherwasser	33,0 Teile

(Herstellung von Beschichtungsflüssigkeit A2 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht)

[0503] Eine Beschichtungsflüssigkeit A2 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht wurde in der gleichen Weise wie bei der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A1 hergestellt, außer daß ferner 1,4 Teile Zirkonylacetat (ZIRCOSOL ZA-30 von Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., wäßrige 30%ige Lösung) hinzugegeben wurden.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A3 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht)

[0504] Eine Beschichtungsflüssigkeit A3 für Farbmittel-aufnehmende Schicht wurde in der gleichen Weise wie bei der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A1 hergestellt, außer daß ferner 1,0 Teile basisches Zirkonylchlorid (ZIRCOSOL ZC-2 von Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd.) hinzugegeben wurden.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A4 für Farbmittel-aufnehmende Schicht)

[0505] Eine Beschichtungsflüssigkeit A4 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht wurde in der gleichen Weise wie bei der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A1 hergestellt, außer daß ferner 0,8 Teile Aluminiumchlorohydrat ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, wäßrige 40%ige Lösung) hinzugegeben wurden und Polyvinylalkohol PVA235 (von Kuraray Co., Ltd., mit einem Verseifungsgrad von 88 % und einem Polymerisationsgrad von 3500) anstelle von Polyvinylalkohol PVA124 verwendet wurde.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A5 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht)

[0506] Eine Beschichtungsflüssigkeit A5 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht wurde in der gleichen Weise wie bei der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A1 hergestellt, außer daß ferner 0,4 Teile Aluminiumchlorohydrat ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, wäßrige 40%ige Lösung) hinzugegeben wurden.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A6 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht)

[0507] Eine Beschichtungsflüssigkeit für die Farbmittel-aufnehmende Schicht wurde in der gleichen Weise wie bei der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A1 hergestellt, außer daß ferner 0,2 Teile Titanlactat und 0,7 Teile Aluminiumchlorohydrat ($\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$, wäßrige 40%ige Lösung) hinzugegeben wurden.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A7 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht)

[0508] Eine Beschichtungsflüssigkeit A7 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht wurde in der gleichen Weise wie bei der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A1 hergestellt, außer daß ferner 0,4 Teile Lanthannitrat hinzugegeben wurden.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A8 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht)

[0509] Eine Beschichtungsflüssigkeit A8 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht wurde in der gleichen Weise wie bei der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A1 hergestellt, außer daß ferner 1,0 Teile quaternäres Methacrylatammoniumsalz (SHALLOL DM-283P von Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.) hinzugegeben wurden.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A9 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht)

[0510] Eine Beschichtungsflüssigkeit A9 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht wurde in der gleichen Weise wie bei der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A1 hergestellt, außer daß die Menge von Polydimethyldiallylamin quaternärem Ammoniumsalz (SHALLOL DC-902P von Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.) auf 1,6 Teile anstelle von 0,8 Teilen verändert wurde.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A10 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht)

[0511] Eine Beschichtungsflüssigkeit A10 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht wurde in der gleichen Weise wie bei der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A1 hergestellt, außer daß ferner 1,0 Teile Polydimethyldiallylamin quaternäres Ammoniumsalz (PAS-A-1 von Nitto Boseki Co., Ltd.) hinzugegeben wurden.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A11 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht)

[0512] Eine Beschichtungsflüssigkeit A11 für die Farbmittel-aufnehmende Schicht wurde in der gleichen Weise wie bei der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit A1 hergestellt, außer daß ferner 1,0 Teile Polydimethylmethylenpiperidiniumchlorid quaternäres Ammoniumsalz (ADEKATHIOACE PD-50 von Asahi Denka Co. Ltd.) hinzugegeben wurden.

(Herstellung des Tintenstrahlaufzeichnungsblattes)

[0513] Die Oberseite des Trägers wurde mit einer Koronaentladung behandelt. Unter Verwendung eines Extrusionsformbeschichters wurde jede der oben hergestellten Beschichtungsflüssigkeiten A1 bis A11 auf eine Dicke von 200 ml/m² aufgetragen (Beschichtungsschritt). So beschichtet wurde dieser mit einem Heißlufttrockner bei 80°C getrocknet (Heißluftgeschwindigkeit: 3 bis 8 m/s), um die Beschichtungsschicht auf einen Feststoffgehalt von 20 % zu bringen. Durch das Verfahren wurden die Tintenstrahlaufzeichnungsblätter (A1) bis (A11) hergestellt, in denen die Farbmittel-aufnehmende Schicht eine trockene Dicke von 32 µm hatte.

(Bildaufzeichnung und Auswertung)

[0514] Jeder der Tintensätze 101 bis 106 wird in eine Kartusche für einen Tintenstrahldrucker, PM 950C (von Seiko Epson Corp.), gefüllt. Unter Verwendung des Druckers mit der mit Tinte gefüllten Kartusche darin wird ein Bild auf die Tintenstrahlaufzeichnungsblätter (A1) bis (A11) gedruckt, die mit den Beschichtungsflüssigkeiten A1 bis A11 respektive beschichtet sind und wie folgt ausgewertet.

<Bildstabilität>

[0515] Graudruckproben werden mit jedem Tintensatz hergestellt und auf Bildstabilität in der nachfolgend genannten Weise ausgewertet.

1. Lichtechtheit (Lichtbeständigkeit):

[0516] Unmittelbar nach dem Druck werden die Farbsättigung (a·1, b·1) und die Helligkeit (L1) des Bildes mit einem SPM 100-II von Gretag gemessen. Dann wird das Bild mit Xenonlicht (85 000 Lux) für 7 Tage unter Verwendung eines Bewitterungsapparates von Atlas belichtet, und seine Farbsättigung (a·2, b·2) und Helligkeit (L2) werden erneut gemessen. Die Farbdifferenz (ΔE) vor und nach der Belichtung wird gemäß der folgenden numerischen Formel (I) erhalten:

$$\Delta E = \{(a \cdot 1 - a \cdot 2)^2 + (b \cdot 1 - b \cdot 2)^2 + (L1 - L2)^2\}^{1/2} \quad (I)$$

[0517] Die Farbdifferenz wird an drei unterschiedlichen Punkten mit einer Reflexionsdichte von 1,0, 1,3 oder 1,6 erhalten. Die Proben, deren Farbdifferenz geringer als 5 an jedem Punkt ist, werden als A angegeben; diejenigen, deren Farbdifferenz geringer als 5 an einigen Punkten ist, aber nicht niedriger als 5 an anderen, werden als B angegeben; und diejenigen, deren Farbdifferenz nicht geringer als 5 an jedem Punkt ist, werden als C angegeben.

2. Ozonbeständigkeit:

[0518] Die Proben werden in einem Kasten mit einer vorher festgelegten Ozongaskonzentration von 0,5 ppm für 7 Tage gelagert. Die Farbdifferenz jeder Probe vor und nach der Lagerung wird in der gleichen Weise wie für die Lichtechtheit erhalten. So untersucht wird jede Probe auf die Farbstoffretention an drei unterschiedlichen Punkten mit einer Reflexionsdichte von 1,0, 1,3 oder 1,6 ausgewertet. Die Proben, deren Farbdifferenz geringer als 10 an jedem Punkt ist, werden als A angegeben; diejenigen, deren Farbdifferenz geringer als 10 an einigen Punkten ist, aber nicht geringer als 10 an einigen anderen Punkten, werden als B angegeben; und diejenigen, deren Farbdifferenz nicht geringer als 10 an jedem Punkt ist, werden als C angegeben. Die Ozongaskonzentration im Kasten wird unter Verwendung eines Ozongasmonitors, Modell OZG-EM-01 von Applica, kontrolliert.

[0519] Alle obigen Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Tintensatz	Tinten- strahl- aufzeich- nungsblatt	Licht- beständig- keit	Ozon- beständig- keit	Anmerkungen
101	(A1)	C	C	Vergleich
102	(A1)	C	C	Vergleich
103	(A1)	C	C	Vergleich
104	(A1)	B	B	Vergleich
105	(A1)	B	B	Vergleich
106	(A1)	B	B	Vergleich
101	(A2)	C	C	Vergleich
102	(A2)	C	C	Vergleich
103	(A3)	B	C	Vergleich
104	(A4)	A	A	Erfindung
105	(A5)	A	A	Erfindung
106	(A6)	A	A	Erfindung
105	(A7)	A	A	Erfindung
105	(A8)	B	B	Vergleich
105	(A9)	B	B	Vergleich
105	(A10)	B	B	Vergleich
105	(A11)	B	B	Vergleich

[0520] Es wird aus Tabelle 3 bestätigt, daß die Beispiele des Tintenstrahlaufzeichnungsverfahrens der Erfindung Bilder mit guter Lichtbeständigkeit und Ozonbeständigkeit im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen ergeben. Zusätzlich wurde festgestellt, daß die gemäß dem Verfahren für die Beispiele für die Erfindung gebildeten Bilder in allen Punkten gut in bezug auf Ausblutungsbeständigkeit, Wasserfestigkeit, Wärmebeständigkeit, Glanz, Tintenabsorption und Bilddichte waren.

Beispiel 2:

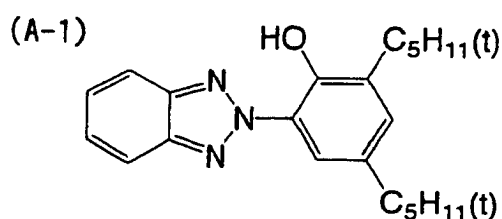
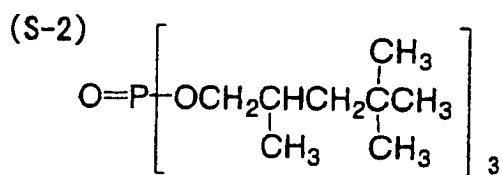
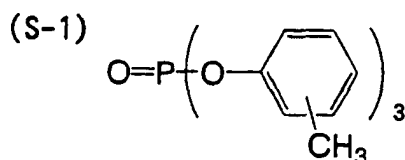
[0521] Die gleiche Tinte wie in Beispiel 1 wurde in einen Tintenstrahldrucker BJF900 (von Canon Inc.) gefüllt, mit dem ein Bild auf das Tintenstrahlaufzeichnungsblatt (A4) gedruckt wurde. Dieses wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 ausgewertet und ergab das gleiche Ergebnis wie in Beispiel 1.

Beispiel 3:

[0522] Ein Tintensatz 201 wurde in der gleichen Weise wie im Tintensatz 101 in Beispiel 1 hergestellt, außer daß öllösliche Farbstofftinten aus hellen Purpur-, Purpur-, hellen Blaugrün-, Blaugrün- und Gelb-Farbstoffen, die in der nachfolgend genannten Weise hergestellt wurden, verwendet wurden.

[0523] 8 g eines Farbstoffs (M-24) und 60 g eines Tensids (EMAL 20C von Kao Corporation) wurden in 6 g eines organischen Lösungsmittels (S-1) mit hohem Siedepunkt, 10 g eines organischen Lösungsmittels (S-2) mit hohem Siedepunkt, 1,0 g eines Additivs (A-1) und 50 ml Ethylacetat bei 70°C gelöst. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden 500 ml entionisiertes Wasser zur resultierenden Lösung hinzugegeben, um eine grobe Öl-in-Wasser-Dispersion herzustellen.

[0524] Die Strukturformeln der organischen Lösungsmittel (S-1) und (S-2) mit hohem Siedepunkt und des Additivs (A-1) sind nachfolgend gezeigt.



[0525] Als nächstes wurde die grobe Dispersion durch 5-maliges Hindurchleiten durch einen Microfluidizer (von Microfluidex Inc.) unter einem Druck von 60 MPa zerkleinert. Ferner wurde die resultierende Emulsion zur Lösungsmittelentfernung unter Verwendung eines Rotationsverdampfer eingedunstet, bis es keinen Geruch von Ethylacetat mehr gab.

[0526] 140 g Diethylenglykol, 64 g Glycerin und andere Additive wie Harnstoff wurden zur so erhaltenen feinen Emulsion aus hydrophobem Farbstoff gegeben, und entionisiertes Wasser wurde auf 1 l hinzugegeben. Dann wurde sie auf pH 9 durch Zugabe von KOH mit 10 mol/l eingestellt. So hergestellt ist dies eine helle purpurfarbene Tinte wie in Tabelle 4. Die volumengemittelte Teilchengröße der Emulsionstinte wurde mit MICRO-TRACK UPA (von Nikkiso Co., Ltd.) gemessen und betrug 40 nm.

[0527] Der Farbstoff und seine Menge, die organischen Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt und ihre Menge und die Additive und ihre Menge wurden variiert, um purpurfarbene Tinte, helle blaugrüne Tinte, blaugrüne Tinte und gelbe Tinte wie in Tabelle 4 herzustellen. Dies ist der Tintensatz 201. Die Daten in Tabelle 4 zeigen die Endzusammensetzung nach Entfernung des Lösungsmittels.

Tabelle 4 – Zusammensetzung von Tintensatz 201

		Helles Purpur	Purpur	Helles Blaugrün	Blaugrün	Gelb
Farbstoff (g/l)		M-24 (5,00)	M-24 (20,0)	C-22 (11,2)	C-22 (44,6)	Y-30 (27,2)
Organisches Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt (g/l)	(S- 1)	3,75	14,52	8,1	32,4	20,0
	(S- 2)	6,25	25,52	14,3	57,1	34,5
Additiv (A-1) (g/l)		0,625	2,5	1,2	4,8	3,2
EMAL 20C (g/l)		38	120	46,5	186	150
Diethylenglykol (g/l)		87,5	87,5	87,5	87,5	87,5
Glycerin (g/l)		40	40	40	40	40
SURFINOL 465 (g/l)		10	10	10	10	10
Triethanolamin (g/l)		7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Benzotriazol (g/l)		0,075	0,075	0,075	0,075	0,075
PROXEL XL (g/l)		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Entionisiertes Wasser auf 1 l hinzugegeben						
Volumenmittelwert der Teilchengröße		40 nm	45 nm	35 nm	41 nm	38 nm

[0528] Als nächstes wurde der Farbstoff in jeder Tinte des Tintensatzes 201 wie in Tabelle 5 variiert, um die Tintensätze 202 bis 204 zu erzeugen. Bei der Veränderung wurde der Farbstoff so kontrolliert, daß seine Menge äquimolar zueinander war, und die Farbstoffkonzentration wurde so kontrolliert, daß die Durchlaßdichte jeder Tinte die gleiche wie im Tintensatz 201 war.

Tabelle 5

Tintensatz	Helles Purpur	Purpur	Helles Blaugrün	Blaugrün	Gelb
201	M-24	M-24	C-22	C-22	Y-30
202	M-21	M-21	C-22	C-22	Y-30
203	M-23	M-24	C-24	C-24	Y-34
204	M-24	M-24	C-37	C-37	Y-35

(Bildaufzeichnung und Auswertung)

[0529] Jeder der Tintensätze 201 bis 204 wird in eine Kartusche für einen Tintenstrahldrucker, PM 950C (von Seiko Epson Corp.), gefüllt. Unter Verwendung des Druckers mit der mit Tinte gefüllten Kartusche darin wird ein Bild auf die oben genannten Tintenstrahlaufzeichnungsblätter mit Farbmittel-aufnehmender Schicht gedruckt und wie folgt ausgewertet.

<Bildstabilität>

[0530] Graudruckproben werden mit jedem Tintensatz hergestellt und auf Bildstabilität in der nachfolgend genannten Weise ausgewertet.

1. Lichtechtheit (Lichtbeständigkeit):

[0531] Unmittelbar nach dem Druck werden die Farbsättigung (a·1, b·1) und die Helligkeit (L1) des Bildes mit einem SPM 100-II von Gretag gemessen. Dann wird das Bild mit Xenonlicht (85 000 Lux) für 7 Tage unter Verwendung eines Bewitterungsapparates von Atlas belichtet, und seine Farbsättigung (a·2, b·2) und Helligkeit (L2) werden erneut gemessen. Die Farbdifferenz (ΔE) vor und nach der Belichtung wird gemäß der folgenden numerischen Formel (I) erhalten:

$$\Delta E = \{(a \cdot 1 - a \cdot 2)^2 + (b \cdot 1 - b \cdot 2)^2 + (L1 - L2)^2\}^{1/2} \quad (I)$$

[0532] Die Farbdifferenz wird an drei unterschiedlichen Punkten mit einer Reflexionsdichte von 1,0, 1,3 oder 1,6 erhalten. Die Proben, deren Farbdifferenz geringer als 5 an jedem Punkt ist, werden als A angegeben; diejenigen, deren Farbdifferenz geringer als 5 an einigen Punkten ist, aber nicht niedriger als 5 an anderen, werden als B angegeben; und diejenigen, deren Farbdifferenz nicht geringer als 5 an jedem Punkt ist, werden als C angegeben.

2. Ozonbeständigkeit:

[0533] Die Proben werden in einem Kasten mit einer vorher festgelegten Ozongaskonzentration von 0,5 ppm für 7 Tage gelagert. Die Farbdifferenz jeder Probe vor und nach der Lagerung wird in der gleichen Weise wie für die Lichtechtheit erhalten. So untersucht wird jede Probe auf die Farbstoffretention an drei unterschiedlichen Punkten mit einer Reflexionsdichte von 1,0, 1,3 oder 1,6 ausgewertet. Die Proben, deren Farbdifferenz geringer als 10 an jedem Punkt ist, werden als A angegeben; diejenigen, deren Farbdifferenz geringer als 10 an einigen Punkten ist, aber nicht geringer als 10 an einigen anderen Punkten, werden als B angegeben; und diejenigen, deren Farbdifferenz nicht geringer als 10 an jedem Punkt ist, werden als C angegeben. Die Ozongaskonzentration im Kasten wird unter Verwendung eines Ozongasmonitors, Modell OZG-EM-01 von Applica, kontrolliert.

[0534] Alle obigen Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

Tintensatz	Tinten- strahl- aufzeich- nungsblatt	Licht- beständig- keit	Ozon- beständig- keit	Anmerkungen
101	(A1)	C	C	Vergleich
102	(A1)	C	C	Vergleich
103	(A1)	C	C	Vergleich
201	(A4)	A	A	Erfindung
202	(A4)	A	A	Erfindung
203	(A4)	A	A	Erfindung
204	(A3)	A	A	Erfindung

[0535] Es wird aus Tabelle 6 bestätigt, daß die Beispiele des Tintenstrahlverfahrens der Erfindung Bilder mit guter Lichtbeständigkeit und Ozonbeständigkeit im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen ergeben. Zusätzlich wurde festgestellt, daß die gemäß dem Verfahren für die Beispiele für die Erfindung gebildeten Bilder in allen Punkten in Bezug auf Ausblutungsbeständigkeit, Wasserfestigkeit, Wärmebeständigkeit, Glanz, Tintenabsorption und Bilddichte gut waren.

[0536] Beispiele für den zweiten Aspekt der Erfindung werden nachfolgend beschrieben, auf die die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist. In den Beispielen sind "Teile" und "%" gewichtsbezogen.

Beispiel 4:

(Herstellung von wäßriger Tinte)

[0537] Wäßrige Tinten wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt, und die Tintensätze wie in der obigen Tabelle 2 wurden hergestellt.

(Bildung von Träger)

[0538] Ein Träger wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gebildet, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt.

(Herstellung von Beschichtungsflüssigkeit B1 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0539] In der nachfolgend genannten Zusammensetzung wurden (1) pyrogene Aluminiumoxidteilchen, (2) Ionenaustauscherwasser und (3) SHALLOL® DC-902P vermischt und für 20 Minuten unter Verwendung von KD-P (von Shinmaru Enterprises) mit 10 000 U/min dispergiert. Dann wurde eine Lösung, die die folgenden Bestandteile (4) Polyvinylalkohol, (5) Borsäure, (6) Polyoxyethylenlaurylether und (7) Ionenaustauscherwasser enthielt, hinzugegeben und weiter für 20 Minuten mit 10 000 U/min zur Herstellung einer Beschichtungsflüssigkeit B1 für die Farbmittelaufnahmeschicht dispergiert.

<Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit B1 für die Farbmittelaufnahmeschicht>

(1) Pyrogene Aluminiumoxidteilchen (ALUMINIUM OXIDE C von Nippon Aerosil Co. Ltd., mit einem durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von 10 nm)	10,0 Teile
(2) Ionenaustauscherwasser	51,7 Teile
(3) Polydimethyldiallylamin, quaternäres Ammoniumsalz (SHALLOL® DC-902P von Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.)	0,33 Teile
(4) Wäßrige Lösung von 8 % Polyvinylalkohol (wasserlösliches Harz) (PVA124 von Kuraray Co. Ltd., mit einem Verseifungsgrad von 98,5 % und einem Polymerisationsgrad von 2400)	27,8 Teile
(5) Borsäure (Vernetzer)	0,4 Teile
(6) Polyoxyethylenlaurylether (Tensid) (EMULGEN® 109 P von Kao Corporation, wäßrige 10%ige Lösung mit einem HLB-Wert von 13,6)	1,2 Teile
(7) Ionenaustauscherwasser	33,0 Teile

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit B2 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0540] Eine Beschichtungsflüssigkeit B2 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie in der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit B1 hergestellt, außer daß SHALLOL® DC-902P ausgelassen wurden.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit B3 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0541] Eine Beschichtungsflüssigkeit B3 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie in der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit B1 hergestellt, außer daß Polyvinylalkohol PVA235 (von Kuraray Co., Ltd., mit einem Verseifungsgrad von 88 % und einem Polymerisationsgrad von 3500) anstelle von Polyvinylalkohol PVA124 verwendet wurde.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit B4 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0542] Eine Beschichtungsflüssigkeit B4 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie in der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit B1 hergestellt, außer daß die pyrogenen Aluminiumoxidteilchen zu pyrogenen Kieselerdeteilchen (REOLOSIL® QS-30 von Tokuyama Corp., mit einem durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von 7 nm) verändert wurden.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit B5 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0543] Ein Aluminiumoxidhydrat wurde unter Bezugnahme auf das in den Beispielen in JP-PS 3,085,746 beschriebene Verfahren hergestellt, und seine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 10 % wurde hergestellt. Die so hergestellte Dispersion aus 10 % Aluminiumoxidhydrat wurde hier verwendet. 15 Teile einer wäßrigen 8%igen Polyvinylalkohol-Lösung (PVA235 von Kuraray Co., Ltd.) wurden mit 100 Teilen der Aluminiumoxidhydrat-Dispersion vermischt. Unter Verwendung von NANOMIZER® LA31 (von Nanomizer Inc.) wurde die resultierende Mischung zweimal unter einem Druck von 500 kg/m² verarbeitet. Die resultierende Dispersion ist die Beschichtungsflüssigkeit B5 für die Farbmittelaufnahmeschicht.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit B6 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0544] Ein Aluminiumoxidhydrat wurde unter Bezugnahme auf das in den Beispielen in JP-A 2000-247022 beschriebene Verfahren hergestellt, und seine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 10 % wurde hergestellt. Die so hergestellte Dispersion mit 10 % Aluminiumoxidhydrat wurde hier verwendet. 15 Teile einer wäßrigen 8%igen Polyvinylalkohol-Lösung (PVA235 von Kuraray Co., Ltd.) wurden mit 100 Teilen der Aluminiumoxidhydrat-Dispersion vermischt. Unter Verwendung von Nanomizer LA31 (von Nanomizer Inc.) wurde die resultierende Mischung zweimal unter einem Druck von 500 kg/m² verarbeitet. Die resultierende Dispersion ist die Beschichtungsflüssigkeit B6 für die Farbmittelaufnahmeschicht.

(Herstellung des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes)

[0545] Die Oberfläche des Trägers wurde mit Koronaentladung behandelt. Unter Verwendung eines Extrusionsdüsenbeschichters wurde jede der oben hergestellten Beschichtungsflüssigkeiten B1 bis B6 auf eine Dicke von 200 ml/m² darauf aufgetragen (Beschichtungsschritt). So beschichtet wurde dies mit einem Heißlufttrockner bei 80°C getrocknet (Heißluftgeschwindigkeit: 3 bis 8 m/s), um die Überzugsschicht mit einem Feststoffgehalt von 20 % herzustellen. Durch das Verfahren wurden die Tintenstrahl-Aufzeichnungsblätter (B1) bis (B6) hergestellt, in denen die Farbmittelaufnahmeschicht eine trockene Dicke von 32 bis 36 µm hatte.

(Bildaufzeichnung und Auswertung)

[0546] Jeder der Tintensätze 101 bis 106 wird in eine Kartusche eines Tintenstrahldrucker PM 950C (von Seiko Epson Corp.) gefüllt. Unter Verwendung des Druckers mit der tintengefüllten Kartusche darin wird ein Bild auf die Tintenstrahl-Aufzeichnungsblätter (B1) bis (B6) gedruckt, die mit den Beschichtungsflüssigkeiten (B1) bis (B6) respektive beschichtet sind, und wie folgt ausgewertet.

<Bildstabilität>

[0547] Die Bildstabilität wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 ausgewertet, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt.

[0548] Alle Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

Tintensatz	Tinten- strahl- aufzeich- nungsblatt	Licht- beständig- keit	Ozon- beständig- keit	Anmerkungen
101	(B4)	C	C	Vergleich
102	(B4)	C	C	Vergleich
103	(B4)	C	C	Vergleich
104	(B4)	B	B	Vergleich
105	(B4)	B	B	Vergleich
106	(B4)	B	B	Vergleich
101	(B1)	C	C	Vergleich
102	(B2)	C	C	Vergleich
103	(B5)	B	C	Vergleich
104	(B1)	A	A	Erfindung
105	(B2)	A	A	Erfindung
106	(B3)	A	A	Erfindung
105	(B5)	A	A	Erfindung
105	(B6)	A	A	Erfindung

[0549] Die Kombination aus dem Tintensatz und dem Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt der Erfindung ergab gute Ergebnisse für jeden Punkt aus Ausblutungsbeständigkeit, Wasserbeständigkeit, Wärmebeständigkeit, Glanz, Tintenabsorption und Bilddichte im Vergleich mit den Vergleichsbeispielen.

Beispiel 5:

[0550] Die gleiche Tinte wie in Beispiel 4 hergestellt wurde in einen Tintenstrahldrucker BJJ900 (von Canon Inc.) gefüllt, mit dem ein Bild auf das Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (B5) gedruckt wurde. Dies wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 4 ausgewertet und ergab das gleiche Ergebnis wie in Beispiel 4.

Beispiel 6:

[0551] In der gleichen Weise wie in Beispiel 3, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt, wurden öllösliche Farbstofftinten hergestellt, und die Tintensätze wie in der obigen Tabelle 5 wurden hergestellt.

(Bildaufzeichnung und Auswertung)

[0552] Jeder der Tintensätze 201 bis 204 wird in eine Kartusche eines Tintenstrahldruckers PM 950C (von Seiko Epson Corp.) gefüllt. Unter Verwendung des Druckers mit der tintengefüllten Kartusche darin wird ein Bild auf die oben genannten Tintenstrahl-Aufzeichnungsblätter mit einer Farbmittelaufnahmeschicht gedruckt und wie folgt ausgewertet.

<Bildstabilität>

[0553] Die Bildstabilität wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 3 ausgewertet, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt.

[0554] Alle Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 8 angegeben.

Tabelle 8

Tintensatz	Tinten- strahl- aufzeich- nungsblatt	Licht- beständig- keit	Ozon- beständig- keit	Anmerkungen
101	(B4)	C	C	Vergleich
102	(B4)	C	C	Vergleich
103	(B4)	C	C	Vergleich
201	(B1)	A	A	Erfindung
202	(B2)	A	A	Erfindung
203	(B5)	A	A	Erfindung
204	(B6)	A	A	Erfindung

[0555] Die Kombination des Tintensatzes und des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes der Erfindung ergab gute Ergebnisse für jeden Punkt von Ausblutungsbeständigkeit, Wasserbeständigkeit, Hitzebeständigkeit, Glanz, Tintenabsorption und Bilddichte im Vergleich mit den Vergleichsbeispielen.

[0556] Beispiele des dritten Aspekts der Erfindung werden nachfolgend beschrieben, auf die die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist. In den Beispielen ist "Teile" gewichtsbezogen.

Beispiel 7:

(Herstellung von wäßriger Tinte)

[0557] Wäßrige Tinten wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt, und die Tintensätze in der obigen Tabelle 2 wurden hergestellt.

(Bildung von Träger)

[0558] Ein Träger wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gebildet, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt.

(Herstellung von Beschichtungsflüssigkeit C1 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0559] In der nachfolgend genannten Zusammensetzung wurden (1) pyrogene Kieselerdeteilchen, (2) Ionenaustauscherwasser und (3) SHALLOL® DC-902P vermischt und für 20 Minuten unter Verwendung von KD-P (von Shinmaru Enterprises) mit 10 000 U/min dispergiert. Dann wurde eine Lösung, die die folgenden Bestandteile (4) Polyvinylalkohol, (5) Borsäure, (6) Polyoxyethylenlaurylether und (7) Ionenaustauscherwasser enthielt, hinzugegeben und weiter für 20 Minuten mit 10 000 U/min zur Herstellung einer Beschichtungsflüssigkeit C1 für die Farbmittelaufnahmeschicht dispergiert.

[0560] Das Gewichtsverhältnis der Kieselerdeteilchen zum wasserlöslichen Harz, das PB-Verhältnis (1)/(4), betrug 4,5/1, und die Beschichtungsflüssigkeit C1 war sauer mit einem pH von 3,5.

<Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit C1 für die Farbmittelaufnahmeschicht>

(1) Pyrogene Kieselerde-Teilchen (anorganische Teilchen) (REOLOSIL® QS-30 von Tokuyama mit einem durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von 7 nm)	10,0 Teile
(2) Ionenaustauscherwasser	51,7 Teile
(3) SHALLOL® DC-902P (wäßrige 52%ige Lösung) (quaternäres Ammoniumsalz, von Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.)	0,8 Teile
(4) Wäßrige Lösung von 8 % Polyvinylalkohol (wasserlösliches Harz) (PVA124 von Kuraray Co., Ltd., mit einem Verseifungsgrad von 98,5 % und einem Polymerisationsgrad von 2400)	27,8 Teile
(5) Borsäure (Vernetzer)	0,4 Teile
(6) Polyoxyethylenlaurylether (Tensid) (EMULGEN® 109P von Kao Corporation, wäßrige 10%ige Lösung mit einem HLB-Wert von 13,6)	1,2 Teile
(7) Ionenaustauscherwasser	33,0 Teile

<Herstellung des Tintenstrahl-Aufzeichnungsblattes>

(Tintenstrahl aufzeichnungsblatt (C1))

[0561] Die Oberfläche des Trägers wurde mit Koronaentladung behandelt. Unter Verwendung eines Extrusionsdüsenbeschichters wurde die oben hergestellte Beschichtungsflüssigkeit C1 auf eine Dicke von 200 ml/m² darauf aufgetragen (Beschichtungsschritt). So beschichtet wurde dies mit einem Heißlufttrockner bei 80°C getrocknet (Heißluftgeschwindigkeit: 3 bis 8 m/s), um die Überzugsschicht mit einem Feststoffgehalt von 20 % herzustellen. Durch das Verfahren wurde ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C1) hergestellt, in dem die Farbmittelaufnahmeschicht eine trockene Dicke von 32 µm hatte.

(Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C2))

[0562] Die Oberfläche des Trägers wurde mit Koronaentladung behandelt. Unter Verwendung eines Extrusionsdüsenbeschichters wurde die oben hergestellte Beschichtungsflüssigkeit C1 darauf auf eine Dicke von 200 ml/m² aufgetragen (Beschichtungsschritt). So beschichtet wurde dies mit einem Heißlufttrockner bei 80°C getrocknet (Heißluftgeschwindigkeit: 3 bis 8 m/s), um die Überzugsschicht mit einem Feststoffgehalt von 20 % herzustellen. Während dieser Stufe war die Überzugsschicht in einer Periode mit konstanter Trocknungsrate. Unmittelbar danach wurde der beschichtete Träger in eine Beizmittellösung C2 mit der unten genannten Zusammensetzung für 30 Sekunden getaucht, und die Überzugsschicht besaß 20 g/m² der Lösung darauf (Beizmittellösung-Auftragungsschritt). Dann wurde dies auf 80°C für 10 Minuten erhitzt (Trocknungsschritt). Durch das Verfahren wurde ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt C2 hergestellt, und seine Farbmittelaufnahmeschicht hatte eine trockene Dicke von 32 µm.

<Zusammensetzung der Beizmittelbeschichtungsflüssigkeit C2>

(1) Borsäure (Vernetzer)	0,65 Teile
(2) Wäßrige Lösung von 10 % Polyallylamin, PAA-10C (Beizmittel von Nitto Boseki Co., Ltd.)	25 Teile
(3) Ionenaustauscherwasser	61,5 Teile
(4) Ammoniumchlorid (Oberflächen-pH-Kontrollmittel)	0,8 Teile
(5) Polyoxyethylenlaurylether (Tensid) (EMULGEN® 109P von Kao Corporation, Wäßrige 2%ige Lösung mit einem HLB-Wert von 13,6)	10 Teile
(6) Wäßrige Lösung von 10 % MEGAFAC® F1405 (Dai-Nippon Ink Chemical Industry, fluorhaltiges Tensid)	2,0 Teile

(Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C3))

[0563] Eine Beizmittellösung C3 wurde in der gleichen Weise wie für die Beizmittellösung C2 hergestellt, außer daß 25 Teile einer wäßrigen 10%igen Lösung von Polyallylamin PAA-03 (Beizmittel von Nitto Boseki Co., Ltd.) anstelle von PAA-10C verwendet wurden. Ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C3) wurde in der gleichen Weise wie für das Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C2) hergestellt, außer daß die Beizmittellösung C3 anstelle der Beizmittellösung C2 verwendet wurde.

(Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C4))

[0564] Eine Beschichtungsflüssigkeit C4 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie für die Beschichtungsflüssigkeit C1 hergestellt, außer daß 0,4 Teile eines quaternären Ammoniumsalzes SHALLOL® DM-283P (von Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.) anstelle von SHALLOL® DC-902P verwendet wurden. Ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C4) wurde in der gleichen Weise wie für das Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C1) hergestellt, außer daß die Beschichtungsflüssigkeit C4 anstelle der Beschichtungsflüssigkeit C1 verwendet wurde.

(Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C5))

[0565] Ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C5) wurde in der gleichen Weise wie für das Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C2) hergestellt, außer daß die Beschichtungsflüssigkeit C4 anstelle der Beschichtungsflüssigkeit C1 verwendet wurde.

(Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C6))

[0566] Eine Beizmittellösung C5 wurde in der gleichen Weise wie für die Beizmittellösung C2 hergestellt, außer daß 25 Teile einer wäßrigen Lösung von 10 % Polyvinylamin (von Mitsubishi Chemical Corporation mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 60 000) anstelle von PAA-10C verwendet wurden. Ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C6) wurde in der gleichen Weise wie für das Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C5) hergestellt, außer daß die Beizmittellösung C5 anstelle der Beizmittellösung C2 verwendet wurde.

(Bildaufzeichnung und Auswertung)

[0567] Jeder der Tintensätze 101 bis 106 wird in eine Kartusche eines Tintenstrahldrucker PM 950C (von Seiko Epson Corp.) gefüllt. Unter Verwendung des Druckers mit der tintengefüllten Kartusche darin wird ein Bild auf die Tintenstrahl-Aufzeichnungsblätter (C1) bis (C6) gedruckt und wie folgt ausgewertet.

<Bildstabilität>

[0568] Die Bildstabilität wird in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 ausgewertet, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt.

<Bildichte>

[0569] Ein flächiges Bild aus Purpur (M), Blaugrün (C) und Schwarz (Bk) wird auf jedes Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt gedruckt. Nach Belassen für 3 Stunden als solches wird die Reflexionsdichte der bedruckten Oberfläche jedes Blattes mit einem Reflexionsdensitometer Xrite 938 von Xrite gemessen.

[0570] So untersucht wird das Bild auf jede Farbe ausgewertet. Die Reflexionsdichte von Purpur wird wie folgt bewertet:

1,15 oder mehr: A

1,05 oder mehr und weniger als 1,15: B

weniger als 1,05: C

[0571] Die Reflexionsdichte von Blaugrün wird wie folgt bewertet:

0,6 oder mehr: A

0,55 oder mehr und weniger als 0,6: B

weniger als 0,55: C

[0572] Die Reflexionsdichte von Schwarz wird wie folgt bewertet:

2,25 oder mehr: A
2,15 oder mehr und weniger als 2,25: B
weniger als 2,15: C

(Glanz des schwarzen Bildes)

[0573] Ein schwarzes Bild wird auf jedes Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt auf eine Reflexionsdichte von 2,0 gedruckt, und sein Oberflächenglanz wird gemessen. Konkret wird unter Verwendung eines digitalen Glanzmeßgerätes mit variierendem Winkel (UGV-5D von Suga Test Instruments Co., Ltd. mit einer Meßöffnung von 8 mm) der Glanz der Oberfläche des schwarzen Bildes bei 60° gemessen. Der Glanz wird wie folgt bewertet:
65 oder mehr: A
55 oder mehr und weniger als 65: B
weniger als 55: C

[0574] Diejenigen mit einem höheren Glanzgrad sind besser.

[0575] Alle Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9

Tintensatz	Tintenstrahl- Aufzeich- nungsblatt	Lichtbe- ständigkeit	Ozonbestän- digkeit	Bildddichte			Glanz	Anmerkungen
				M	C	Bk		
101	(C1)	C	C	C	C	C	C	Vergleich
102	(C1)	C	C	C	C	C	C	Vergleich
103	(C4)	C	C	C	C	C	C	Vergleich
104	(C1)	B	B	C	C	C	C	Vergleich
105	(C1)	B	B	C	C	C	C	Vergleich
106	(C4)	B	B	C	C	C	C	Vergleich
101	(C2)	C	C	A	A	A	A	Vergleich
102	(C6)	B	C	A	A	A	A	Vergleich
104	(C2)	A	A	A	A	A	A	Erfindung
105	(C3)	A	A	A	A	A	A	Erfindung
106	(C5)	A	A	A	A	A	A	Erfindung
105	(C6)	A	A	A	A	A	A	Erfindung

[0576] Die Kombination aus dem Tintensatz und dem Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt der Erfindung ergab gute Ergebnisse für jeden Punkt aus Ausblutungsbeständigkeit, Wasserbeständigkeit, Wärmebeständigkeit und Tintenabsorption.

Beispiel 8:

[0577] Die gleiche Tinte wie in Beispiel 7 hergestellt wurde in einen Tintenstrahldrucker BJF900 (von Canon Inc.) gefüllt, mit dem ein Bild auf das Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (C2) gedruckt wurde. Dies wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 7 ausgewertet, und es ergab das gleiche Ergebnis wie in Beispiel 7.

Beispiel 9:

[0578] In der gleichen Weise wie in Beispiel 3, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt, wurden öllösliche Farbstofftinten hergestellt, und die Tintensätze wie in der obigen Tabelle 5 wurden hergestellt.

(Bildaufzeichnung und Auswertung)

[0579] Jeder der Tintensätze 201 bis 204 wird in eine Kartusche eines Tintenstrahldrucker PM 950C (von Seiko Epson Corp.) gefüllt. Unter Verwendung des Druckers mit der tintengefüllten Kartusche darin wird ein Bild auf die oben genannten Tintenstrahl-Aufzeichnungsblätter mit der Farbmittelaufnahmeschicht gedruckt und wie folgt ausgewertet.

<Bildstabilität>

[0580] Die Bildstabilität wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 3 ausgewertet, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt.

[0581] Alle Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10

Tintensatz	Tinten- strahl- aufzeich- nungsblatt	Licht- beständig- keit	Ozon- beständig- keit	Anmerkungen
101	(C1)	C	C	Vergleich
102	(C1)	C	C	Vergleich
103	(C1)	C	C	Vergleich
201	(C2)	A	A	Erfindung
202	(C2)	A	A	Erfindung
203	(C2)	A	A	Erfindung
204	(C2)	A	A	Erfindung

[0582] Zusätzlich ergab die Kombination aus dem Tintensatz und dem Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt der Erfindung flächige Bilder von Purpur und Blaugrün mit hoher Reflexionsdichte im Vergleich mit der Vergleichskombination.

[0583] Beispiele für den vierten Aspekt der Erfindung werden nachfolgend beschrieben, auf die die Erfindung jedoch nicht beschränkt ist. In den Beispielen sind "Teile" und "%" gewichtsbezogen.

Beispiel 10:

(Herstellung von wäßriger Tinte)

[0584] Wäßrige Tinten wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt, und die Tintensätze wie in der obigen Tabelle 2 wurden hergestellt.

(Bildung von Träger)

[0585] Ein Träger wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 gebildet, das den ersten Aspekt der Erfindung

zeigt.

(Herstellung von Beschichtungsflüssigkeit D1 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0586] In der nachfolgend erwähnten Zusammensetzung wurden (1) pyrogene Kieselerdeteilchen, (2) Ionenaustauscherwasser und (3) SHALLOL® DC-902P vermischt und für 20 Minuten unter Verwendung von KD-P (von Shinmaru Enterprises) mit 10 000 U/min dispergiert. Dann wurde eine Lösung, die die folgenden Elemente (4) Polyvinylalkohol, (5) Borsäure, (6) Polyoxyethylenlaurylether und (7) Ionenaustauscherwasser enthielt, hinzugegeben und weiter für 20 Minuten mit 10 000 U/min zur Herstellung einer Beschichtungsflüssigkeit D1 für die Farbmittelaufnahmeschicht dispergiert.

[0587] Das Gewichtsverhältnis der Kieselerdeteilchen zum wasserlöslichen Harz, das PB-Verhältnis (1)/(4), betrug 4,5/1, und die Beschichtungsflüssigkeit D1 war sauer mit einem pH von 3,5.

<Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit D1 für die Farbmittelaufnahmeschicht>

(1) Pyrogene Kieselerdeteilchen (anorganische Teilchen) (REOLOSIL QS-30 von Tokuyama mit einem durchschnittlichen Primärteilchendurchmesser von 7 nm)	10,0 Teile
(2) Ionenaustauscherwasser	51,7 Teile
(3) Polydimethyldiallylamin, quaternäres Ammoniumsalz (SHALLOL DC-902P von Daiichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.)	0,8 Teile
(4) Wäßrige Lösung von 8 % Polyvinylalkohol (wasserlösliches Harz) (PVA 124 von Kuraray Co., Ltd. mit einem Verseifungsgrad von 98,5 % und einem Polymerisationsgrad von 2400)	27,8 Teile
(5) Borsäure (Vernetzer)	0,4 Teile
(6) Polyoxyethylenlaurylether (Tensid) (EMULGEN® 109P von Kao-Corporation, wäßrige 10%ige Lösung mit einem HLB-Wert von 13,6)	1,2 Teile
(7) Ionenaustauscherwasser	33,0 Teile

(Herstellung von Beschichtungsflüssigkeit D2 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0588] Eine Beschichtungsflüssigkeit D2 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie oben zur Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D1 hergestellt, zu der jedoch 1,6 Teile der Verbindung (1-1) (mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 20 000, wäßrige 25%ige Lösung) hinzugegeben wurden, die hier oben im Abschnitt des vierten Aspekts der Erfindung erwähnt wurde.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D3 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0589] Eine Beschichtungsflüssigkeit D3 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie in der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D1 hergestellt, außer daß ferner 1,6 Teile der Verbindung (2-1) (mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 25 000, wäßrige 25%ige Lösung) hinzugegeben wurden, die hier oben im Abschnitt des vierten Aspekts der Erfindung erwähnt wurde.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D4 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0590] Eine Beschichtungsflüssigkeit D4 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie in der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D1 hergestellt, außer daß 2,0 Teile der Verbindung (1-2) (mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 25 000, wäßrige 25%ige Lösung), die hier oben im Abschnitt des vierten Aspekts der Erfindung erwähnt wurde, anstelle von SHALLOL® DC-902D verwendet wurden und daß Polyvinylalkohol PVA235 (von Kuraray Co., Ltd., mit einem Verseifungsgrad von 88 % und einem Polymerisationsgrad von 3500) anstelle von Polyvinylalkohol PVA124 verwendet wurde.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D5 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0591] Eine Beschichtungsflüssigkeit D5 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie in der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D1 hergestellt, außer daß ferner 1,2 Teile des kationischen quaternären Ammonium-Polymers (mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 10 000, wäßrige 30%ige Lösung) hinzugegeben wurden, das unter Bezugnahme auf Beispiel 1 in JP-A 10-119418 hergestellt worden war.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D6 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0592] Eine Beschichtungsflüssigkeit D6 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie in der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D1 hergestellt, außer daß ferner 1,0 Teile des quaternären Methacrylatammoniumsalzes (SHALLOL® DM-283P, von Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) hinzugegeben wurden.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D7 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0593] Eine Beschichtungsflüssigkeit D7 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie in der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D1 hergestellt, außer daß die Menge von SHALLOL® DC-902P zu 1,6 Teilen anstelle von 0,8 Teilen verändert wurde.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D8 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

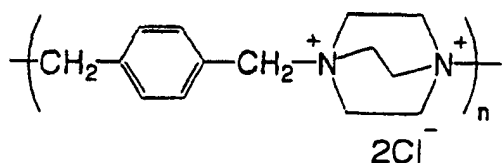
[0594] Eine Beschichtungsflüssigkeit D8 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie in der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D1 hergestellt, außer daß ferner 1,0 Teile von quaternärem Polydimethyldiallylaminammoniumsalz (PAS-A-1, von Nitto Boseki Co., Ltd.) hinzugegeben wurden.

(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D9 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0595] Eine Beschichtungsflüssigkeit D9 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie in der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D1 hergestellt, außer daß ferner 1,0 Teile quaternäres Polychlordimethylmethylenpiperidiniumammoniumsalz hinzugegeben wurden (ADEKATHIOACE® PD-50 von Asahi Denka Co. Ltd.).

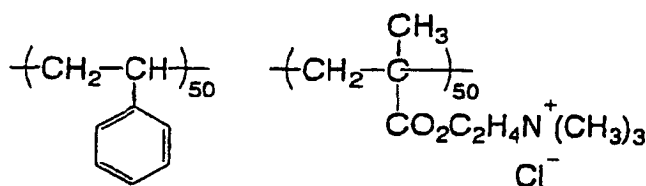
(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D10 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0596] Eine Beschichtungsflüssigkeit D10 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie in der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D1 hergestellt, außer daß ferner 1 Teil der folgenden Verbindung (mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 10 000, wäßrige 20%ige Lösung) hinzugegeben wurde.



(Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D11 für die Farbmittelaufnahmeschicht)

[0597] Eine Beschichtungsflüssigkeit D11 für die Farbmittelaufnahmeschicht wurde in der gleichen Weise wie in der Herstellung der Beschichtungsflüssigkeit D1 hergestellt, außer daß zwei Teile der folgenden Verbindung (mit einem Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts von 50 000, wäßrige 25%ige Lösung) anstelle von SHALLOL® DC-902P verwendet wurden.



[0598] Die Oberfläche des Trägers wurde mit Koronaentladung behandelt. Unter Verwendung eines Extrusionsdüsenbeschichters wurde jede der oben hergestellten Beschichtungsflüssigkeiten D1 bis D11 darauf auf eine Dicke von 200 ml/m² aufgetragen (Beschichtungsschritt). So hergestellt wurde dies mit einem Heißlufttrockner mit 80°C getrocknet (Heißluftgeschwindigkeit: 3 bis 8 m/s), um die Überzugsschicht mit einem Feststoffgehalt von 20 % herzustellen. Durch das Verfahren wurden die Tintenstrahl-Aufzeichnungsblätter (D1) bis (D11) hergestellt, in denen die Farbmittelaufnahmeschicht eine trockene Dichte von 32 µm hatte.

(Bildaufzeichnung und Auswertung)

[0599] Jeder der Tintensätze 101 bis 106 wird in einer Kartusche eines Tintenstrahldruckers PM 950C (von Seiko Epson Corp.) gefüllt. Unter Verwendung des Druckers mit der gefüllten Kartusche darin wird ein Bild auf die Tintenstrahl-Aufzeichnungsblätter (D1) bis (D11) gedruckt, die mit den Beschichtungsflüssigkeiten D1 bis D11 respektive beschichtet sind, und wie folgt ausgewertet.

<Bildstabilität>

[0600] Die Bildstabilität wird in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 ausgewertet, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt.

<Bildichte>

[0601] Ein flächiges Bild mit Purpur (M), Blaugrün (C) und Schwarz (Bk) wird auf jedes Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt gedruckt. Nach Stehenlassen für 3 Stunden als solches wird die Reflexionsdichte der bedruckten Oberfläche jedes Blattes mit einem Reflexionsdensitometer Xrite 938 von Xrite gemessen.

[0602] So untersucht wird das Bild für jede Farbe ausgewertet. Die Reflexionsdichte für Purpur wird wie folgt bewertet:

1,15 oder mehr: A

1,05 oder mehr und weniger als 1,15: B

weniger als 1,05: C

[0603] Die Reflexionsdichte für Blaugrün wird wie folgt bewertet:

0,65 oder mehr: A

0,6 oder mehr und weniger als 0,65: B

weniger als 0,6: C

[0604] Die Reflexionsdichte für Schwarz wird wie folgt bewertet:

2,15 oder mehr: A

2,05 oder mehr und weniger als 2,15: B

weniger als 2,05: C

[0605] Alle Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11

Tintensatz	Tintenstrahl- Aufzeich- nungsblatt	Lichtbe- ständigkeit	Ozonbestän- digkeit	Bildsdichte			Anmerkungen
				M	C	Bk	
101	(D1)	C	C	C	C	B	Vergleich
102	(D1)	C	C	C	C	B	Vergleich
103	(D1)	C	C	C	C	B	Vergleich
104	(D1)	B	B	C	C	B	Vergleich
105	(D1)	B	B	C	C	B	Vergleich
106	(D1)	B	B	C	C	B	Vergleich
101	(D2)	C	C	A	A	A	Vergleich
102	(D4)	B	C	A	A	A	Vergleich
103	(D5)	B	C	B	A	B	Vergleich
104	(D2)	A	A	A	A	A	Erfindung
105	(D3)	A	A	A	A	A	Erfindung
106	(D4)	A	A	A	A	A	Erfindung
105	(D5)	A	A	A	A	A	Erfindung
105	(D6)	B	B	B	B	B	Vergleich
105	(D7)	B	B	B	B	A	Vergleich
105	(D8)	B	B	B	B	B	Vergleich

Tabelle 11 (Fortsetzung)

Tintensatz	Tintenstrahl- Aufzeich- nungsblatt	Lichtbe- ständigkeit	Ozonbestän- digkeit	Bildddichte			Anmerkungen
				M	C	Bk	
105	(D9)	B	B	B	B	B	Vergleich
105	(D10)	A	A	A	A	A	Erfindung
105	(D11)	A	A	A	A	A	Erfindung

[0606] Die Kombination aus dem Tintensatz und dem Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt der Erfindung ergab gute Ergebnisse für jeden Punkt von Ausblutungsbeständigkeit, Wasserbeständigkeit, Wärmebeständigkeit, Glanz und Tintenabsorption im Vergleich mit den Vergleichsbeispielen.

Beispiel 11:

[0607] Die gleiche Tinte wie in Beispiel 10 hergestellt wurde in einen Tintenstrahldrucker BJF900 (von Canon Inc.) gefüllt, mit dem ein Bild auf das Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt (D4) gedruckt wurde. Dies wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 10 ausgewertet, und es ergab das gleiche Ergebnis wie in Beispiel 10.

Beispiel 12:

[0608] In der gleichen Weise wie in Beispiel 3, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt, wurden öllösliche Farbstofftinten hergestellt, und die Tintensätze wie in der obigen Tabelle 5 wurden hergestellt.

(Bildaufzeichnung und Auswertung)

[0609] Jeder der Tintensätze 201 bis 204 wird in eine Kartusche eines Tintenstrahldrucker PM 950 C (von Seiko Epson Corp.) gefüllt. Unter Verwendung des Druckers mit der tintengefüllten Kartusche darin wird ein Bild auf die oben genannten Tintenstrahl-Aufzeichnungsblätter mit Farbmittelaufnahmeschicht gedruckt und wie folgt ausgewertet.

<Bildstabilität>

[0610] Die Bildstabilität wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 3 ausgewertet, das den ersten Aspekt der Erfindung zeigt.

[0611] Alle Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 12

Tintensatz	Tintenstrahl- aufzeichnungs- blatt	Lichtbestän- digkeit	Ozonbestän- digkeit	Anmerkungen
101	(D1)	C	C	Vergleich
102	(D1)	C	C	Vergleich
103	(D1)	C	C	Vergleich
201	(D4)	A	A	Erfindung
202	(D4)	A	A	Erfindung
203	(D4)	A	A	Erfindung
204	(D4)	A	A	Erfindung

[0612] Zusätzlich ergab die Kombination aus dem Tintensatz und dem Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt der Erfindung ausgefüllte Bilder von Purpur und Blaugrün mit hoher Reflexionsdichte im Vergleich mit der Vergleichskombination.

[0613] Wie hier oben im Detail unter Bezugnahme auf seine bevorzugten Ausführungsformen beschrieben wurde, ergibt das Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren der Erfindung Farbbilder mit guter Lichtechtheit und Ozonbeständigkeit und hoher Dichte.

Patentansprüche

1. Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren zur Erzeugung eines Bildes auf einem Tintenstrahl-Aufzeichnungsblatt, das auf einem Träger eine Farbmittelaufnahmeschicht aufweist, die ein kationisches Polymer enthält, durch Verwendung eines Tintenstrahl-Aufzeichnungstintensatzes, der als seine minimalen Bestandteilelemente eine gelbe Tinte, die wenigstens einen gelben Farbstoff enthält, eine Purpurtinte, die wenigstens einen Purpurfarbstoff enthält, und eine Blaugrüntinte umfaßt, die wenigstens einen Blaugrünfarbstoff enthält, worin das Oxidationspotential des Purpurfarbstoffs und das Oxidationspotential des Blaugrünfarbstoffs jeweils edler als 0,8 V (gegenüber SCE) sind, worin das kationische Polymer

(a) wenigstens eine aus der Gruppe aufweist, die aus einer primären Aminogruppe, einer sekundären Aminogruppe und einer tertiären Aminogruppe besteht, oder
 (b) ein kationisches Polymer mit quaternärem Ammoniumsalz ist, das wenigstens eine aromatische Gruppe in einer Teilstruktur daraus aufweist,
 und die zu analysierende Probe in Dimethylformamid oder Acetonitril als Lösungsmittel gelöst wird, das Natriumperchlorat oder Tetrapropylammoniumperchlorat als Trägerelektrolyt auf eine Konzentration von 1×10^{-6} bis $1 \times 10^{-4} \text{ mol-dm}^{-3}$ enthält, und ihr Wert des Oxidationspotentials gegenüber SCE (gesättigte Kalomelektrode) durch zyklische Voltametrie oder DC-Polarographie gemessen wird.

2. Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 1, worin das kationische Polymer (a) wenigstens ein primäres Amin hat.

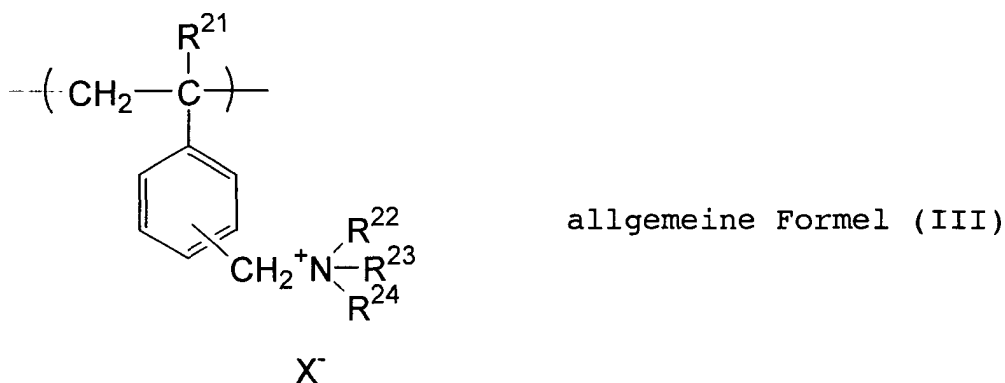
3. Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 1, worin das kationische Polymer (a) wenigstens eines ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polyallylamin, Polyvinylamin und deren Derivaten besteht.

4. Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 1, worin:
 die Farbmittelaufnahmeschicht ein kationisches Polymer (a) enthält und durch Vernetzen und Härten einer Überzugsschicht gebildet ist, die durch Auftragen einer Beschichtungsflüssigkeit gebildet wird, die wenigstens feine Teilchen und ein wasserlösliches Harz enthält;
 ein Vernetzungsmittel zu wenigstens einem aus der Beschichtungsflüssigkeit und einer basischen Lösung mit einem pH von wenigstens 7,1 hinzugegeben wird; und
 das Vernetzen und Härten durch Auftragen der basischen Lösung auf die Überzugsschicht zum gleichen Zeitpunkt durchgeführt werden, zu dem die Beschichtungsflüssigkeit zur Bildung der Überzugsschicht aufgetragen wird.

5. Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 1, worin:
 die Farbmittelaufnahmeschicht ein kationisches Polymer (a) enthält und durch Vernetzen und Härten einer Überzugsschicht gebildet ist, die durch Auftragen einer Beschichtungsflüssigkeit gebildet wird, die wenigstens feine Teilchen und ein wasserlösliches Harz enthält;
 ein Vernetzungsmittel zu wenigstens einem aus der Beschichtungsflüssigkeit und einer basischen Lösung mit einem pH von wenigstens 7,1 hinzugegeben wird; und
 das Vernetzen und Härten durch Auftragen der basischen Lösung auf die Überzugsschicht durchgeführt werden, bevor die Überzugsschicht eine sinkende Trocknungsrate während ihrer Trocknung aufweist.

6. Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 1, worin das kationische Polymer (b) mit quaternärem Ammoniumsalz eine Benzylbindung in einem Teilgerüst daraus hat.

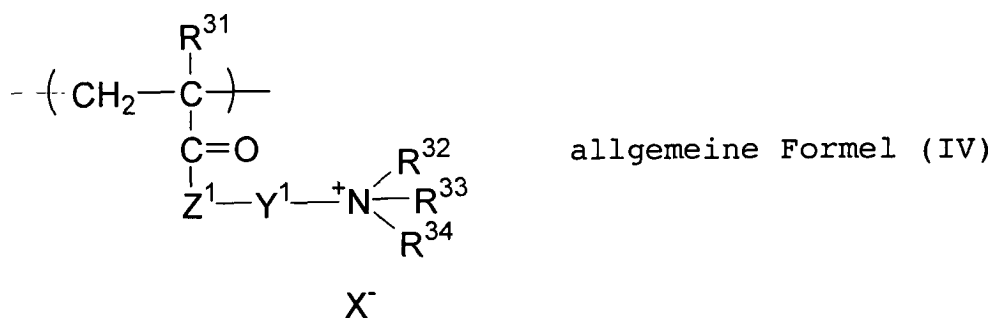
7. Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 1, worin das kationische Polymer (b) mit quaternärem Ammoniumsalz wenigstens eine durch die folgende allgemeine Formel (III) dargestellte Einheit aufweist:



worin R²¹ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt; R²², R²³ und R²⁴ jeweils unabhängig eine aliphatische Gruppe oder eine aromatische Gruppe darstellen; und X⁻ eine anionische Gruppe darstellt.

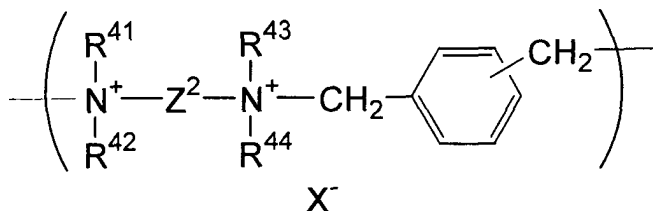
8. Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 1, worin das kationische Polymer (b) mit quaternärem Ammoniumsalz wenigstens eine durch die folgende allgemeine Formel (IV) dargestellte Einheit auf-

weist:



worin R^{31} ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt; R^{32} eine aromatische Gruppe oder eine mit einer aromatischen Gruppe substituierte Alkylgruppe darstellt; R^{33} und R^{34} jeweils unabhängig eine aliphatische Gruppe oder eine aromatische Gruppe darstellen; Z^1 -O- oder -NH- darstellt; Y^1 eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe darstellt; und X^- eine anionische Gruppe darstellt.

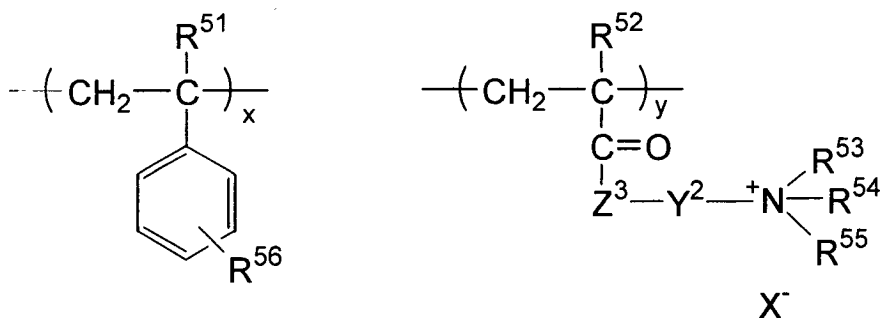
9. Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 1, worin das kationische Polymer (b) mit quaternärem Ammoniumsalz wenigstens eine durch die folgende allgemeine Formel (V) dargestellte Einheit aufweist:



allgemeine Formel (V)

worin R^{41} , R^{42} , R^{43} und R^{44} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine aliphatische Gruppe darstellen; Z^2 eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe darstellt; X^- eine anionische Gruppe darstellt; und R^{41} und R^{43} oder R^{42} und R^{44} miteinander unter Bildung einer Alkylengruppe gebunden sein können.

10. Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren gemäß Anspruch 1, worin das kationische Polymer (b) mit quaternärem Ammoniumsalz wenigstens eine durch die folgende allgemeine Formel (VI) dargestellte Einheit aufweist:



allgemeine Formel (VI)

worin R^{51} und R^{52} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellen; R^{53} , R^{54} und R^{55} jeweils eine Alkylgruppe darstellen; Z^3 eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe darstellt; Y^2 eine zweiwertige Verknüpfungsgruppe darstellt; X^- eine anionische Gruppe darstellt; und x und y jeweils eine ganze Zahl von 1 oder mehr anzeigen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen