

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 806 299 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**31.10.2001 Patentblatt 2001/44**

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

(21) Anmeldenummer: **97106976.0**

(22) Anmeldetag: **26.04.1997**

### (54) Aufzeichnungsmaterial für Tintenstrahl-Druckverfahren

Recording material for the ink jet printing process

Matériaux d'enregistrement pour le procédé d'impression par jet d'encre

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

- **Westfal, Horst, Dipl.-Ing.**  
49191 Belm (DE)
- **Jünger, Claudia, Dr. Dipl.-Chem.**  
49179 Osterkappeln (DE)

(30) Priorität: **09.05.1996 DE 19618607**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**12.11.1997 Patentblatt 1997/46**

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

(72) Erfinder:  
• **Dransmann, Gerhard, Dr. Dipl.-Ing.**  
**49080 Osnabrück (DE)**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack**  
Patentanwälte  
Kanzlerstrasse 8a  
40472 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 298 424** **EP-A- 0 331 125**  
**EP-A- 0 450 540** **EP-A- 0 732 219**  
**EP-A- 0 803 374**

EP 0 806 299 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren (Ink-Jet-Druckverfahren).

5 [0002] Die mit der allgemeinen Verbreitung der elektronischen Medien in Verbindung stehende Technologie zur Herstellung von Farbausdrucken hat in den letzten Jahren sehr an Bedeutung gewonnen. Ziel dieser Technologie ist die Anpassung der Bildqualität der Farbausdrucke an das Niveau der Silbersalzphotografie.

[0003] Es gibt verschiedene Aufzeichnungssysteme wie das thermische Farbstoffübertragungssystem (dye diffusion thermal transfer), Tintenstrahlverfahren (Ink-Jet) oder die Elektrophotografie.

10 [0004] Bei dem Ink-Jet-Verfahren werden Tröpfchen einer Aufzeichnungsflüssigkeit (Tinte) auf die Oberfläche des Aufzeichnungsmaterials mittels unterschiedlicher Techniken aufgetragen. Bei der Tropfenerzeugung gibt es grundsätzlich zwei Verfahrensvarianten. Beim kontinuierlichen Prozeß wird ein Tintenstrahl aus der Düse ausgestoßen, der sich aufgrund der Oberflächenspannung in mikroskopisch kleine Tropfen auflöst. Die Tropfen werden elektrisch aufgeladen und durch nachgeschaltete Ablenkplatten, die durch die digitalen Signale gesteuert werden, auf die Unterlage 15 plaziert oder in ein Reservoir abgelenkt.

Bei der sog. "drop-on-demand"-Methode löst das Bildsignal einen mechanischen Impuls aus, der den Tropfen ausstößt. Die ersten "drop-on-demand"-Drucker benutzten den piezoelektrischen Effekt, um das Ausstoßen der Tropfen zu bewirken. Heute ist die Methode weitgehend durch Thermal Ink Jet, auch Bubble Jet genannt, ersetzt. Hierbei aktiviert 20 das Bildsignal ein Heizelement, wodurch eine Dampfblase in der wässrigen Tinte entsteht. Der resultierende Dampfdruck stößt den Tropfen aus.

[0005] An die Ink-Jet-Bildempfangsmaterialien werden hohe Anforderungen gestellt. Das mittels Ink-Jet-Verfahren erzeugte Bild soll verfügen über:

- hohe Auflösung,
- hohe Farbdichte,
- genügend Farbabstufungen,
- gute Wischfestigkeit,
- gute Wasserfestigkeit,
- gute Naßriebfestigkeit

30 [0006] Um dies zu erreichen, müssen folgende Grundbedingungen erfüllt werden:

- die Tinte muß vom Aufzeichnungsmaterial rasch absorbiert werden,
- die aufgespritzten Tintentröpfchen müssen in möglichst exakter Weise (kreisförmig) und genau begrenzt auseinanderlaufen,
- die Tintendiffusion in dem Aufzeichnungsmaterial darf nicht zu hoch sein, damit der Durchmesser der Tintenpunkte nicht mehr als unbedingt erforderlich vergrößert wird,
- ein Tintenpunkt soll beim Überlappen mit einem vorher aufgebrachten Tintenpunkt diesen nicht beeinträchtigen oder verwischen,
- das Aufzeichnungsmaterial muß eine Oberfläche aufweisen, die eine hohe visuelle Reflexionsdichte und eine hohe Brillanz der Farben ermöglicht,
- das Aufzeichnungsmaterial soll eine hohe Formbeständigkeit aufweisen, ohne daß es sich nach dem Druckvorgang dehnt.

45 [0007] Hierbei handelt es sich zum Teil um sich widersprechende Forderungen, z.B. bedeutet die zu schnelle Einstellung der Wischfestigkeit, daß ein Tintentropfen nicht oder nur wenig auseinanderläuft und dadurch die Klarheit des entstandenen Bildes benachteiligt wird.

[0008] Die zunehmende Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Tintenstrahlauflaufzeichnungsvorrichtungen, die hohe Aufzeichnungsgeschwindigkeiten ermöglichen, wirkt sich bei Erfüllung der oben genannten Anforderungen erschwerend aus.

[0009] Das für derartige Aufzeichnungssysteme verwendete Aufzeichnungsmaterial (Bildempfangsmaterial) besteht in der Regel aus einem Träger und einer Tintenaufnahmeschicht sowie gegebenenfalls weiteren Hilfsschichten. Als Träger kann beispielsweise ein Polyesterharz, Diacetat oder Papier verwendet werden.

Bei den Tintenaufnahmeschichten handelt es sich meistens um hydrophile Beschichtungen, die besonders gut für die Aufnahme der wässrigen Tinten geeignet sind.

55 Die Tintenaufnahmeschichten bestehen in der Regel aus einer Pigment/Bindemittel-Mischung. Die Pigmente dienen, neben der Erhöhung des Weißgrades des Materials, zur Retention der Farbstoffe aus der Aufzeichnungsflüssigkeit an die Oberfläche des Blattes. Als Bindemittel werden natürliche oder synthetische Polymere eingesetzt, beispielsweise

Gelatine, Stärke, Pektin, Kasein, Carboxymethylcellulose, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon und ähnliche.

Oft werden in der Tintenaufnahmeschicht zusätzlich kationische Substanzen zur Fixierung der Tintenfarbstoffe eingesetzt.

**[0010]** Oft neigen Aufzeichnungsmaterialien, deren Träger ein Papier ist und die Tintenaufnahmeschicht ein wasserlösliches Bindemittel enthält zu solchen Problemen wie unzureichende Wasserfestigkeit oder Kräuseln (Cockle) des Materials. So ist beispielsweise aus der japanischen Offenlegungsschrift JP 61-041585 ein Aufzeichnungsmaterial bekannt, das eine Polyvinylalkohol/Polyvinylpyrrolidon-Mischung aufweist und sich neben der oben erwähnten mangelnden Wasserfestigkeit durch eine schlechte Naßriebfestigkeit auszeichnet.

**[0011]** Eine gute Wasserfestigkeit soll durch eine Schicht erreicht werden, in der neben einem Vinylpolymer ein (Meth) acrylpolymer und wasserlösliche Cellulose-Verbindungen enthalten sind (EP 0 672 537). Nachteilig an diesem Aufzeichnungsmaterial ist seine unbefriedigende Trocknungszeit.

**[0012]** Aus der japanischen Offenlegungsschrift JP 06-297831 ist ein Aufzeichnungsmaterial bekannt, das eine poröse Schicht mit einer Pseudobohemit/Polyvinylalkohol-Mischung aufweist. Dadurch werden schnelle Trocknungszeiten erreicht. Als Nachteil ist jedoch die hier für eine schnelle Aufnahme auch größerer Tintenmengen erforderliche hohe Schichtauftragsmenge (35-45 g/m<sup>2</sup>) anzusehen.

**[0013]** Bisher ist also kein Aufzeichnungsmaterial bekannt, das alle diese Anforderungen in zufriedenstellender Weise erfüllt.

Die EP 0 450 540 A beschreibt ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsmaterial aus einem Substrat und einer darauf aufgebrachten Pigmentschicht. Die Pigmentschicht besteht wiederum aus zwei Aluminiumoxid als Hauptpigment enthaltenden Schichten, wobei das Aluminiumoxid der unteren Schicht eine geringere spezifische Oberfläche als das Aluminiumoxid der oberen Schicht aufweist. Durch diesen Schichtaufbau soll eine verbesserte Farbdensität erreicht und Farbänderungen durch Umwelteinflüsse vorgebeugt werden.

Die EP 0 331 125 beschreibt ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren, das eine Aluminiumoxid oder Aluminiumhydroxid als Hauptpigment enthaltende Oberflächenschicht und eine untere Schicht mit Tintenaufnahmefähigkeit enthält. Gemäß einer Ausführungsform ist das Basispapier die untere, Tintenaufnahmefähigkeit aufweisende Schicht. Gemäß einer weiteren Ausführungsform ist auf dem Basispapier eine Pigmentschicht ausgebildet, auf der die zuvor genannte Oberflächenschicht aufgebracht ist. Auch diese Ausgestaltungen dienen einer verbesserten Farbdensität und dem Vorbeugen von Farbänderungen durch Umwelteinflüsse.

Die EP 0 298 424 A beschreibt ein Aluminiumoxid oder Aluminiumoxidhydrat enthaltendes Ink-Jet-Aufzeichnungsmaterial, wobei das Aluminiumoxid Böhmit sein kann und eine Porenradiusverteilung von 3,0 bis 10,0 nm aufweist.

Die EP 0 732 219 A ist Stand der Technik gemäß Artikel 54 (3), (4) EPÜ und offenbart ein Ink-Jet-Aufzeichnungsmaterial mit einem Basismaterial, einer darauf ausgebildeten, ein Pigment enthaltenden Farbempfangsschicht und eine auf der Farbempfangsschicht ausgebildete Oberflächenschicht, die kationische anorganische Teilchen einer Teilchengröße von 1 bis 500 nm enthält. Die anorganischen Teilchen können Aluminiumoxid oder Aluminiumhydrat sein. Diese Mikropigmente verleihen den Aufzeichnungsmaterialien hohen Glanz.

**[0014]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Aufzeichnungsmaterial zur Verfügung zu stellen, das die oben erwähnten Nachteile nicht aufweist, insbesondere eine sehr gute Wasserfestigkeit, eine sehr hohe Auflösung und Farbdensität besitzt.

**[0015]** Die Aufgabe wird durch ein einen Träger und eine Empfangsschicht enthaltendes Aufzeichnungsmaterial gelöst, wobei auf der Empfangsschicht eine Oberschicht angeordnet ist, die ein feinporöses, kationische Ladungszentren aufweisendes anorganisches Pigment- und/oder Füllstoffpartikeln nach Anspruch 1 enthält. Für diesen Zweck besonders gut geeignet sind Aluminiumoxide, pyrogene Aluminiumhydroxide und Aluminiumoxidhydrate, insbesondere jedoch das  $\alpha$ -Aluminiumoxid Monohydrat oder das Metahydroxid  $\gamma$ -Al(OH) (Böhmit) mit einer Porenradiusverteilung zwischen 1,0 bis 3,5 nm. In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung kann in der Oberschicht eine feinteilige Kieselsäure wie pyrogene Kieselsäure eingesetzt werden. Die Menge der feinteiligen Kieselsäure kann variieren zwischen 30 und 70 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge des Pigments.

**[0016]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird in der Oberschicht ein Polyvinylalkohol als Bindemittel eingesetzt. Besonders gut geeignet ist ein teilverseifter Polyvinylalkohol mit einem Verseifungsgrad zwischen 70 und 90 Mol%. Ebenfalls gut geeignet sind kationisch modifizierte Bindemittel, wie beispielsweise ein kationischer Polyvinylalkohol oder kationisch modifizierte Stärke. Aber auch andere wasserlöslichen Polymere können als Bindemittel eingesetzt werden. Die Menge des Bindemittels kann 20 bis 90 Gew.% betragen. Bevorzugt wird der Mengenbereich 40 bis 90 Gew.%, insbesondere jedoch 50 bis 80 Gew.% (bezogen auf die getrocknete Schicht).

**[0017]** Das Mengenverhältnis anorganische Pigment-und/oder Füllstoffpartikeln zu Bindemittel kann 1:0,4 bis 1:100,

insbesondere jedoch 1:2 bis 1:100 betragen.

[0018] In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung enthält die Oberschicht zusätzlich mindestens ein kationisches Polymer wie beispielsweise einen kationisch modifizierten Polyvinylalkohol, eine kationisch modifizierte Stärke, ein kationisch modifiziertes Polystyrol, ein kationisch modifiziertes Polyvinylpyrrolidon und ähnliche Polymere. Besonders geeignet sind quaternäre, hydroxy- oder aminofunktionelle Acrylat-Homo- und/oder Acrylat-Copolymere. Die Menge des kationischen Polymers beträgt 1 bis 30 Gew.%, insbesondere 5 bis 20 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht. Neben dem oben erwähnten kationischen Polymer kann die Oberschicht ein zusätzliches kationisches farbstofffixierendes Mittel enthalten, beispielsweise ein quaternäres Polyammoniumsalz aus der Gruppe der Polyvinylbenzyltrimethyl-, Polydiallyldimethyl-, Polymethacryloxyethylidemethylhydroxyethyl-, Polyhydroxypropylidemethylammoniumchloride. Aber auch andere farbstofffixierende Mittel wie kationische kationische Polyamine, kationische Polyacrylamide, kationische Polyethylenimine können eingesetzt werden. Die Menge des farbstofffixierenden Mittels kann bis 5 Gew.%, insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.% betragen.

[0019] Die Tintenaufnahmeschicht kann Bindemittel, farbstofffixierende Verbindungen, Härtungsmittel und andere Hilfsmittel enthalten. Als Bindemittel können beispielsweise Polyvinylalkohol, modifizierter Polyvinylalkohol, kationisch modifiziertes Polystyrol, Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat, Stärke, Gelatine oder Mischungen davon eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird in der Tintenaufnahmeschicht Gelatine eingesetzt. Als besonders vorteilhaft erwies sich eine Schweineschwartengelatine mit einer Gallertfestigkeit von 200 bis 300 Bloom (gemessen nach BS 757, 1975), aber auch eine Rinderknochengelatine kann eingesetzt werden. In einer anderen Ausgestaltung der Erfindung können zusätzlich bis 20 Gew.% ( bezogen auf den gesamten Binder ) eines weiteren Binders enthalten sein. Bei dem zusätzlichen Binder handelt es sich um einen modifizierten Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose oder Polyvinylpyrrolidon. Besonders gute Ergebnisse werden erreicht, wenn neben dem Bindemittel und den in einer Menge bis 5 Gew.% einsetzbaren farbstofffixierenden Mitteln zusätzlich ein kationisches Polymer eingesetzt wird. Das kationische Polymer kann ein quaternäres, hydroxy- oder aminofunktionelles Acrylat-Homo- und/oder Acrylat-Copolymer sein. Aber auch andere kationische Polymere wie beispielsweise ein kationisches Polystyrol oder eine kationisch modifizierte Stärke können verwendet werden. Das Mengenverhältnis kat. Polymer/Bindemittel in der Empfangsschicht beträgt 1:2 bis 1:20.

[0020] In dem erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterial kann als Träger eine Kunststofffolie (-film) oder vorzugsweise ein unbeschichtetes oder beschichtetes Basispapier verwendet werden. Besonders gut geeignet ist ein beidseitig mit Kunstharz beschichtetes Papier mit einem Flächengewicht von 50 bis 250 g/m<sup>2</sup>. Als Kunstharz können beispielsweise Polyolefine oder Polyester eingesetzt werden. Die Auftragsmenge der Kunstharzbeschichtung, in der zusätzlich noch Pigmente, Farbstoffe und andere Hilfsstoffe enthalten sein können, beträgt mindestens 5 g/m<sup>2</sup>. In einer besonderen Ausgestaltung der Erfindung wird ein polyethylenbeschichtetes Papier eingesetzt. Als Träger geeignet ist aber auch ein gestrichenes Basispapier, insbesondere ein barybeschichtetes Papier.

[0021] Die Rückseite des Aufzeichnungsmaterials kann auch eine Funktionsschicht aufweisen, beispielsweise eine Anticurl- und/oder Antistatik-Schicht.

[0022] Sowohl die Tintenaufnahme- als auch die Oberschicht werden aus einer wässrigen Dispersion (Beschichtungsmasse) aufgetragen und getrocknet.

Die Beschichtungsmasse kann mit allen gebräuchlichen Auftrags- und Dosierverfahren, wie beispielsweise Walzenauftrag-, Gravur oder Nipp-Verfahren und Luftbürsten oder Rollrakeldosierung auf den Träger aufgetragen werden.

[0023] Die Auftragsmenge der Tintenaufnahmeschicht kann 1,0 bis 20 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 8 bis 14 g/m<sup>2</sup> betragen. Die Auftragsmenge der Oberschicht kann 0,5 bis 5,0 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 1,0 bis 4,0 g/m<sup>2</sup> betragen.

[0024] In den folgenden Tabellen 1 und 2 sind einige der vielen möglichen Ausführungsformen der Erfindung dargestellt:

Tabelle 1

Bestandteile der Tintenaufnahmeschicht A	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Gelatine, 264 Bloom	91,8	81,8	73,6	73,4	82,6	-	-
Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad: 98 Mol%	-	-	8,2	-	9,2	31,6	41,0
Polyvinylpyrrolidon, Molgew.: 630 000 Dalton	-	-	-	18,4	-	31,6	41,0
Vinylacetat/Butylacrylat-Cop.	-	-	-	-	-	31,6	-
Aminomethylmethacrylat	5,0	15,0	15,0	5,0	5,0	-	15,0
quat. Polyammoniumsalz	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	5,2	3,0
TAF/Formaldehyd	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-

Tabelle 2

Bestandteile der Oberschicht B		B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10
5	Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad: 88 Mol%	65	-	-	-	80	-	-	-	36	-
10	Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad: 74 Mol%	-	75	-	-	-	62	72	65	36	-
15	Kat. Polyvinylalkohol	-	-	65	-	-	-	-	-	-	72
20	Polyvinylpyrrolidon	-	-	-	65	-	-	-	-	-	-
	Al-Hydroxid, 1,0-3,0 nm	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-
	Boehmit, 1,0-3,5 nm	30	20	30	-	15	20	20	10	10	20
	Kieselsäure	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-
	Aminomethylmethacrylat	-	-	-	-	-	15	-	10	-	5
	Hydroxyacrylat-Terpolymer	-	-	-	-	-	-	5	-	15	-
	Quat. Polyammoniumsalz	5	5	5	5	5	3	3	5	3	3

[0025] Die Mengenangaben sind in Gew.% ausgedrückt und beziehen sich auf getrocknete Schichten.

[0026] Die Erfindung soll mit Hilfe einiger ausgewählten Beispiele näher erläutert werden.

## 25 Beispiel 1

[0027] Die Vorderseite eines mit Alkylketendimer neutral geleimten und beidseitig mit Polyethylen beschichteten Basispapiers<sup>1)</sup> von 80 g/m<sup>2</sup> Flächengewicht wurde erst mit einer Tintenaufnahmeschicht gemäß A1 (Tab. 1) und danach mit einer Oberschicht gemäß B1, B2, B6, B7 und B8 (Tab.2) versehen. Hierzu wurden zuerst entsprechende wäßrige Beschichtungsmassen hergestellt, die dann mit Hilfe eines Rollrakels auf das zu beschichtende Trägermaterial aufgetragen und getrocknet wurden. Die Auftragsgewichte betragen:

		Standard-Drahtrakel/Größe	
35	Tintenaufnahmeschicht	10 g/m <sup>2</sup>	100
	Oberschicht		
	B1	2 g/m <sup>2</sup>	35
	B2	3 g/m <sup>2</sup>	40
	B6	4 g/m <sup>2</sup>	45
40	B7	4 g/m <sup>2</sup>	45
	B8	4 g/m <sup>2</sup>	45

Beispiele				
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
A1 + B1	A1 + B2	A1 + B6	A1 + B7	A1 + B8

[0028] Sonstige Versuchsbedingungen:

Maschinengeschwindigkeit	100 m/min
Trocknungstemperatur (Luft)	100°C
Trocknungszeit	2-4 min

55 [0029] 1) Die Vorderseite des Basispapiers wurde mit einem LDPE ("low-density polyethylen") beschichtet (19 g/m<sup>2</sup>). Die Beschichtung enthielt außerdem:

- 0,95 Gew.% optischer Aufheller,

- 10 Gew.% Titandioxid,
- 4 Gew.% Gleitmittel,
- 10,8 Gew.% eines Pigmentkonzentrates (10 % Ultramarin, 90 % LDPE).

5 [0030] Die Rückseite des Basispapiers wurde mit einer Mischung aus LDPE und HDPE (high-density polyethylen) beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 20 g/m<sup>2</sup>.

[0031] Das erhaltene Aufzeichnungsmaterial wurde in einem sog. "Thermal Jet"-Verfahren bedruckt und anschließend analysiert.

[0032] Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

10 **Beispiel 2**

15 [0033] Die Vorderseite des Basispapiers aus Beispiel 1 wurde erst mit einer Tintenaufnahmeschicht gemäß A2 (Tabelle 1) und anschließend mit einer Oberschicht gemäß B2, B6 und B8 (Tab. 2) versehen. Die Auftragsgewichte betragen:

Tintenaufnahmeschicht	12 g/m <sup>2</sup>
Oberschicht B2	4 g/m <sup>2</sup>
B6	5 g/m <sup>2</sup>
B8	2 g/m <sup>2</sup>

Beispiele		
2.1	2.2	2.3
A2 + B2	A2 + B6	A2 + B8

30 [0034] Versuchsbedingungen sind wie im Beispiel 1.

[0035] Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

### Beispiel 3

35 [0036] Ein auf der Vorderseite mit Barytschicht versehene Basispapier (Flächengewicht: 80 g/m<sup>2</sup>) wurde erst mit einer Tintenaufnahmeschicht gemäß A7 und anschließend mit einer Oberschicht gemäß B9 versehen.

[0037] Die Barytschicht enthielt 85 Gew.% BaSO<sub>4</sub> und 15 Gew.% Gelatine.

[0038] Die Versuchsbedingungen waren wie im Beispiel 1.

[0039] Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

### Vergleichsbeispiel V1

40 [0040] Das Basispapier aus Beispiel 1 wurde mit einer Tintenaufnahmeschicht gemäß A2 beschichtet (12 g/m<sup>2</sup>) und anschließend mit einer Oberschicht gemäß B6 versehen (4 g/m<sup>2</sup>), jedoch ohne Boehmit mit enger Porenradiusverteilung, statt dessen mit Aluminiumhydroxid mit einer Porenradiusverteilung von 2,8 bis 100,0 nm (V1a) und 2,0 bis 14,0 nm (V1b).

### Vergleichsbeispiel V2

50 [0041] Das Basispapier aus Beispiel 1 wurde nur mit einer Tintenaufnahmeschicht gemäß A2 und A6 beschichtet ohne und mit Zugabe von Aluminiumhydroxid beschichtet.

Bestandteile	V2a	V2b	V2c
Gelatine, 264 Bloom	81,80	-	-
Polyvinylalkohol, Verseifungsgrad: 98 Mol%	-	31,60	21,60

(fortgesetzt)

Bestandteile	V2a	V2b	V2c
Polyvinylpyrrolidon, Molgewicht: 630000 Dalton	-	31,60	21,60
Vinylacetat/Butylacrylat-Cop.	-	31,60	21,60
Aminomethylmethacrylat	15,00	-	-
quat. Polyammoniumsalz	3,00	5,20	5,20
Al-Hydroxid, 2,0-14,0 nm	-	-	30,00
TAF/Formaldehyd	0,20	-	-
Auftrag, g/m <sup>2</sup>	15	15	15

[0042] Die Mengenangaben sind in Gew.% ausgedrückt und beziehen sich auf getrocknete Schichten.

### Vergleichsbeispiel V3

[0043] Als Vergleich diente ein handelsübliches Aufzeichnungsmaterial: Folex Folie BG-32 WO

[0044] Das in den Vergleichsbeispielen erhaltene Aufzeichnungsmaterial wurde in einem sog. "Thermal Jet"-Verfahren bedruckt und anschließend analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

### Prüfung des gemäß den Beispielen und Vergleichsbeispielen erhaltenen Aufzeichnungsmaterials

[0045] Das Aufzeichnungsmaterial wurde mit Hilfe eines nach dem Bubble-Jet-Prinzip (Thermal Jet) arbeitenden Tintenstrahldruckers HP Deskjet 550 C der Fa. Hewlett Packard bedruckt.

[0046] Bei den erhaltenen Druckbildern wurden Farbdensität, Wasserfestigkeit, Trocknungszeit, Glanz und Bleed untersucht.

[0047] Die Densitätsmessungen wurden mit Hilfe eines "Original Reflection Densitometer SOS-45" durchgeführt. Die Messungen erfolgten für die Grundfarben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz.

[0048] Für die Untersuchung der Wasserfestigkeit wurde das Aufzeichnungsmaterial in Wasser getaucht. Die nach 60 s im Wasserbad 25°C verbliebene Densität (%) wird als Maß für die Wasserstabilität herangezogen.

[0049] Das Ineinanderverlaufen der Tinten an den Rändern von zusammenliegenden Farbflächen (Bleed) wurde visuell mit den Noten 1-6 (sehr gut bis sehr schlecht) beurteilt.

[0050] Die Messung der Glanzwerte erfolgte mit dem Labor Reflektometer RL3 der Fa. Dr. Lange nach DIN 67530.

[0051] Das Trocknungsverhalten des Aufzeichnungsmaterials wird folgendermaßen ermittelt:

[0052] Auf ein Blatt Papier wird mit schwarzer Tinte (reines Schwarz) ein Balken ausgedruckt und nach einer Wartezeit von 120 Sekunden Papier (20 Blatt) aufgelegt. Der Farbtransfer wird als Maß für Trocknung genommen. Die Trocknungszeit kann <120, 120-240 und >240 Sekunden betragen.

[0053] Wie aus den Tabellen ersichtlich zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten Aufzeichnungsmaterialien durch eine bessere Wasserfestigkeit, kürzere Trocknungszeiten sowie ein besseres Bleed-Verhalten aus. Auch wenn die Wasserfestigkeiten und Trocknungszeiten der nach V1a und V1b hergestellten Papiere ebenfalls gut sind, so ist das Bleed-Verhalten unbefriedigend. Auch hinsichtlich des Glanzes liegen die Werte bei Beispiel 2.2 höher als bei den entsprechenden Vergleichsbeispielen V1a und V1b.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

Tabelle 3 Prüfungsergebnisse - Beispiele 1 bis 3

Beispiel	Farbdensität			Wasserfestigkeit %	Trocknungszeit sek	Glanz	Bleed	Note
	cyan	magenta	gelb					
1.1	1,8	1,8	1,6	2,0	97	180	78	1
1.2	2,0	1,9	1,8	2,1	92	160	81	2
1.3	2,1	2,2	1,7	2,2	98	130	80	1
1.4	1,9	1,9	1,8	2,0	94	170	83	2
1.5	1,8	2,0	1,9	1,7	90	180	35	2
2.1	1,9	1,8	1,7	2,0	95	140	80	1
2.2	2,0	2,3	1,9	2,3	100	<120	81	1
2.3	1,8	1,9	1,9	1,9	92	180	62	2
3	1,8	1,6	1,5	1,7	100	<120	50	2

Tabelle 4 Prüfungsergebnisse - Vergleichsbeispiele v1 bis v3

Beispiel	Farbdensität			Wasserfestigkeit %	Trocknungszeit sek	Glanz	Bleed	Note
	cyan	magenta	gelb					
V1a	1,7	1,6	1,6	1,7	96	120	29	3
V1b	1,9	2,1	1,8	2,2	96	140	70	2
V2a	1,6	1,6	1,6	2,0	35	>240	80	3
V2b	1,4	1,6	1,6	1,8	35	>240	80	4
V2c	1,5	1,7	1,6	1,7	80	210	58	3
V3	1,6	1,5	1,6	1,7	42	>240	68	3

**Patentansprüche**

1. Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren mit einem Träger und einer Farbempfangsschicht, **dadurch gekennzeichnet, daß** auf der Farbempfangsschicht eine Oberschicht angeordnet ist, die feinporöse, kationische Ladungszentren aufweisende anorganische Pigment- und/oder Füllstoffpartikeln enthält, deren Porenradiusverteilung 1,0 bis 3,5 nm beträgt.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** die anorganischen Pigment- und/oder Füllstoffpartikeln ein Aluminiumhydroxid aufweisen.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Aluminiumhydroxid ein Böhmit ist.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die anorganischen Pigment- und/oder Füllstoffpartikeln ein pyrogenes Aluminiumoxid sind.
5. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberschicht mindestens ein kationisches Polymer enthält.
6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Menge des kationischen Polymers in der Oberschicht 1 bis 30 Gew.%, insbesondere 5 bis 20 Gew.%, beträgt.
7. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Oberschicht ein farbstofffixierendes Mittel in einer Menge von 0,5 bis 3,0 Gew. % enthält.
8. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger ein polyolefinbeschichtetes Papier ist.
9. Aufzeichnungsmaterial nach Ansprüchen 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Träger ein barythbeschichtetes Papier ist.

**Claims**

1. , A printing material for the ink jet printing process with a support and a dye-receiving coating, **characterized in that** an upper coating which includes finely divided particles of an inorganic pigment and/or filler exhibiting cationic charge centers and a pore radii distribution of 10 to 35 Å is disposed on the dye-receiving coating.
2. A printing material according to claim 1, **characterized in that** the particles of the inorganic pigment and/or filler are an aluminium hydroxide.
3. A printing material according to claim 2, **characterized in that** the aluminium hydroxide is a Boehmite.
4. A printing material according to claim 3, **characterized in that** the particles of inorganic pigment and/or fillers are a pyrogenic aluminium oxide.
5. A printing material according to claims 1 to 4, **characterized in that** the upper coating includes at least one cationic polymer.
6. A printing material according to claim 5, **characterized in that** the quantity of the cationic polymer in the upper coating amounts to 1 to 30 weight%, in particular 5 to 20 weight%.
7. A printing material according to claims 1 to 6, **characterized in that** the upper coating includes dye-fixing agents in a quantity of 0.5 to 3.0 weight%.
8. A printing material according to claims 1 to 7, **characterized in that** the support is a polyolefin-coated paper.

9. A printing material according to claims 1 to 8, **characterized in that** the support is a barite-coated paper.

### Revendications

1. Matériau d'impression pour le procédé d'impression par jet d'encre avec un support et une couche de réception des couleurs, **caractérisé en ce que** sur la couche de réception des couleurs, on dispose une couche supérieure qui contient des particules de pigment inorganique et/ou de charge finement poreuses, présentant des centres de charge cationique, et dont la distribution du rayon des pores se situe dans l'intervalle allant de 1,0 à 3,5 nm.
2. Matériau d'impression suivant la revendication 1, **caractérisé en ce que** les particules de pigment inorganique et/ou de charge contiennent un hydroxyde d'aluminium.
3. Matériau d'impression suivant la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'hydroxyde d'aluminium est la boehmite.
4. Matériau d'impression suivant les revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** les particules de pigment inorganique et/ou de charge sont un oxyde d'aluminium pyrogène.
5. Matériau d'impression suivant les revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la couche supérieure contient au moins un polymère cationique.
6. Matériau d'impression suivant la revendication 5, **caractérisé en ce que** la quantité de polymère cationique dans la couche supérieure se situe dans l'intervalle allant de 1 à 30% en poids, en particulier de 5 à 20% en poids.
7. Matériau d'impression suivant les revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la couche supérieure contient un agent fixant les colorants en une quantité allant de 0,5 à 3,0% en poids.
8. Matériau d'impression suivant les revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** le support est un papier revêtu d'une polyoléfine.
9. Matériau d'impression suivant les revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** le support est un papier revêtu de baryte.

35

40

45

50

55