



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 007 366 T2 2008.03.13**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 611 214 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 007 366.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/009184**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 758 351.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/087824**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.03.2004**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **14.10.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.01.2006**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **04.07.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.03.2008**

(30) Unionspriorität:

458483 P 28.03.2003 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR**

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,
US**

(72) Erfinder:

**BAUER, Richard Douglas, Kennett Square, PA
19348, US; HERMANSKY, Clarence Gaetano,
Wilmington, DE 19810, US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **TINTENSTRAHLDRUCKTINTENKOMBINATION MIT NICHTWÄSSRIGER TINTE UND FIXIERFLÜS-
SIGKEIT SOWIE DEREN VERWENDUNG**

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

[0001] Diese Erfindung betrifft eine Tintenkombination für das Tintenstrahldrucken, insbesondere eine Tintenkombination umfassend mindestens eine nichtwässrige Tinte und mindestens ein wässriges Fixierfluid. Die Erfindung betrifft auch eine Methode des Tintenstrahldruckens mit dieser Tintenkombination.

[0002] Das Tintenstrahldrucken ist ein Nichtaufschlagdruckverfahren, bei dem Tröpfchen von Tinte auf Druckmedien wie Papier unter Bildung des erwünschten Bilds abgesetzt werden. Die Tröpfchen werden aus einem Druckkopf als Reaktion auf elektrische Signale ausgestoßen, die durch einen Mikroprozessor erzeugt werden.

[0003] Tinte kann ein Färbemittel umfassen, das in dem Tintenvehikel gelöst oder dispergiert ist. Das Tintenvehikel kann wässrig oder nichtwässrig sein und die Tinte wird dementsprechend als wässrige oder nichtwässrige Tinte bezeichnet.

[0004] Wässrige Tinte ist vorteilhaft, weil Wasser besonders umweltfreundlich ist. Jedoch ist Wasser relativ flüchtig und Tinten auf Wasserbasis können auf dem Druckkopf schnell austrocknen. Feuchthaltemittel werden der wässrigen Tinte oft zum Verzögern des Trocknen zugesetzt, es kann jedoch eine Ausfällung von Rezepturbestandteilen erfolgen, da Wasser selbst dann, wenn die Tinte nicht „trocknen“ ist, verlorengeht. Auch neigen Bilder, die mit Färbemitteln gedruckt worden sind, die in Wasser dispergierbar/löslich sind, dazu, abgerieben und verschmiert zu werden. Nichtwässrige Tintenstrahlentinten können mit Lösungsmitteln mit einer geringen Flüchtigkeit (d.h. langsam trocknenden oder nicht trocknenden) formuliert werden und es können bei ihnen Färbemittel angewendet werden, die gegen Abreiben und Verschmieren hochresistente Bilder bereitstellen. Werden nichtwässrige Tinten jedoch strahlenförmig auf Papier aufgebracht, so neigen sie dazu, tief, ähnlich penetrierender wässriger Tinten, einzudringen, wodurch ein Verlust an Farbdichte, Verschwimmen und Hindurchschlagen hervorgerufen werden.

[0005] Penetrierende wässrige Tinten werden mit einem Vehikel formuliert, das schnell in das bedruckte Substrat eindringt und dabei schnell kontakttrocken wird und daher „schnell zu trocknen“ scheint. Jedoch neigen penetrierende Rezepturen auch dazu, sich sowohl nach außen als auch nach unten zu bewegen, was, wie schon erwähnt worden ist, zum Verschwimmen und Hindurchschlagen führt.

[0006] Eine Möglichkeit zum Reduzieren des Verschwimmen und Hindurchschlagens bei schnell trocknenden wässrigen Tinten besteht darin, eine Fixierlösung auf die Medien vor dem Aufdrucken der Tinte aufzubringen. Siehe beispielsweise US5746818, US6450632, US20020044185 und EP1258510 und die sich in gemeinsamem Eigentum befindende US-Anmeldung der Serien Nr. 10/755.630 (am 12. Januar 2004 eingereicht, die die Priorität der vorläufigen US-Anmeldung, Serien Nr. 60/440.493 (am 16. Januar 2003 eingereicht) und 60/449.760 (am 25. Februar 2003 eingereicht) beansprucht.

[0007] Fixiermittel funktionieren allgemein dadurch, dass sie eine gegenseitige Ladungs-Ladungs-Wechselwirkung mit dem Färbemittel in der wässrigen Tinte hervorrufen, wodurch das Färbemittel auf der Substratoberfläche ausgefüllt und fixiert wird. Dieser Mechanismus ist bei wässrigen Tinten effektiv, weil das Färbemittel typischerweise durch einen ionischen Mechanismus zur Dispersion oder Lösung stabilisiert wird. Ein Fixiermittel mit entgegengesetzter Ladung destabilisiert und fixiert das Färbemittel auf effektive Weise. Jedoch ist nicht zu erwarten, dass diese Fixiermethoden bei nichtwässrigen Tinten funktionsfähig sind, weil die Ladungsstabilisierung in einem (nichtwässrigen) Vehikel niedriger dielektrischer Konstante nicht effektiv ist.

[0008] Es besteht daher ein Bedarf für Fixierfluide, die die Bildqualität nichtwässriger Tinten verbessern können.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gemäß wird eine Tintenstrahl Drucktintenkombination bereitgestellt, umfassend:

eine erste Tinte umfassend ein Färbemittel in einem nichtwässrigen Vehikel; und

ein Fixierfluid umfassend ein Fixiermittel in einem wässrigen Vehikel;

dadurch gekennzeichnet, dass das nichtwässrige Vehikel nicht mehr als etwa 10 Gew.-% Wasser, auf das Gesamtgewicht des nichtwässrigen Vehikels bezogen, aufweist.

[0010] Bevorzugt umfasst die Tintenkombination zusätzlich zu dem Fixierfluid mindestens zwei verschiedenfarbene Tinten und noch bevorzugter mindestens vier verschiedenfarbene Tinten (wie beispielsweise CMYK), wobei mindestens eine der farbigen Tinten eine erste Tinte, wie oben beschrieben, ist. Die Tinten, bei denen es sich nicht um die erste Tinte handelt (und das Fixierfluid) sind bevorzugt ebenfalls nichtwässrig.

[0011] Bevorzugt hinterlässt das Fixierfluid beim Drucken keine sichtbaren Spuren und/oder ist im Wesentlichen farblos.

[0012] Einer anderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung gemäß wird eine Methode des Tintenstrahlbedruckens eines Substrats bereitgestellt, umfassend die Schritte des strahlenförmigen Aufbringens einer Tintenkombination auf ein Substrat, wobei die Tintenkombination die Tintenkombination wie oben aufgeführt umfasst.

[0013] Einer anderen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung gemäß wird ein Verfahren des Tintenstrahlbedruckens eines Substrats bereitgestellt, umfassend die Schritte des:
strahlenförmigen Aufbringens auf einen Bereich des Substrats in einer Bereichfüllung eines Fixierfluids umfassend ein Fixiermittel in einem wässrigen Vehikel; und
strahlenförmigen Aufbringens auf mindestens einen Teil der Bereichfüllung des Fixierfluids einer ersten Tinte umfassend ein Färbemittel in einem nichtwässrigen Vehikel.

[0014] Bevorzugt wird das Fixierfluid auf das Substrat vor der ersten Tinte strahlenförmig aufgebracht.

[0015] Diese und andere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden Fachleuten mit durchschnittlichem Fachwissen beim Durchlesen der folgenden genauen Beschreibung besser verständlich. Man sollte sich im Klaren darüber sein, dass gewisse Merkmale der Erfindung, die der Klarheit halber oben und unten im Zusammenhang mit einzelnen Ausführungsformen beschrieben sind, auch in Kombination in einer einzigen Ausführungsform bereitgestellt werden können. Andererseits können verschiedene Merkmale der Erfindung, die der Kürze halber im Zusammenhang einer einzigen Ausführungsform beschrieben sind, auch getrennt oder in irgendeiner Unterkombination bereitgestellt werden. Außerdem können Bezugnahmen im Singular auch den Plural umfassen (beispielsweise kann „ein“ und „eine“ sich auf eine oder eine oder mehrere beziehen), es sei denn, der Zusammenhang gibt spezifisch etwas Anderes an.

GENAUE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0016] Erfindungsgemäß wird eine erste Tinte umfassend ein Färbemittel, ein nichtwässriges Vehikel und wahlweise andere Bestandteile wie Tenside, Dispergiermittel, Bindemittel und/oder andere Zusatzmittel und Hilfsmittel, die im entsprechenden Stand der Technik allgemein bekannt sind, auf ein Substrat in Kombination mit einem Fixiermittel- (fixierenden) Fluid aufgebracht, das ein Fixiermittel in einem wässrigen Vehikel umfasst. Das nichtwässrige Vehikel weist nicht mehr als etwa 10 Gew.-% Wasser, auf das Gesamtgewicht des nichtwässrigen Vehikels bezogen, auf. Bevorzugt wird das Fixierfluid zuerst auf das Substrat aufgebracht und dann wird die Tinte oben auf das aufgebrachte Fixiermittel aufgedruckt.

FÄRBEMITTEL FÜR NICHTWÄSSRIGE TINTE

[0017] Das Färbemittel sollte in dem Tintenvehikel löslich oder dispergiert sein. Lösliche Färbemittel (wie Farbstoffe) werden in dem nichtwässrigen Vehikel gelöst, während unlösliche Färbemittel (wie Pigmente) beständig dispergiert werden.

[0018] Pigmente werden herkömmlicherweise durch Dispergiermittel wie polymere Dispergiermittel oder Tenside zu einer Dispersion stabilisiert. In letzter Zeit sind jedoch so genannte „selbst-dispergierbare“ oder „selbst-dispergierende“ Pigmente (im Folgenden „SDP“ genannt) entwickelt worden. Wie der Name besagt, sind SDP in einem Vehikel ohne Dispergiermittel dispergierbar.

[0019] Geeignete Farbstoffe für Tintenstrahlanwendungen sind allgemein bekannt. Eine repräsentative Auswahl derartiger Farbstoffe ist beispielsweise in US5932631 und US SIR H1967 zu finden. Die genaue Auswahl von Farbstoffen hängt von den Farbproduktion- und Druckqualitätserfordernissen der Anwendung ab.

[0020] In einem wässrigen Tintenvehikel verwendete Farbstoffe weisen am häufigsten einen ionischen Charakter auf was bedeutet, dass sie ein ionisches (anionisches oder kationisches, je nach dem spezifischen Farbstoff) Chromaphor in wässriger Lösung bilden. Häufig sind diese Farbstoffe in einem nichtwässrigen Vehikel

nur kaum löslich. Jedoch kann die Löslichkeit in einem nichtwässrigen Vehikel durch Verbinden mit einem Amphiphil (Tensid) einer dem Chromaphor entgegengesetzten Ladung erhöht werden. Die Menge an Tensid, die erforderlich ist, lässt sich durch Routineversuche ohne weiteres bestimmen. Nützliche anionische Tenside können beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, Alkylsulfate und höhere Alkylethersulfate, Alkylphosphate, Alkylsulfosuccinate, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren und Polyoxyethylenalkylphosphate umfassen. Nützliche kationische Tenside können beispielsweise kationische Tenside vom Typ quartärer Ammoniumsalze oder Tenside vom Aminsalttyp umfassen.

[0021] Geeignete Pigmente für Tintentrahanwendungen sind ebenfalls allgemein bekannt. Eine repräsentative Auswahl derartiger Pigmente ist beispielsweise in US5026427, US5086698, US5141556, US5169436 und US6160370 zu finden. Die genaue Wahl des Pigments hängt von den Farbproduktions- und Druckqualitätsanforderungen der Anwendung ab. Das Pigment kann schwarz, wie beispielsweise diejenigen auf Rußbasis, oder farbig, wie beispielsweise diejenigen auf Cyan- (z.B. PG 15:3 und 15:4), Magenta- (z.B. PR 122 und 123), Gelbbasis (z.B. PY 128, 74 und 120) sein.

[0022] Dispergiermittel zum Stabilisieren der Pigmente zu einer Dispersion sind wegen ihrer Effizienz bevorzugt polymer. Beispiele typischer Dispergiermittel für nichtwässrige Pigmentdispersionen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, diejenigen, die unter den Handelsbezeichnungen: polymere Dispergiermittel Disperbyk (BYK-Chemie, USA), Solsperse (Avecia) und EFKA (EFKA Chemicals) vertrieben werden.

[0023] Geeignete Pigmente umfassen auch SDP. SDP für wässrige Tinten sind allgemein bekannt. SDP für nichtwässrige Tinte sind ebenfalls bekannt und umfassen beispielsweise diejenigen, die in US5698016, US2001003263, US2001004871 und US20020056403 beschrieben sind.

[0024] Es ist wünschenswert, kleine Pigmentteilchen für eine maximale Farbstärke und gutes strahlenförmiges Aufbringen zu verwenden. Die Teilchengröße kann allgemein im Bereich von etwa 0,005 µm bis etwa 15 µm liegen und liegt typischerweise im Bereich von etwa 0,005 bis etwa 1 µm, bevorzugt von etwa 0,005 bis etwa 0,5 µm und am bevorzugtesten im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 0,3 µm.

[0025] Die in den vorliegenden Tinten angewendeten Pigmentniveaus sind diejenigen Niveaus, die typischerweise zum Verleihen der erwünschten OD beim gedruckten Bild erforderlich sind. Typischerweise liegen die Pigmentniveaus im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 10 Gew.-%, auf das Gesamtgewicht der Tinte bezogen.

NICHTWÄSSRIGES VEHIKEL

[0026] „Nichtwässriges Vehikel“ bezieht sich auf ein Vehikel, das im Wesentlichen aus einem nichtwässrigen Lösungsmittel oder aus Mischungen derartiger Lösungsmittel besteht, wobei die Lösungsmittel polar und/oder nichtpolar sein können. Beispiele polarer Lösungsmittel umfassen Alkohole, Ester, Ketone und Ether, insbesondere Mono- und Dialkylether von Glykolen und Polyglykolen wie Monomethylether von Mono-, Di- und Tripropylenglykolen und die Mono-n-butylether von Ethylen-, Diethylen- und Triethylenglykolen. Beispiele nichtpolarer Lösungsmittel umfassen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe mit mindestens sechs Kohlenstoffatomen und Mischungen derselben umfassend Raffinationsdestillationsprodukte und -nebenprodukte.

[0027] Selbst wenn kein Wasser absichtlich dem nichtwässrigen Vehikel zugesetzt wird, kann etwas zufälliges Wasser in die Rezeptur eingetragen werden, dies wird jedoch im Allgemeinen nicht mehr als etwa 2-4% betragen. Definitionsgemäß enthält die erfindungsgemäße nichtwässrige Tinte nicht mehr als etwa 10 Gew.-% und bevorzugt nicht mehr als etwa 5 Gew.-% Wasser, auf das Gesamtgewicht des nichtwässrigen Vehikels bezogen.

FIXIERFLUID

[0028] Das Fixierfluid umfasst ein wässriges Vehikel und eine wirksame Menge eines oder mehrerer Fixiermittel. Ein Fixiermittel ist ein Bestandteil, der eine Änderung der Löslichkeit oder Beständigkeit des Färbemittels auslöst und das Färbemittel in dem gedruckten Bild an Ort und Stelle fixiert. Eine „effektive Menge“ des Fixiermittels ist eine Menge, die effektiv ist, eine Verbesserung des Hindurchschlagen, der OD, der Farbreinheit und/oder des Ausblutens im Vergleich mit einem Druck, der nicht fixiert worden ist, zu erreichen.

[0029] Ein Fixiermechanismus, jedoch nicht notwendigerweise der einzige, besteht aus einer Wechselwirkung zwischen Fixiermittel und einem Tensid oder Dispergiermittel in der nichtwässrigen Tinte. Derartige Fixiermittel können unter ionisierbaren Komponenten wie Polymeren, Tensiden, Latizes (z.B. dispergierten Po-

lymeren) und niedermolekularen organischen (mono- und multifunktionellen) Molekülen ausgewählt werden. Fixiermittel umfassen mono- oder multifunktionelle Carboxylat- oder Sulfonatsalze, die in dem wässrigen Vehikel löslich sind, und Polymerlatizes wie Acryl- und Polyurethanpolymere, die in dem wässrigen Vehikel dispergiert sind.

[0030] Das Fixierfluid wird bevorzugt für ein starkes Ausbreiten und schnelles Penetrieren und Trocknen formuliert. Um diese Eigenschaften zu erreichen, werden Tenside und/oder penetrierende Lösungsmittel typischerweise angewendet. Die Oberflächenspannung beträgt bevorzugt weniger als etwa 40 mN/m. Typischerweise enthält das Fixierfluid etwa 0,1% bis etwa 20%, noch bevorzugter etwa 1,0 bis etwa 15% Fixiermittel, auf das Gesamtgewicht des Fixierfluids bezogen.

WÄSSRIGES VEHIKEL

[0031] „Wässriges Vehikel“ bezieht sich auf Wasser oder eine Mischung von Wasser und mindestens einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel (Hilfslösungsmittel). Die Wahl einer geeigneten Mischung hängt von den Erfordernissen der spezifischen Anwendung, wie der erwünschten Oberflächenspannung und Viskosität, dem ausgewählten Fixiermittel, der Trocknungszeit des Fixierfluids und dem Typ Substrat, auf das ein wässriges Fixierfluid aufgedruckt wird, ab. Wenn eine Mischung von Wasser und einem wasserlöslichen Lösungsmittel verwendet wird, so enthält das wässrige Vehikel typischerweise etwa 30% bis etwa 95% Wasser, wobei der Rest (d.h. etwa 70% bis etwa 5%) aus wasserlöslichem Lösungsmittel besteht. Bevorzugte Zusammensetzungen enthalten etwa 60% bis etwa 95% Wasser, auf das Gesamtgewicht des wässrigen Vehikels bezogen.

[0032] Das wässrige Vehikel kann so hergestellt werden, dass es schnell penetrierend (schnell trocknend) ist durch Einarbeiten von Tensiden oder Penetriermitteln wie Glykolethern und 1,2-Alkandiolen. Glykolether umfassen Ethylenglykolmonobutylether, Diethylenglykolmono-n-propylether, Ethylenglykolmonoisopropylether, Diethylenglykolmonoisopropylether, Ethylenglykolmono-n-butylether, Ethylenglykolmono-tert.-butylether, Diethylenglykolmono-n-butylether, Triethylenglykolmono-n-butylether, Diethylenglykolmono-tert.-butylether, 1-Methyl-1-methoxybutanol, Propylenglykolmono-tert.-butylether, Propylenglykolmono-n-propylether, Propylenglykolmonoisopropylether, Propylenglykolmono-n-butylether, Dipropylenglykolmono-n-butylether, Dipropylenglykolmono-n-propylether und Dipropylenglykolmono-isopropylether. 1,2-Alkandiole sind bevorzugt 1,2-C4-6-Alkandiole, noch bevorzugter 1,2-Hexandiol. Geeignete Tenside umfassen ethoxylierte Acetylendiole (z.B. die Surfynol®-Serie von Air Products), ethoxylierte primäre (z.B. die Neodol®-Serie von Shell) und sekundäre (z.B. die Tergitol®-Serie von Union Carbide) Alkohole, Sulfosuccinate (z.B. die Aerosol®-Serie von Cytec), Organosilicone (z.B. die Silwet®-Serie von Witco) und Fluortenside (z.B. die Zonyl®-Serie von DuPont). Die Menge an Glykolether(n) und 1,2-Alkandiol(en), die zugesetzt wird, muss richtig bestimmt werden, liegt jedoch typischerweise im Bereich von etwa 1 bis etwa 15 Gew.-% und noch typischer etwa 2 bis etwa 10 Gew.-%, auf das Gesamtgewicht des Fixierfluids bezogen. Tenside können typischerweise in der Menge von etwa 0,01 bis etwa 5% und bevorzugt etwa 0,2 bis etwa 2%, auf das Gesamtgewicht des Fixierfluids bezogen, verwendet werden.

[0033] Die Menge an Vehikel in dem Fixierfluid liegt typischerweise im Bereich von etwa 70% bis etwa 99,8% und bevorzugt etwa 80% bis etwa 99,8%, auf das Gesamtgewicht des Fixierfluids bezogen.

ANDERE BESTANDTEILE

[0034] Andere Bestandteile können zu den Tinten und Fixierfluiden, die erfindungsgemäß verwendet werden, insoweit formuliert werden, als derartige andere Bestandteile die gegenseitigen Wechselwirkungs- (Fixier-) Mechanismen der Tintenkombination oder die Beständigkeit und strahlenförmige Aufbringbarkeit der Tinte nicht stören. Derartige andere Bestandteile sind im Stand der Technik allgemein bekannt und umfassen ein oder mehrere unter einem Biozid, z.B. Bakterizid, Fungizid, Algizid und dergleichen; Sequestriermittel; Puffermittel; Puffermittel; Korrosionshemmer, Lichtstabilisator; Antiaufrollmittel; Verdickungsmittel und Entschäumer zum Verbessern verschiedener Eigenschaften oder des Funktionieren der Tinte oder der Fixiermittelzusammensetzungen wie erforderlich.

[0035] Die Menge jedes Bestandteils muss richtig bestimmt werden, liegt jedoch typischerweise im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 15 Gew.-% und noch typischer etwa 0,2 bis etwa 10 Gew.-%, auf das Gesamtgewicht der Tinte bezogen.

[0036] Bin Bindemittel kann ebenfalls verwendet werden und kann aus löslichem oder dispergierten Polymer bzw. löslichen oder dispergierten Polymeren bestehen, das bzw. die der Tinte zum Verbessern der Haftung ei-

nes Pigments zugesetzt wird bzw. werden. Beispiele von Polymeren, die verwendet können, umfassen Polyester, Polystyrol/-acrylate, sulfonierte Polyester, Polyurethane und Polyimide. Liegt es vor, so wird ein lösliches Polymer vorteilhafterweise in Niveaus von mindestens etwa 0,3% und bevorzugt mindestens etwa 0,6%, auf das Gesamtgewicht der Tinte bezogen, verwendet. Die oberen Grenzen werden durch die Viskosität der Tinte oder andere physikalische Einschränkungen bestimmt.

TINTENKOMBINATION

[0037] Ein Fixierfluid ist eine „Tinte“ mit Fixiermittel, jedoch nicht notwendigerweise einem Färbemittel. Das Fixiermittel in dem Fixierfluid der vorliegenden Erfindung dient zum Reduzieren der Färbemittelmobilität. Das Fixierfluid wird bevorzugt strahlenförmig aus einem Tintenstrahl Druckkopf strahlenförmig ausgestoßen. Zum Zwecke dieser Erfindung wird das Fixierfluid als Teil der „Tintenkombination“ betrachtet, obwohl aus Gründen der Bequemlichkeit und Klarheit der Begriff „Tinte“ hier allgemein dazu benutzt wird, eine Tinte mit Färbemittel, aber ohne Fixiermittel, anzugeben. Das Fixierfluid kann, falls erwünscht, ein Färbemittel enthalten, dies kann jedoch die Anwendung auf das Fixieren ausschließlich schwarzer Tinte einschränken. Bevorzugt enthält das Fixierfluid im Wesentlichen kein Färbemittel und/oder ist im Wesentlichen klar. Auch kann das Fixierfluid bevorzugt auf das Substrat aufgedruckt werden und hinterlässt keine sichtbaren Spuren.

[0038] Bevorzugt umfasst die Tintenkombination zusätzlich zum Fixierfluid mindestens zwei verschiedenfarbene Tinten und noch bevorzugter mindestens vier verschiedenfarbene Tinten (wie CMYK), wobei mindestens eine der farbigen Tinten eine erste Tinte, wie oben beschrieben, ist. Die Färbemittel in den Tinten der Tintenkombination können alle Farbstoffe, Pigmente oder irgendeine Kombination derselben sein. Außer der ersten Tinte, die nichtwässrig ist, sind die anderen farbigen Tinten in der Tintenkombination bevorzugt ebenfalls nichtwässrig.

TINTENEIGENSCHAFTEN

[0039] Die Strahlgeschwindigkeit, Tropfengröße und Stabilität werden stark durch die Oberflächenspannung und die Viskosität der Tinte beeinflusst. Tintenstrahl Tinten weisen typischerweise eine Oberflächenspannung im Bereich von etwa 20×10^{-5} N/cm (20 dyn/cm) bis etwa 60×10^{-5} N/cm (60 dyn/cm) bei 25°C auf. Die Viskosität kann bis zu 30×10^{-3} Pa·s (30 cP) bei 25°C betragen, ist jedoch typischerweise etwas geringer. Die Tinten weisen physikalische Eigenschaften auf, die mit einer umfangreichen Reihe von Ausstoßbedingungen, d.h. der Antriebsfrequenz des Piezoelements oder den Ausstoßbedingungen für einen thermischen Kopf, für entweder ein wie erforderlich abgebendes Gerät oder ein kontinuierliches Gerät und der Gestalt und Größe der Düse verträglich sind. Die erfindungsgemäße Tintenkombination sollte eine ausgezeichnete Lagerbeständigkeit für lange Zeitspannen aufweisen, damit sie einen Tintenstrahlapparat nicht in signifikantem Maße verstopft. Des Weiteren sollte sie die Konstruktionsmaterialien des Tintenstrahl Druckgeräts, mit dem sie in Kontakt kommt, nicht ändern und im Wesentlichen geruchlos und nichttoxisch sein.

[0040] Obwohl nicht auf einen spezifischen Viskositätsbereich oder Druckkopf beschränkt, ist die erfindungsgemäße Tintenkombination aufgrund der Verwendung nichtwässriger Tinten für Anwendungen bei niedriger Viskosität besonders geeignet, wie denjenigen, die für Druckköpfe erforderlich sind, die geringe Tropfenvolumen, z.B. von weniger als 10 pl, strahlenförmig ausstoßen. So kann die Viskosität der erfindungsgemäßen Tinten und des Fixiermittels (bei 25°C) weniger als etwa 7 cP betragen, liegt bevorzugt bei weniger als etwa 5×10^{-3} Pa·s (5 cP) und am bevorzugtesten bei weniger als etwa $3,5 \times 10^{-3}$ Pa·s (3,5 cP).

DRUCKMETHODE

[0041] Das Fixierfluid wird typischerweise auf dem Substrat vor der nichtwässrigen Tinte und bevorzugt im Wesentlichen nur in Bereichen abgesetzt, die daraufhin mit der nichtwässrigen Tinte bedruckt werden. Der durch das Fixiermittel bedeckte Bereich (Bereichfüllung) braucht jedoch nicht unbedingt den Bereich, der mit der nichtwässrigen Tinte bedruckt wird, ganz zu füllen. Auch braucht die Tinte nicht (ganz) oben auf das Fixiermittel aufzufallen. Die Bereichfüllung des unterdruckten Fixiermittels kann im Wesentlichen geringer sein als die Bereichfüllung von überdruckter Tinte.

SUBSTRAT

[0042] Die vorliegende Erfindung ist für das Drucken auf unliniertem Papier, wie allgemeinem elektrofotografischem Kopierpapier, besonders vorteilhaft.

BEISPIELE

HERSTELLUNG EINER DISPERSION VON MAGENTAFARBENEM PIGMENT

[0043] Eine magentafarbene Dispersion wurde durch Mischen von 1200 g Magenta PR1220-Pigment (Ciba), 1463 g Disperbyk 200 (BYK-Chemie), 2337 g Dowanol DPM (Dipropylenglykolether) und Mahlen in einer Medienmühle mit 250 ml 0,6-0,8 mm Zirconiumdioxidmedium hergestellt. Nach dem Mahlen auf den erwünschten Endpunkt wurde das Medium abgetrennt und die Dispersion noch weiter mit Dowanol DPM bis auf eine endgültige Pigmentkonzentration von 18,4 Gew.-% verdünnt. Die Viskosität betrug etwa 36×10^{-3} Pa·s (36 cP) (Brookfield-Viskosimeter, 25°C) und die mittlere Teilchengröße betrug 82 nm.

HERSTELLUNG EINER DISPERSION VON GELBEM PIGMENT

[0044] Ein gelbes Dispersionskonzentrat wurde durch Mischen folgender Bestandteile hergestellt: 125 g Yellow PY120 (Clariant), 208 g Disperbyk 161 (BYK-Chemie), 292 g Dowanol PMA (Propylenglykoletheracetat) und Mahlen in einer Medienmühle mit 1130 ml 0,6-0,8 mm Zirconiumdioxidmedium. Nach dem Mahlen auf den erwünschten Endpunkt wurde das Medium abgetrennt und die Dispersion noch weiter mit Dowanol PMA bis auf eine endgültige Pigmentkonzentration von 20,0 Gew.-% verdünnt. Die Viskosität betrug etwa $26,5 \times 10^{-3}$ Pa·s (26,5 cP) (Brookfield-Viskosimeter, 25°C) und die mittlere Teilchengröße betrug 132 nm.

ALLGEMEINES VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON ACRYLDISPERSIONSBINDEMITELE

[0045] Das dispergierte Acrylbindemittel kann wie folgt hergestellt werden. Eine Lösung, die aus entionisiertem Wasser (1318,0 g), Nonylphenoxypolyethylenoxyethylsulfat (4 Mol EO) (5,0 g) und Allyldodecylsulfocinatriumsalz (7,0 g) hergestellt worden ist, wird in ein Reaktionsgefäß eingegeben, das mit einem Heizmantel, einer Rührvorrichtung, einem Thermometer, einem Rückflusskühler und zwei Zugabeträchtern ausgestattet ist. Die so gebildete Mischung wird unter Mischen auf 85°C erhitzt. Eine Lösung umfassend entionisiertes Wasser (40,0 g) und Ammoniumpersulfat (4,0 g) wird in einen Zugabetrichter, der an dem Reaktor angebracht ist, eingegeben. Eine zweite Lösung, die aus Methylmethacrylatmonomer (MMA) (576,0 g), Styrolmonomer (Sty) (240,0 g), 2-Ethylhexylacrylatmonomer (2-EHA) (640,0 g), N-Methylolmethacrylamidmonomer (MOLMAN) (87,0 g), Methacrylsäuremonomer (MAA) (48,0 g), Nonylphenoxypolyethylenoxyethylsulfat (14,0 g), Allyldodecylsulfocinatriumsalz (20,0 g) und entionisiertem Wasser (908,0 g) besteht, wird mit einem Eppenbach-Homogenisator emulgiert. Diese voremulgierte Lösung wird in einen Zugabetrichter eingegeben, der an den Reaktor angebracht ist. Fünf Prozent der so gebildeten Voremulsion werden dem Reaktionsgefäß zugegeben und die Temperatur der Bestandteile im Gefäß wird bei 85°C stabilisiert. Die Ammoniumpersulfatlösung wird dann hinzugegeben und 5 Minuten lang gehalten. Der Rest der Voremulsion wird über eine Zeitspanne von 90 Minuten mit einer gleichförmigen Rate zugegeben. Die Temperatur der so gebildeten Polymerisationsmischung wird während des Zugabens bei 88-90°C gehalten. Die Polymerisationsmischung wird etwa 1 Stunde lang bei dieser Temperatur gehalten. Die Polymerisationsmischung wird auf 35°C abgekühlt und mit einer Lösung von entionisiertem Wasser (30,0 g), wässriger Ammoniumhydroxidlösung (45,0 g) und (29% wässriger Lösung) von Methanol(((2-dihydro-5-methyl-3(2H)-oxazolyl)-1-methylethoxy)methoxy)methoxy) (4,0 g) abgekühlt, um einen pH-Wert von 8,5 bis 9,0 zu erreichen.

[0046] Das so gebildete dispergierte Polymer weist folgende Zusammensetzung auf: MMA/S/2-EHA/MOLMAN/HEA/MAA in einem Gewichtsverhältnis von 36/15/40/3/3/3 auf. Typischerweise weist das Polymer eine gewichtsdurchschnittliche Molmasse von etwa 500.000-1.250.000 auf. Die durchschnittliche Teilchengröße des dispergierten Polymers beträgt typischerweise etwa 0,095 µm und der Gewichtsprozentsatz an Feststoffen ist auf etwa 35,7% eingestellt.

TINTENHERSTELLUNG

[0047] Die Tintenrezepturen sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Die Tinte A und die Tinte B wurden durch Verdünnen eines Tintenkontrats mit Lösungsmittel zum Erhalten einer Pigmentkonzentration von 3 Gewichtsprozent hergestellt. Die Tinte C wurde durch Zusetzen von (anionischem) Säureblau 40-Farbstoff zu den angegebenen Komponenten hergestellt, wobei Cetyltrimethylammoniumbromid zum Erreichen einer Löslichmachung des Farbstoffs in dem nichtwässrigen Vehikel verwendet wurde. Die Werte sind in Gewichtsprozent, auf das Endgewicht der Tinte bezogen, angegeben.

| Tintenrezepturen | | | |
|--|---------|---------|---------|
| Bestandteile Tinte | Tinte A | Tinte B | Tinte C |
| Dispersion 1 (als % Pigment angegeben) | – | 3,0 | – |
| Dispersion 2 (als % Pigment angegeben) | 3,0 | – | – |
| Säureblau 40 | – | – | 2,0 |
| Cetyltrimethylammoniumbromid | – | – | 2,0 |
| Disperbyk 162 (als % Feststoffe angegeben) ^a | 1,5 | – | – |
| Disperbyk 2000 (als % Feststoffe angegeben) ^b | – | 1,6 | – |
| Dowanol DPM | – | Rest | – |
| Dowanol PMA | Rest | – | – |
| n-Butanol | – | – | 10,0 |
| Isopar H | – | – | Rest |
| (b) 40% Feststoffe in einer Mischung von Methoxypropylacetat/Butylglykol-Lösungsmittel von 1/1 (a) 30% Feststoffe in einer Mischung von Methoxypropylacetat/Butylglykol-Lösungsmittel von 6/1 | | | |

HERSTELLUNG VON FIXIERFLUIDEN

[0048] Fixierfluide wurden durch Zusammenmischung der Mischbestandteile der folgenden Rezeptur gemäß hergestellt.

| Fixierrezeptur | Gew.-% |
|---------------------------|---------------|
| Fixiermittel | Wie angegeben |
| Glycerin | 6,8% |
| LEG-1 | 4,7% |
| 2-Pyrolidinon | 5,0% |
| Aerosol OT | 1,4% |
| Entmineralisiertes Wasser | Rest |

| Fixiermittel | pH-Wert | Gew.-% | Fixiermittel |
|---|---------|--------|-------------------------------|
| Fixiermittel 1 | 3,2 | 15,0 | 1,2,3,4-Butantetracarbonsäure |
| Fixiermittel 2 | 6,7 | 15,0 | Dowfax 1A1 |
| Fixiermittel 3 | 8,2 | 15,0 | Glykolsäure |
| Fixiermittel 4 | 2,6 | 15,0 | Acryldispersionsbinde-mittel |
| Fixiermittel 5 | 7,0 | 15,0 | Acryldispersionsbinde-mittel |
| Fixiermittel 6 | 8,3 | 12,0 | Bahydrol PU402A |
| Bayhydrol PU402A (Bayer) ist eine anionische Polyesterurethanharzdispersion Dowfax 2A1 (Dow) ist ein difunktionelles sulfoniertes Tensid | | | |

BEISPIEL 1

[0049] Die Fixiermittel wurden in einem Block von 2,54 × 7,62 cm (1 × 3 Zoll) gedruckt. Direkt daraufhin wurde die Tinte auf das Fixiermittel und auch auf einen unfixierten Teil der Seite aufgedruckt, so dass ein zusätzlicher 2,54 × 7,62 cm (1 × 3 Zoll) großer Block von unfixierter gedruckter Tinte als Kontrolle angewendet wurde. Ty-

pischerweise verfloss eine Zeitspanne von 3 bis 5 Sekunden zwischen dem Drucken des Fixiermittels und dem Zurückführen der Seite durch den Drucker, um die Tinte aufzudrucken. Das Drucken erfolgte mit einem Epson 3000-Drucker. Das Druckmuster wurde in CorelDraw (Corel Corporation) gebildet und die Software wurde so eingesetzt, dass die Bereichfüllung des Fixiermittels und der Tinte auf 100% eingestellt wurde. Unliniertes Gilbert Bond- (Gilbert) und Tidal MP- (HammerMill) Papier wurden als Substrate verwendet.

[0050] Die Drucke wurden auf Farbreinheit und Hindurchschlagen mit Hilfe eines Minolta CM-3600-Spektrofotometers (Minolta Corp., USA) beurteilt. Die Farbreinheit wurde auf der Druckseite der Seite gemessen und die Ergebnisse wurden als Änderung der Farbreinheit, als Verhältnis der Farbreinheit des fixierten/unfixierten Teils des Testblocks berechnet, aufgezeichnet. Ein Wert von mehr als eins für die Änderung der Farbreinheit zeigt eine Erhöhung der Farbreinheit der fixierten Tinte im Vergleich mit unfixierter Tinte auf und ergibt ein vorteilhaftes Ergebnis für die Tinten/Fixiermittelkombination. Die Farbreinheit ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

| Änderung der Farbreinheit (fixiert/unfixiert) | | | | |
|---|---------|---------|------------|---------|
| -Gilbert Bond- | | | -Tidal MP- | |
| Fixiermittel | Tinte A | Tinte B | Tinte A | Tinte B |
| Fixiermittel 1 | 0,83 | 1,17 | 0,92 | 1,06 |
| Fixiermittel 2 | 1,01 | 1,09 | 0,97 | 1,05 |
| Fixiermittel 3 | 0,87 | 1,09 | – | 1,02 |
| Fixiermittel 4 | 0,95 | 1,06 | 0,98 | 1,05 |
| Fixiermittel 6 | 0,95 | 1,03 | 0,88 | 0,99 |
| Fixiermittel 5 | 0,95 | 1,03 | 0,98 | 1,03 |

[0051] Das Hindurchschlagen (S) wurde durch optische Dichtemessung auf der Rückseite jedes fixierten und unfixierten gedruckten Bereichs im Testblock bestimmt. Spezifisch wurde die Änderung in Prozent des Hindurchschlagen der folgenden Gleichung gemäß berechnet:

$$S = 100 \times (1 - OD_r/OD_u)$$

wobei OD_r die optische Dichte der Rückseite des fixierten Teils des Tintentestblocks und OD_u die optische Dichte der Rückseite des unfixierten Teils des Tintentestblocks ist. Positive Werte von S entsprechen der Reduktion in Prozent des Hindurchschlagen der fixierten im Vergleich mit der unfixierten Tinte und zeigen ein vorteilhaftes Ergebnis für die Tinten/Fixiermittelkombination an. Im Gegensatz dazu neigen negative Werte eine Erhöhung des Hindurchschlagen in Prozent an. Das Hindurchschlagen ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

| Änderung des Hindurchschlagen in Prozent | | | | |
|--|---------|---------|------------|---------|
| -Gilbert Bond- | | | -Tidal MP- | |
| Fixiermittel | Tinte A | Tinte B | Tinte A | Tinte B |
| Fixiermittel 2 | 10,1 | 46,0 | 3,8 | 45,9 |
| Fixiermittel 1 | -45,0 | 40,1 | 9,2 | 38,7 |
| Fixiermittel 3 | 7,7 | 35,0 | -26,5 | 58,1 |
| Fixiermittel 6 | 20,5 | 26,3 | -2,7 | 2,1 |
| Fixiermittel 5 | -8,5 | 22,8 | -9,8 | 34,2 |
| Fixiermittel 4 | 5,8 | 17,0 | 7,4 | 28,8 |

[0052] Die Ergebnisse zeigen, dass eine Verbesserung der Farbreinheit und/oder eine Reduktion des Hindurchschlagen durch Verwendung der erfindungsgemäßen Tinten-/Fixiermittelkombination erhalten werden können. Natürlich ist, wie das zu erwarten ist, eine gewisse Beurteilungs- und Routineoptimierung erforderlich, um die Kombinationen auszuwählen, die am effektivsten sind. Auch fiel das Ausbluten im Allgemeinen ab und die Kantengenauigkeit verbesserte sich bei reduziertem Hindurchschlagen, obwohl dies nicht quantifiziert wurde.

BEISPIEL 2

[0053] Bei diesem Beispiel besteht die erfindungsgemäße Tintenkombination aus der Tinte C und dem Fixiermittel 1. Anstatt des Druckens einer Probe wurde die Fixierwirkung durch Aufgeben eines Tropfens der Tinte C oben auf etwa 1 ml Fixierfluid 1 ohne Bewegen beurteilt. Direkt auf die Zugabe hin „reagierte“ die obere Phase der nichtwässrigen Tinte unter Bildung zahlreicher, stark lokalisierter Bereiche intensiver blauer Farbe. Dies weist darauf hin, dass die Färbemittelbeständigkeit durch Kontakt mit dem Fixiermittel gestört wurde und das Färbemittel, würde es zusammen aufgedruckt, auf dem Substrat fixiert werden würde.

Patentansprüche

1. Tintenstrahldrucktintensatz umfassend:
eine erste Tinte umfassend ein Färbemittel in einem nichtwässrigen Vehikel; und
ein Fixierfluid umfassend ein Fixiermittel in einem wässrigen Vehikel;
dadurch gekennzeichnet, dass das nichtwässrige Vehikel nicht mehr als etwa 10 Gew.-% Wasser, auf das Gesamtgewicht des nichtwässrigen Vehikels bezogen, aufweist.
2. Tintensatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Tintensatz des Weiteren mindestens vier verschiedenfarbene Tinten umfasst, wobei mindestens eine der farbigen Tinten eine erste Tinte ist.
3. Tintensatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel in der ersten Tinte aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus einem Pigment und einem Farbstoff.
4. Tintensatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel in der ersten Tinte ein selbstdispersierendes Pigment ist.
5. Tintensatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Fixiermittel eine ionisierbare Komponente ist.
6. Tintensatz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Färbemittel in der ersten Tinte aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus einem Pigment und einem Farbstoff und wobei das Fixiermittel eine ionisierbare Komponente ist.
7. Methode des Tintenstrahlbedruckens eines Substrats umfassend die Schritte des strahlenförmigen Aufbringen einer Tintensatz, wie in einem der Ansprüche 1-6 angegeben, auf ein Substrat.
8. Methode nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Fixierfluid vor der ersten Tinte strahlenförmig auf das Substrat aufgebracht wird.
9. Methode nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Bereichfüllung des Fixierfluids geringer ist als die Bereichfüllung der ersten Tinte.
10. Methode nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Bereichfüllung des Fixierfluids geringer ist als die Bereichfüllung der ersten Tinte.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen