(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 09 008 T2** 2004.05.06

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 952 196 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 09 008.3**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 302 987.5**
(96) Europäischer Anmeldetag: **16.04.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **27.10.1999**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **25.06.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.05.2004**

(51) Int Cl.[7]: **C09D 11/00**

(30) Unionspriorität:
64706 22.04.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Hewlett-Packard Co. (n.d.Ges.d.Staates Delaware), Palo Alto, Calif., US

(72) Erfinder:
Ma, Zeying, San Diego, US; Prasad, Keshava A., San Marcos, US

(74) Vertreter:
Schoppe, Zimmermann, Stöckeler & Zinkler, 82049 Pullach

(54) Bezeichnung: **Tintenstrahldrucksystem für verbesserte Druckqualität**

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

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Tintenstrahldrucksysteme und insbesondere auf Systeme mit einer verbesserten Zerfließeindämmung.

[0002] Tintenstrahldrucken ist ein anschlagfreier Druckvorgang, bei dem Tintentröpfchen auf ein Druckmedium, beispielsweise Papier, Transparentfolie oder Textilien, aufgebracht werden. Im wesentlichen beinhaltet Tintenstrahldrucken den Ausstoß feiner Tintentröpfchen auf ein Druckmedium ansprechend auf elektrische Signale, die durch einen Mikroprozessor erzeugt werden.

[0003] Es gibt zwei grundlegende Möglichkeiten, die derzeit zur Verfügung stehen, um einen Ausstoß von Tintentröpfchen beim Tintenstrahldrucken zu erzielen: thermisch und piezoelektrisch. Beim Thermotintenstrahldrucken wird die Energie für einen Tropfenausstoß durch elektrisch erwärmte Widerstandselemente erzeugt, die sich ansprechend auf elektrische Signale von einem Mikroprozessor rasch erwärmen, um eine Dampfblase zu erzeugen, was zu dem Auswurf von Tinte durch Düsen, die den Widerstandselementen zugeordnet sind, führt. Beim piezoelektrischen Tintenstrahldrucken werden die Tintentröpfchen aufgrund der Schwingungen piezoelektrischer Kristalle ausgestoßen, wiederum ansprechend auf durch den Mikroprozessor erzeugte elektrische Signale. Der Ausstoß von Tintentröpfchen in einer bestimmten Reihenfolge bildet alphanumerische Schriftzeichen, Flächenausfüllungen und andere Muster auf dem Druckmedium.

[0004] Tintenstrahldrucker bieten kostengünstiges, qualitativ hochwertiges Drucken bei einem relativ geräuschfreien Betrieb. Als solches wurden Tintenstrahldrucker zu einer beliebten Alternative zu anderen Druckertypen. Tintenstrahldrucker sind jedoch derzeit nicht in der Lage, das Durchsatzniveau, das durch Laserdrucker erreicht wird, zu erzielen, was zum großen Teil auf die relativ langsame Trocknungszeit von Tintenstrahltinten sowie auf die Verlangsamung des Druckers, die sich von dem in dem Drucker vorhandenen Zerfließeindämmungsalgorithmus ableitet, zurückzuführen ist. Mit besonderem Blick auf die Zerfließeindämmung besteht bei Tintenstrahltinten eine Tendenz, ineinanderzufließen, wenn verschiedene Farben auf Papiersubstrate gedruckt werden. Ein Zerfließen findet statt, wenn sich Farben sowohl auf der Oberfläche des Papiersubstrats als auch in dem Substrat selbst miteinander vermischen. Als Reaktion auf dieses Problem verwenden Tintenstrahldrucker üblicherweise Zerfließeindämmungsalgorithmen, um zu versuchen, eine Grenze zwischen den Farben zu liefern, die sauber und frei von dem Eindringen einer Farbe in eine andere ist; dies verlangsamt jedoch den Drucker. Um das durch Tintenstrahldrucker erzeugte Durchsatzniveau zu erhöhen, sollte die Trocknungszeit von Tintenstrahltinten verbessert werden, vorzugsweise auf eine Art und Weise, die auch die Zerfließeindämmung beeinflußt.

[0005] Es wurden bereits verschiedene Lösungen des Problems eines Zerfließens von Schwarz zu Farbe und von Farbe zu Farbe angeboten. Manche Lösungen beinhalten ein Verändern der Tintenumgebung, um ein Zerfließen zu verringern. Beispielsweise wurden bereits erwärmte Auflagen und andere Wärmequellen zusammen mit speziell formuliertem Papier verwendet, um das Zerfließen zu verringern. Jedoch bedeuten erwärmte Auflagen zusatzliche Kosten des Druckers, und speziell formuliertes Papier ist teurer als „einfaches" Papier. Somit ist ein verwenden von äußerlichen Extras zum Verringern des Zerfließens beim Tintenstrahlfarbdrucken im allgemeinen nicht kosteneffektiv. Ein weiteres üblicherweise verwendetes Verfahren zum Verringern des Zerfließens beinhaltet die Verwendung von Zerfließeindämmungsalgorithmen bei Tintenstrahldruckern, um Grenzen zwischen Farben zu liefern, die sauber und frei von dem Eindringen einer Farbe in eine andere sind; derartige Algorithmen verlangsamen jedoch den Drucker.

[0006] Weitere vorgeschlagene Lösungen des Problems des Zerfließens beinhalten ein Verändern der Zusammensetzung einer Tintenstrahltinte. Beispielsweise wurden effektiv bereits Tenside verwendet, um ein Zerfließen bei farbstoffbasierten Tintenformulierungen zu verringern; siehe z. B. U.S.-Patentschrift Nr. 5,106,416 mit dem Titel „Bleed Alleviation Using Zwitterionic Surfactants and Cationic Dyes", die an John Moffatt u. a. erteilt wurde, U.S.-Patentschrift Nr. 5,116,409 mit dem Titel „Bleed Alleviation in Ink-Jet Inks", die an John Moffatt erteilt wurde, und U.S.-Patentschrift Nr. 5,133,803 mit dem Titel „High Molecular Weight Colloids Which Control Bleed", die an John Moffatt erteilt wurde, wobei diese Patentschriften alle an den Anmelder der vorliegenden Anmeldung übertragen wurden. Jedoch erhöhen Tenside die Eindringrate der Tinte in das Papier, was auch zu der Verringerung der Kantenschärfe führen kann. Ferner könnte die Hinzufügung von tensidhaltigen Tinten zu Pfützen auf den Düsenplatten des Druckkopfs führen, was schlechte Tropfenausstoßcharakteristika zur Folge hat. Andere Lesungen, die für farbstoffbasierte Tintenzusammensetzungen spezifisch sind und in Patentschriften offenbart sind, die an den Anmelder der vorliegenden Erfindung übertragen sind, finden sich in der U.S.-Patentschrift Nr. 5,198,023 mit dem Titel „Cationic Dyes with Added Multi-Valent. Cations to Reduce Bleed in Thermal Ink-Jet Inks", erteilt an John Stoffel, und in der U.S.-Patentschrift Nr. 5,181,045 mit dem Titel „Bleed Alleviation Using pH Sensitive Dyes", erteilt an James Shields u. a., die beide an denselben Anmelder wie die vorliegende Erfindung übertragen wurden.

[0007] Die U.S.-Patentschrift 5,565,022 mit dem Titel „Fast Drying, Bleed-Free Ink-Jet Ink Compositions", die an denselben Anmelder wie die vorliegende Anmeldung übertragen ist und durch Bezugnahme in das vorliegende Dokument aufgenommen ist, richtet sich auf eine Zerfließeindämmung von farbstoffbasierten Tintenzu-

sammensetzungen, bei denen der Farbstoff entweder wasserlöslich oder wasserunlöslich (d. h. ein lösungsmittellöslicher Farbstoff) ist. Im einzelnen wird eine Zerfließeindämmung für derartige Tinten dadurch erzielt, indem der Farbstoff je nach der Beschaffenheit des Farbstoffs entweder in Wasser oder in dem Lösungsmittel aufgelöst wird. Die Tinte liegt in Form einer Mikroemulsion vor, die eine isotrope Lösung aus Wasser, einer wasserunlöslichen organischen Verbindung und einem Amphiphil ist, wobei ausreichend Amphiphil vorliegt, um die wasserunlösliche Verbindung in Wasser löslich zu machen.

[0008] Die U.S.-Patentschrift 5,531,816 mit dem Titel „Bleed-Alleviated, Waterfast, Pigment-Based Ink-Jet Ink Compositions" und die U.S.-Patentschrift 5,713,989 mit dem Titel „Bleed Alleviated Aqueous Pigment Dispersion-Based Ink-Jet Ink Compositions", die beide an denselben Anmelder wie die vorliegende Anmeldung übertragen wurden und durch Bezugnahme in das vorliegende Dokument aufgenommen sind, richten sich auf eine Zerfließeindämmung von in Lösungsmittel dispergierten, pigmentoasierten bzw. wäßrigen pigmentbasierten Tintenstrahltintenzusammensetzungen. Im einzelnen wird eine Zerfließeindämmung für derartige Tinten dadurch erreicht, daß das Pigment dispergiert wird und in Form einer Mikroemulsion in Lösung gehalten wird. Wiederum sind diese Lösungen bezüglich des Zerfließens nicht auf farbstoffbasierte Tinten gerichtet, sondern sind vielmehr speziell auf Tinten, die auf dispergiertem Pigment basieren, gerichtet.

[0009] Ferner muß die geeignete Tintenstrahltinte auch andere Leistungsattribute liefern. Um eine robuste Druckprobe zu erhalten, sollte die Finte in der Lage sein, lichtechte Bilder zu erzeugen, nachdem sie auf das Druckmedium gedruckt wurde. In der Regel wird eine Lichtechtheit für schwarze Tinte bisher dadurch erzielt, daß pigmentbasierte Tinten verwendet werden. Die Farbtinten, z. B. Magenta, Gelb und Cyan, verwenden jedoch in der Regel Farbstoff als die farbgebende Substanz, was somit zu weniger lichtechten Bildern führt. Ein weiteres Problem ist bisher die selektive Zerfließeindämmung obwohl zwischen manchen der Farben eine Zerfließeindämmung erreicht wurde, wurde sie bisher nicht zwischen allen möglichen Kombinationen zwischen den vier Hauptfarben Schwarz, Magenta, Gelb und Cyan erreicht.

[0010] Dementsprechend besteht. ein Bedarf an Tintenstrahldrucksystemen, die eine verbesserte Druckqualität, im einzelnen ein verringertes Zerfließen; eine verbesserte Kantenschärfe, gleichmäßige Flächenausfüllungen und Farbqualität, bereitstellen können, während sie die Lichtechtheit maximieren, ohne die Druckzuverlässigkeit zu opfern.

[0011] Die US-A-5713993 beschreibt Tintenpaare, die zwischen zwei benachbarten Regionen ein verringertes Zerfließen aufweisen. Die erste Tinte weist zumindest eine Gruppe aus neutralisierter Carbonsäure, eine Gruppe aus neutralisiertem Amin oder quaternisiertem Amin auf; und die zweite Tinte enthält ein polymeres Dispersionsmittel, das zumindest eine Sulfonat- oder Phosphonatgruppe sowie einen Carbonsäurezusatz, der ein pKa von bis zu 3,5 aufweist, aufweist.

[0012] In der EP-A-0633142 sind Drucktintenpaare beschrieben, die ein verringertes Zerfließen aufweisen. Die erste Tinte ist eine anionische Tinte, und die zweite Tinte ist eine kationische Tinte, wobei zumindest eine der Tinten ungefähr 0,1 bis 30 Gewichtsprozent eines Polymers enthält, das denselben ionischen Charakter aufweist wie die Tinte.

[0013] In der US-A-5518534 ist ein Tintensatz zum Abmildern des Zerfließens bei mehrfarbig bedruckten Elementen beschrieben. Der Satz umfaßt eine erste Tinte, die eine Pigmentdispersion ist, und eine zweite Tinte, die ein Salz einer organischen Säure oder Mineralsäure in einer Menge aufweist, die effektiv ist, um ein Zerfließen zwischen der ersten und der zweiten Tinte während des Druckens abzumildern.

[0014] Die vorliegende Erfindung schafft einen Tintenstrahlkassettensatz gemäß Anspruch 1.

[0015] Die erfindungsgemäßen Systeme liefern eine verbesserte Druckqualität, im einzelnen ein verringertes Zerfließen; eine verbesserte Kantenschärfe, gleichmäßige Flächenausfüllungen und Farbqualität, während sie die Lichtechtheit maximieren, ohne die Druckzuverlässigkeit zu opfern. Der Satz von Tintenstrahltinten weist zumindest vier einzelne Tinten auf, wobei jede Tinte in der Lage ist, mit der anderen zu interagieren, um ein Zerfließen zwischen denselben zu verringern.

[0016] Die Verwendung von Pigmenten in den Tinten liefert Drucke mit einer hervorragenden Lichtechtheit. Das Schema der Reaktion der Tinten des Tintensatzes untereinander ermöglicht die Herstellung von Drucken mit einer verbesserten Druckqualität, Zerfließeindämmung, einer schärferen Linienkantenschärfe, einer gleichmäßigen Flächenausfüllung und einer guten Farbqualität. Ferner sind Tinten, die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, medienunabhängig (z. B. beschichtetes Papier, unbeschichtetes Papier, Folie) und weisen ein zuverlässiges Druckverhalten auf.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0017] **Fig.** 1 ist eine perspektivische Ansicht eines beispielhaften Tintenstrahldruckers, der bei der Praxis der vorliegenden Erfindung eingesetzt wird.

[0018] **Fig.** 2 ist eine schematische Zeichnung eines Abschnitts eines Thermotintenstrahldruckers, der eine Heizeinrichtung verwendet, die die Beziehung des Stiftes mit seinem Druckkopf zu dem Druckmedium und der Heizeinrichtung veranschaulicht.

[0019] **Fig.** 3 ist eine Querschnittsansicht eines Abschnitts eines Druckkopfes in einem Tintenstrahlstift, die ein Widerstandselement und seine zugeordnete Düse veranschaulicht.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0020] Der vorliegende Tintensatz umfaßt zumindest vier Tinten, wobei jede der Tinten einen gewissen ionischen Charakter aufweist. Jede der Tinten weist folgende Merkmale auf: ein wäßriges Bindemittel; zumindest ein Farbmittel, das ein Pigment oder ein Farbstoff oder eine Kombination derselben sein kann, vorausgesetzt, daß die Ladungscharakteristika mit dem Rest der Tintenkomponenten kompatibel sind; und ein ionisches Polymer, das dieselbe ionische Charakteristik aufweist wie die Tinte. Alle Kombinationen von pigmentierten oder farbstoffbasierten kationischen und anionischen wäßrigen Tintenstrahltinten werden als geeignet betrachtet. Das Polymer kann in Form eines Dispersionsmittels für pigmentierte Tinten vorliegen oder kann unabhängig von dem Farbmittel zu der Tinte hinzugegeben werden. Wie bereits angegeben wurde, weist das Polymer denselben ionischen Charakter auf wie die Tinte, d. h. kationische Polymere für kationische Tinten und anionische Polymere für anionische Tinten. Die Tinten der vorliegenden Erfindung sind ausgelegt, um miteinander zu interagieren, nachdem sie auf das Druckmedium aufgebracht wurden.

[0021] Wenn auf den „ionischen Charakter" der Tintenzusammensetzungen verwiesen wird, ist es in der Technik hinreichend bekannt, daß die Tintenzusammensetzungen selbst nicht geladen sind; sie sind neutral. Somit bezieht sich der Begriff „ionischer Charakter" auf die Ladung, die durch die wichtigsten funktionalen Komponenten der Tintenzusammensetzung in ihrer ionischen Form getragen wird. Derartige Komponenten sind in der Regel mit einem Gegenion neutralisiert, um die Tinte neutral zu machen. In der Technik ist allgemein bekannt, daß kationische Tinten kationische Komponenten enthalten und daß anionische Tinten anionische Komponenten enthalten.

[0022] Gemäß seiner Verwendung in der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Begriff „Pigment" auf ein Farbmittel, das in dem wäßrigen Bindemittel unlöslich ist und dispergierte Farbstoffe umfaßt.

[0023] Alle hierin angegebenen Konzentrationen lauten auf Gewichtsprozent, wenn nichts anderes angegeben ist. Die Reinheit aller Komponenten ist diejenige, die bei der normalen handelsüblichen Praxis für Tintenstrahltinten verwendet wird. Nun werden die Tinten und ihre Komponenten im folgenden ausführlich beschrieben.

TINTENZUSAMMENSETZUNG

[0024] Der Tintensatz der vorliegenden Erfindung weist folgende Merkmale auf:
eine erste, anionische Tinte, die folgende Merkmale aufweist:
ein wäßriges Bindemittel,
zumindest ein erstes Farbmittel und
ein erstes anionisches Polymer;
eine zweite, anionische Tinte, die folgende Merkmale aufweist:
ein wäßriges Bindemittel,
zumindest ein zweites Farbmittel,
ein zweites anionisches Polymer; und
einen Säurezusatzstoff, der ein pKa bis zu dem pKa des zumindest ersten anionischen Polymers der ersten Tinte aufweist;
eine dritte, kationische Tinte, die folgende Merkmale aufweist:
ein wäßriges Bindemittel,
zumindest ein drittes Farbmittel,
ein kationisches Polymer und
einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 5; und
eine vierte, anionische Tinte, die folgende Merkmale aufweist:
ein wäßriges Bindemittel,
zumindest einen anionischen Farbstoff, und
ein Fällungsmittel.

[0025] Vorzugsweise weist das zumindest eine erste, anionische Polymer zumindest eine Gruppe aus neutralisierter Carbonsäure auf; und das zumindest eine zweite, anionische Polymer weist zumindest eine Sulfonat- oder Phosphonatgruppe auf.

[0026] Stärker bevorzugt weisen die Tinten die folgenden Eigenschaften auf:

[0027] Die erste Tinte weist ein wäßriges Bindemittel, ein Pigment und ein polymeres Dispersionsmittel auf, das zumindest eine Gruppe aus neutralisierter Carbonsäure aufweist.

[0028] Die zweite Tinte weist ein wäßriges Bindemittel, ein Pigment, ein polymeres Dispersionsmittel, das zumindest eine Sulfonat- oder Phosphonatgruppe aufweist, und einen Carbonsäurezusatz, der ein pKa von bis

zu etwa 3,5 aufweist, in einer Menge auf, die ausreichend ist, um die Ausfällung des Farbmittels in der ersten Tinte hervorzurufen.

[0029] Die dritte Tinte weist ein wäßriges Bindemittel; ein Pigment; ein kationisches polymeres Dispersionsmittel; und einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 5 und stärker bevorzugt von 2,5 bis 4 auf.

[0030] Die vierte Tinte weist ein wäßriges Bindemittel, einen anionischen wasserbasierten Farbstoff, ein Fällungsmittel und optional einen Carbonsäurezusatz auf. Der optionale Carbonsäurezusatz weist ein pKa von bis zu etwa 3,5 in einer Menge auf, die ausreichend ist, um einen Tinten-pH-Wert im Bereich von 2,7 bis 4 zu liefern. Vorzugsweise liegt der Carbonsäurezusatz in einer menge vor, die ausreichend ist, um einen Tinten-pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 7 und am stärksten bevorzugt von 2,9 bis 3,5 zu liefern.

[0031] Die Tinten können ferner weitere Zusatzstoffe aufweisen, die auf dem Gebiet des Tintenstrahldruckens bekannt sind. Derartige weitere Zusatzstoffe umfassen Biozide, Tenside und Hilfslösungsmittel, sind aber nicht auf dieselben beschränkt.

[0032] Bei einem exemplarischen Ausführungsbeispiel, wenn schwarze, magentafarbene, gelbe und cyanfarbene Tinten gemäß der ersten bis vierten Tinte hergestellt werden, kann die folgende Beziehung zwischen den Tinten existieren. Es ist jedoch zu beachten, daß die Erfindung nicht durch die beschriebene Beziehung eingeschränkt ist und die Erfindung lediglich durch die Patentansprüche eingeschränkt ist:

[0033] Kohlenschwarz-Pigment wird als das Farbmittel in der ersten Tinte verwendet. Das Kohlenschwarz-Pigment in der ersten Tinte, Schwarz (K), wird durch ein carboxyliertes polymeres Dispersionsmittel (anionisch) stabilisiert, und die Tinte weist einen pH-Wert von etwa 8 auf.

[0034] Das Magenta-Pigment in der zweiten Tinte, Magenta (M), wird durch ein sulfoniertes oder phosphoniertes polymeres Dispersionsmittel (anionisch) stabilisiert. Die magentafarbene Tinte weist einen Carbonsäurezusatz und einen pH-Wert von etwa 3 auf.

[0035] Das Gelb-Pigment in der dritten Tinte, Gelb (Y), wird durch ein kationisches polymeres Dispersionsmittel stabilisiert, und die Tinte weist einen pH-Wert von etwa 3 auf.

[0036] Das Cyan-Farbmittel in der vierten Tinte, Cyan (C), ist ein anionischer wasserlöslicher Farbstoff. Die cyanfarbene Tinte enthält ferner ein Fällungsmittel, hier ein mehrwertiges Metallsalz, und optional einen Carbonsäurezusatz. Die Tinte weist einen pH-Wert von etwa 3 auf.

[0037] Die Reaktion zwischen der schwarzen und der magentafarbenen Tinte wird durch die Differenz des pH-Werts zwischen den beiden Tinten und die überschüssigen Wasserstoffionen von der magentafarbenen Tinte bewirkt. Die schwarze Tinte und die gelbe Tinte reagieren aufgrund der entgegengesetzten Ladung zwischen den Dispersionsmitteln für die Schwarz- und die Gelb-Pigmente. Die schwarze Tinte und die cyanfarbene Tinte reagieren aufgrund der Ausfällung des dispergierten Schwarz-Pigments durch die mehrwertigen Metallionen (Fällungsmittel). Ferner, wenn die vierte Tinte (z. B. Cyan) die optionale Säure enthält, verstärkt der Unterschied des pH-Werts zwischen der cyanfarbenen und der schwarzen Tinte ferner die Ausfällung des Farbmittels in der schwarzen Tinte.

[0038] Die Reaktion zwischen der magentafarbenen und der gelben Tinte wird durch die entgegengesetzte Ladung zwischen den Dispersionsmitteln für die Magenta- und die Gelb-Pigmente bewirkt. Die magentafarbene und die cyanfarbene Tinte reagieren aufgrund des mehrwertigen Metalls, das das dispergierte Magenta-Pigment ausfällt.

[0039] Schließlich reagieren die gelbe Tinte und die cyanfarbene Tinte aufgrund der entgegengesetzten Ladung zwischen dem dispergierten Gelb-Pigment und dem cyanfarbenen Farbstoff.

SUBSTRATE

[0040] Substrate, die beim Praktizieren dieser Erfindung ausgewählt werden können, umfassen alle diejenigen, die üblicherweise beim Erzeugen von bedruckten Elementen verwendet werden. Für Tintenstrahltintenanwendungen können vorteilhafterweise Substrate vom Zellulose- und Nicht-Zellulose-Typ verwendet werden, wobei die Substrate vom Zellulosetyp, beispielsweise Papier, bevorzugt sind. Im Falle einer Leimung kann der Umfang des Leimens für das Substrat von 1 Sekunde bis 1.000 Sekunden betragen, wie durch den Hercules-Leimungstest (HST) gemessen wird, wie bei TAPPI-Standards T530 PM-83 beschrieben ist. Das Substrat ist so gewählt, daß sein HST-Wert mit dem Volumen und der Zusammensetzung des Tintentropfens in dem zu verwendenden Drukker kompatibel ist. Der bevorzugte HST liegt im Bereich von 200 bis 500 Sekunden, am stärksten bevorzugt 350 bis 400 Sekunden. Manche brauchbaren Papiere umfassen 100% gebleichtes Kraftpapier, das aus einer Mischung aus Hart- und Weichholz besteht, 100% holzfreies Baumwollvelin und holzhaltiges Papier, das entweder durch Zellstoffmahlen oder mit Zusatzstoffen lichtdurchlässig gemacht wurde. Ein bevorzugtes Papier ist Gilbert-Bond-Papier (25% Baumwolle), bezeichneter Stil 1.057, von Mead Company, Dayton, Ohio, hergestellt. Andere Substrate umfassen Karton, Transparentfolien wie beispielsweise Polyethylenterephthalat, Stoffe usw.

WÄSSRIGES TRÄGERMEDIUM

[0041] Das wäßrige Trägermedium ist Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und zumindest einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel. Die Auswahl eines geeigneten Gemischs hängt von Anforderungen der spezifischen Anwendung, beispielsweise der gewünschten Oberflächenspannung und Viskosität, dem ausgewählten Farbmittel, der Trocknungszeit der Tinte und der Art des Substrats, auf das die Tinte gedruckt wird, ab. Repräsentative wasserlösliche organische Lösungsmittel, die ausgewählt werden können, sind in der U.S.-Patentschrift Nr. 5,085,698 offenbart. Ein Gemisch aus Wasser und einem mehrwertigen Alkohol, beispielsweise Diethylenglycol, ist als das wäßrige Trägermedium bevorzugt.

[0042] Im Fall eines Gemischs aus Wasser und einem wasserlöslichen Lösungsmittel enthält Glas wäßrige Trägermedium in der Regel von etwa 30% bis etwa 95% Wasser, wobei der Rest (d. h. 70 bis 5%) das wasserlösliche Lösungsmittel ist. Die bevorzugten Zusammensetzungen sind zu etwa 60% bis etwa 95 Wasser, bezogen auf das Gesamtgewicht des wäßrigen Trägermediums.

[0043] Die Menge an wäßrigem Trägermedium in der Tinte liegt im Bereich von etwa 70 bis 99,8%, vorzugsweise ungefähr 94 bis 99,8%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, wenn ein organisches Pigment. ausgewählt ist; etwa 25 bis 99,8%, vorzugsweise etwa 70 bis 99,8%, wenn ein anorganisches Pigment ausgewählt ist; und 80 bis 99,8%, wenn ein Farbstoff ausgewählt ist.

FARBMITTEL

Pigment

[0044] Gemäß seiner Verwendung hierin bezieht sich der Begriff „Pigment" auf ein Farbmittel, das in dem wäßrigen Bindemittel unlöslich ist, und umfaßt dispergierte Farbstoffe. Eine breite Vielfalt an organischen und anorganischen Pigmenten kann allein oder in Kombination ausgewählt werden, um die Tinte herzustellen, wobei Beispiele derselben in der U.S.-Patentschrift Nr. 5,085,698 offenbart sind. Der Begriff „Pigment" bedeutet gemäß seiner Verwendung in dem vorliegenden Dokument ein unlösliches Farbmittel. Die Pigmentpartikel sind ausreichend klein, um einen freien Fluß der Tinte durch die Tintenstrahldruckvorrichtung zu ermöglichen, vor allem an den Ausstoßdüsen, die in der Regel einen Durchmesser zwischen 10 Mikrometer und 50 Mikrometer aufweisen. Die Partikelgröße hat ferner einen Einfluß auf die Pigmentdispersionsstabilität, die während der gesamten Lebensdauer der Tinte kritisch ist. Eine Brownsche Bewegung von winzigen Partikeln trägt dazu bei, eine Ausflockung der Partikel zu verhindern. Es ist ferner wünschenswert, zum Zweck einer maximalen Farbstärke und eines maximalen Glanzes kleine Partikel zu verwenden. Die Palette brauchbarer Partikelgrößen beträgt etwa 0,005 Mikrometer bis 15 Mikrometer. Vorzugsweise sollte die Pigmentpartikelgröße zwischen 0,005 und 5 Mikrometer, stärker bevorzugt zwischen 0,005 und 1 Mikrometer und am stärksten bevorzugt zwischen 0,005 und 0,3 Mikrometer betragen.

Dispergierter Farbstoff:

[0045] Die Farbe und Menge an dispergiertem Farbstoff, der in der Tinte verwendet wird, ist zum großen Teil eine Angelegenheit der Wahl und hängt vorwiegend von der gewünschten Farbe des Druckes, der Reinheit des Farbstoffes und seiner Stärke ab. Der dispergierte Farbstoff kann in einer Menge von etwa 0,1 bis etwa 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise von etwa 0,05 bis etwa 8 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt von etwa 1 bis etwa 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, vorliegen. Repräsentative dispergierte Farbstoffe, die bei dieser Erfindung nützlich sein können, sind in den U.S.-Patentschriften 5,053,494; 5,203,912 und 5,102,448 offenbart.

Wasserlösliche Farbstoffe

[0046] In Abhängigkeit von der ionischen Ladung der Tinte können kationische oder anionische Farbstoffe zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung ausgewählt werden. Die kationischen Farbstoffe liefern gefärbte Kationen in wäßriger Lösung. Arten von kationischen Farbstoffen, die ausgewählt werden können, umfassen die basischen Farbstoffe und manche der Beizenfarbstoffe, die ausgelegt sind, um Säurezentren auf Substraten, beispieslsweise Fasern, zu binden. Kationische Farbstoffe, die vorteilhafterweise verwendet werden können, umfassen Azoverbindungen, Diphenylmethanverbindungen, Triarylmethanverbindungen, Xanthenverbindungen, Akridinverbindungen, Chinolinverbindungen, Methinverbindungen, Polymethinverbindungen, Thiazole, Indamine, Indophenole, Azinverbindungen, Oxazinverbindungen und Thiazinverbindungen. Der ausgewählte kationische Farbstoff muß in dem wäßrigen Trägermedium eine ausreichende Löslichkeit aufweisen, um die gewünschte Farbintensität zu erzeugen und eine Leistungsfähigkeit des Druckkopfes zu vermeiden. Beispiele von kationischen wasserlöslichen Farbstoffen umfassen: CI: Basic Violet **10**, Basic Violet **11**, Basic

Violet **14**, Basic Blue **3**, Basic Blue **7**, Basic Blue **9**, Basic Yellow **11**, Basic Yellow **28**, Basic Yellow **37** und Basic Black **1**, sind aber nicht auf dieselben beschränkt.

[0047] Anionische Farbstoffe ergeben gefärbte Anionen in wäßriger Lösung. Typen von anionischen Farbstoffen, die üblicherweise bei wäßrigen Tintenstrahltinten verwendet werden, sind die Säure-, Direkt-, Lebensmittel-, Beizen- und Reaktivfarbstoffe. Repräsentative anionische Farbstoffe, die vorteilhafterweise verwendet werden können, umfassen Nitrosoverbindungen, Nitroverbindungen, Azoverbindungen, Stilbenverbindungen, Triarylmethanverbindungen, Xanthenverbindungen, Chinolinverbindungen, Thiazolverbindungen, Azinverbindungen, Oxazinverbindungen, Thiazinverbindungen, Aminoketonverbindungen, Anthrachinonverbindungen, Indigoverbindungen und Phthalocyaninverbindungen.

[0048] Beispiele von anionischen wasserlöslichen Farbstoffen umfassen C.I. Food Black 2, C.I. Direct Black 168 und C.I. Direct Black 22, C.I. Acid Red 18, C.I. Acid Red 27, C.I. Acid Red 52, C.I. Acic. Red 289, C.I. Acid Yellow 23 und C.I. Direct Blue 199, C.I. Acid Blue 9, Direct Blue 169 und ihre einwertigen Alkaliionen, beispielsweise Na^+, Li^+, Cs^+; und ihr NH_4^+, TMA (Tetramethylammonium) und substituierte Ammoniumsalze, sind jedoch nicht auf diese beschränkt.

[0049] Wenn der wasserlösliche Farbstoff alleine oder in Kombination mit dem Pigment in der Tinte vorliegt, kann er in einer Menge von etwa 0,05 bis etwa 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 8 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt von etwa 0,5 bis etwa 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, vorliegen.

POLYMER

[0050] Das Polymer kann für pigmentierte Tinten in Form eines Dispersionsmittels vorliegen oder kann unabhängig von dem Farbmittel zu der Tinte hinzugefügt werden, oder beides. Wie bereits angemerkt wurde, weist das Polymer denselben ionischen Charakter auf wie die Tinte, d. h. kationische Polymere für kationische Tinten und anionische Polymere für anionische Tinten.

[0051] Polymere, die sich zur Verwendung bei dieser Erfindung eignen, können Homopolymere, Copolymere, Blockpolymere (beispielsweise AB-, BAB- oder ABC-Blockpolymere) oder verzweigte oder Pfropfpolymere sein, beispielsweise diejenigen, die in der U.S.-Patentschrift 5,555,008 und in der U.S.-Patentschrift Nr. 5,085,698, die beide durch Bezugnahme in das vorliegende Dokument aufgenommen sind, beschrieben sind. Polymere, die als polymere Dispersionsmittel besonders nützlich sind, umfassen AB-, BAB- oder ABC-Blockcopolymere oder $A_x(BA)_yB_z$-Pfropfcopolymere, wobei x von 0 bis etwa 10.000, y von etwa 2 bis etwa 10.000 und z von 0 bis etwa 10.000 betragen. Bei AB- oder BAB-Blockcopolymeren ist das A-Segment ein hydrophobes Homopolymer oder Copolymer, das dazu dient, sich mit dem Pigment zu verbinden, und der B-Block ist ein hydrophiles Homopolymer oder Copolymer oder ein Salz derselben, das dazu dient, das Pigment in dem wäßrigen Bindemittel zu dispergieren. ABC-Dreiblöcke sind ebenfalls als Pigmentdispersionsmittel brauchbar. Bei dem ABC-Dreiblock ist der A-Block ein mit Wasser kompatibles Polymer, ist der B-Block ein Polymer, das in der Lage ist, sich an das Pigment zu binden, und ist der C-Block mit dem organischen Lösungsmittel kompatibel. Der A- und der C-Block sind Endblöcke. ABC-Dreiblöcke und ihre Synthese sind in der europäischen Patentanmeldung 0 556 649 Al, die am 28. August 1993 veröffentlicht wurde, offenbart. Bei $A_x(BA)_yB_z$-Pfropfcopolymeren sind die A-Segmente hydrophobe Homopolymere oder Copolymere, die dazu dienen, das Pigment in dem wäßrigen Bindemittel zu binden. Eine Synthese von propfenstrukturierten Copolymeren ist in der U.S.-Patentschrift 5,006,582 offenbart. Obwohl beliebige Copolymere als Dispersionsmittel verwendet werden können, sind sie bezüglich eines Stabilisierens von Pigmentdispersionen nicht so effektiv wie die Blockpolymere.

[0052] Die Menge an Polymer und die Auswahl des Gegenions hängt von der gewünschten Struktur, dem Molekulargewicht und anderen Eigenschaften des Polymers sowie von den anderen Komponenten der Tintenzusammensetzung ab. Brauchbare Polymere weisen einen Zahlenmittelwert des Molekulargewichts von unter 20.000, vorzugsweise unter 10.000 und üblicherweise im Bereich von 1.000 bis 6.000 auf. Bevorzugte Blockpolymere weisen einen Zahlenmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 500 bis 3.000 für jeden Block auf.

[0053] Im allgemeinen liegt das Polymer in farbstoffbasierten Tinten in einer Menge im Bereich von etwa 0,05 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gewicht der gesamten Tintenzusammensetzung, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent vor. Falls das (entweder anionische oder kationische) Polymer als Dispersionsmittel für das Pigment verwendet wird, kann es in einer Menge im Bereich von 0,1 bis etwa 30, vorzugsweise 0,1 bis etwa 12 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung, vorliegen. Falls die Menge an Polymer zu hoch wird, wird die Tintenfarbdichte inakzeptabel, und es wird schwierig, eine gewünschte Tintenviskosität aufrechtzuerhalten. Falls zu wenig Polymer vorhanden ist, wird die Dispersionsstabilität vier Pigmentpartikel nachteilig beeinflußt.

[0054] Vorzugsweise, wenn das Farbmittel der Wahl ein Pigment ist, beträgt das Verhältnis von Pigment zu Dispersionsmittel (auf das Gewicht bezogen) für das carbonsäuregruppenhaltige polymere Dispersionsmittel,

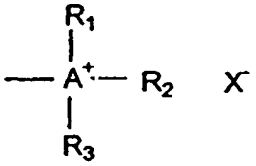
das sulfonsäure- oder phosphonsäuregruppenhaltige Dispersionsmittel und das kationische polymere Dispersionsmittel: vorzugsweise von etwa 0,7 bis etwa 3,2, von etwa 0,7 bis etwa 2,0, von etwa 0,7 bis etwa 2,0; stärker bevorzugt von etwa 1,5 bis etwa 2,8, von etwa 1,0 bis etwa 1,8, von etwa 1,0 bis etwa 1,8; und am stärksten bevorzugt von etwa 1,8 bis etwa 2,4, von etwa 1,2 bis etwa 1,5 bzw. von etwa 1,2 bis etwa 1,5.

Anionisches Polymer

[0055] Manche Beispiele von hydrophoben Monomeren, die bei polymeren Dispersionsmitteln verwendet werden, sind Methylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat und die entsprechenden Acrylate. Manche Beispiele von hydrophilen Monomeren, die neutralisierte: Carbonsäure enthalten, die und beim Herstellen von Dispersionsmitteln für die erste Tinte nützlich ist, sind Methacrylsäure und Acrylsäure. Manche Beispiele von hydrophilen Monomeren, die Sulfonat- oder Phosphonatgruppen enthielten, die beim Herstellen der Dispersionsmittel für die zweite Tinte nützlich sind, sind 2-Aminomethylpropansulfonsäure (AMPS), Styrensulfonsäure, Styrensulfonat, Sulfopropylacrylat, Sulfopropyl[meth]acrylat und Vinylphosphonsäure.
[0056] Die carbonsäuregruppenhaltigen polymeren Dispersionsmittel in der ersten Tinte können neutralisiert sein, wie dies in der U.S.-Patentschrift 5,085,698 offenbart ist. Vorzugsweise wird das polymere Dispersionsmittel in der ersten Tinte mit Dimethylethanolamin, Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid neutralisiert.
[0057] Die Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppen in dem Dispersionsmittel in der zweiten Tinte können mit organischen Basen wie beispielsweise Mono-, Di- und Trimethylamin, Morpholin; n-Methylmorpholin, Aminomethylpropanol; Alkoholaminen wie beispielsweise Dimethylethanolamin (DMEA), Methyldiethanolamin, Mono-, Di- und Trimethanolamin; Pyridin; Ammoniumhydroxid; Tetraalkylammoniumsalzen wie beispielsweise Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid; und den Oxiden von Alkalimetallen, beispielsweise Lithium, Natrium, Kalium, Cäsium, Rubidium und dergleichen, neutralisiert werden. Bevorzugte Neutralisierungsmittel umfassen Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Aminomethylpropanol, Kaliumhydroxid und Natriumhydroxid.

Kationisches Polymer

[0058] Kationische Polymere, die für eine Verwendung bei dieser Erfindung besonders geeignet sind, weisen eine Hauptkette auf, die aus ethylenisch ungesättigten Einheiten hergestellt ist und die zumindest einen, und vorzugsweise mehr als drei, angehängte ionische Anteile aufweist, die von einer kationischen Einheit an dem Monomer abgeleitet sind und die allgemeine Formel



aufweisen,
wobei A gleich N, P und S ist; R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander H, Alkyl oder Alkylether von 1–20 Kohlenstoffatomen oder Aryl oder Alkylaryl mit 1–9 Kohlenstoffatomen sind, unter der Voraussetzung, daß R_3 nicht vorliegt, wenn A gleich S ist; und wobei X ein Anion ist, aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Halogeniden, korrespondierenden Basen organischer Säuren und korrespondierenden Basen anorganischer Säuren besteht. Die Anzahl von angehängten ionischen Anteilen sollte ausreichend sein, um die Salzform des kationischen Polymers in dem wäßrigen Trägermedium löslich zu machen. Sie variiert in Abhängigkeit von dem Molekulargewicht des Polymers. Das kationische Polymer kann ferner nichtionische ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten. Die kationischen Polymere sind in der U.S.-Patentschrift 5,555,008 näher beschrieben.
[0059] Bevorzugte kationische Polymere sind die Phosphat- und Tetraalkylammoniumsalze von Homopolymeren oder Copolymeren von Dialkylaminoethylmethacrylat, wobei Alkyl Methyl bis Butyl ist. Ein besonders nützliches kationisches Polymer ist ein AB-Blockpolymer, wobei ein A-Block aus Homopolymeren oder Copolymeren von Methylmethacrylat (MMA) und Butylmethacrylat (BMA) hergestellt ist und ein B-Block aus Homopolymeren oder Copolymeren von Dimethylaminoethylmethacrylat (DMAEMA) oder Diethylaminoethylmethacrylat hergestellt ist. Blockpolymere von MMA//MMA/DMAEMA (10//5/7,5) und BMA//DMAEMA (10//10) sind besonders bevorzugt, wobei ein doppelter Schrägstrich eine Trennung zwischen Blöcken angibt, ein einzelner Schrägstrich ein statistisches Copolymer angibt und die numerischen Werte den Polymerisationsgrad jedes Monomers angeben.

SÄUREZUSATZ

[0060] Wenn die Verwendung eines pH-Wert-sensiblen Zerfließeindämmungsmechanismus erwünscht ist, kann in den Tinten eine Säure in einer ausreichenden Konzentration verwendet werden, um zu ermöglichen, daß der pH-sensible Zerfließeindämmungsmechanismus effektiv ist.

[0061] Der Säurezusatz liegt in der Tinte vor, die das Dispersionsmittel enthält, das die Sulfonat- oder Phosphonatgruppen aufweist (d. h. zweite Tinte). Der Säurezusatz ist optional ferner in der vierten Tinte, die das anionische Farbmittel enthält, vorhanden.

[0062] Der Carbonsäurezusatz ist in der zweiten Tinte in einer Menge vorhanden, die ausreichend ist, um die Ausfällung des Farbmittels in der ersten Tinte zu liefern. Der Säurezusatz liegt in der Menge von etwa 0,2 bis etwa 30%, vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenkomponenten, vor.

[0063] Der Säurezusatz liegt in der vierten Tinte optional in einer Menge von 0 bis etwa 20%, vorzugsweise von etwa 0,2 bis etwa 8% und am stärksten bevorzugt von etwa 0,5 bis etwa 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenkomponenten, vor. Wenn der Carbonsäurezusatz in der vierten Tinte vorliegt, liegt er in einer Menge vor, die ausreichend ist, um eine Tinte zu liefern, die einen pH-Wert im Bereich von etwa 2,7 bis etwa 7, stärker bevorzugt von etwa 2,7 bis etwa 4 und am stärksten bevorzugt von etwa 2,9 bis etwa 3,5 aufweist.

[0064] Die organischen Säuren, die geeigneterweise bei den vorliegenden Tintenstrahltintenzusammensetzungen eingesetzt werden, umfassen beliebige von oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren organischen Säuren, von derartigen Verbindungen, beispielsweise, aber nicht ausschließlich, mono-, diund polyfunktionalen organischen Säuren. Im allgemeinen wird damit gerechnet, daß eine beliebige lösliche organische Säure, die ein pKa aufweist, der gleich demjenigen des in Frage stehenden pH-sensiblen Farbmittels ist oder geringer ist als derselbe, geeignetermaßen verwendet werden kann. Vorzugsweise weist die Säure ein pKa von bis zu etwa 3,5 und stärker bevorzugt bis zu etwa 2,5 auf. Vorzugsweise wird eine der folgenden Klassen von organischen Säuren verwendet: Polyacryl-, Essig-, Glykol-, Malon-, Apfel-, Malein-, Ascorbin-, Bernstein-, Glutar-, Fumar-, Zitronen-, Wein-, Milch-, Bromessig-, Chloressig-, Chlorpropion-, Phthal-, Sulfon- und Orthophosphorsäure und Derivaten derselben. Die Komponente der organischen Säure kann ferner Gemische aus entsprechenden organischen Säuren umfassen. Die jeweilige verwendete Säure hängt von den jeweiligen Tintenformulierungen ab. Glykol-, Bernstein- und Zitronensäure sind allgemein bevorzugt, obwohl bei der Praxis der Erfindung beliebige der anderen organischen Säuren ebenfalls auf geeignete Weise verwendet werden können.

FÄLLUNGSMITTEL

[0065] Fällungsmittel liegen in der vierten Tinte vor. Die Bildung eines Niederschlags wird durch die Interaktion zwischen dem Fällungsmittel und der Carboxylgruppe des Dispersionsmittels in der ersten Tinte und der Sulfonyl- und/oder Phosphonylgruppe des Dispersionsmittels in der zweiten Tinte erleichtert. Die Bildung eines Niederschlags verhindert die Migration des Färbemittels von der ersten und/oder der zweiten Tinte in den durch die vierte Tinte erzeugten benachbarten Druckbereich. Bei dem bevorzugten Ausführungsbeispiel besteht das Fällungsmittel aus einem mehrwertigen Metallsalz. Beispielhafte mehrwertige Metallkationen, die sich für eine Verwendung in dem mehrwertigen Metallsalz eignen, umfassen die nachstehend in Tabelle 1 aufgeführten folgenden Kationen:

TABELLE 1

Gruppen von mehrwertigen Metallkationen	Mehrwertige Metallkationen
Übergangsmetalle	Cr^{+3}, Mn^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Co^{+3}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}, Y^{+3}, Cd^{+2}
Metalle der Gruppe IIA	Mg^{+2}, Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2}
Metalle der Gruppe IIIA	Al^{+3}, Ga^{+3}, In^{+3}
Lanthanoidenmetalle	La^{+3}, Pr^{+3}, Nd^{+3}, Sm^{+3}, Eu^{+3}, Gd^{+2}, Tb^{+3}, Dy^{+2}, Ho^{+3}, Er^{+3}, Tm^{+3}, YB^{+3}, Lu^{+3}

[0066] Bevorzugte Metallkationen, die sich zur Verwendung bei dem mehrwertigen Metallsalz: eignen, umfassen Zn^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Cu^{+2} Co^{+2} Ni^{+2} Fe^{+2}, Nd^{+3} Y^{+3} und Al^{+3}, sind aber nicht auf diese beschränkt. Beispielhafte Anionen, die mit diesen Kationen gekoppelt werden können, umfassen NO_3^-, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CH_3COO^- und

SO_4^{-2} , sind aber nicht auf diese beschränkt.

[0067] Vorzugsweise umfaßt die vierte Tintenzusammensetzung von etwa 1 bis etwa 15 Gewichtsprozent mehrwertiges Metallsalz, und am stärksten bevorzugt von etwa 0,5 bis etwa 5 Gewichtsprozent.

WEITERE ZUSATZSTOFFE

[0068] In Übereinstimmung mit den Anforderungen für diese Erfindung können verschiedene Arten von Zusatzstoffen in der Tinte verwendet werden, um die Eigenschaften der Tintenzusammensetzung für spezifische Anwendungen zu optimieren. Beispielsweise können, wie Fachleuten hinreichend bekannt ist, ein oder mehrere Biozide, Fungizide und/oder Schleimverhütungsmittel (mikrobielle Substanzen) in der Tintenzusammensetzung verwendet werden, wie in der Technik übliche Praxis ist. Beispiele von geeignetermaßen eingesetzten mikrobiellen Substanzen umfassen NUOSEPT (Nudex, Inc.), UCARCIDE (Union Carbide), VANCIDE (RT Vanderbilt Co.) und PROXEL (ICI America), sind aber nicht auf diese beschränkt. Es können auch anionische, nicht-ionische oder amphotere Tenside verwendet werden. Eine ausführliche Liste nichtpolymerer Tenside sowie mancher polymerer Tenside findet sich auf Seiten 110–129 bei 1990 McCutcheon's Functional Materials, North American Edition, Manufacturing Confection Publishing Co., Glen Rock, N. J. Die Auswahl eines spezifischen Tensides hängt stark von der jeweiligen Tintenzusammensetzung und dem Typ von Mediensubstrat, auf das gedruckt werden soll, ab. Hilfslösungsmittel können enthalten sein, um ein Eindringen von Tinte in das Drucksubstrat und/oder die Leistungsfähigkeit der Tintenstrahldruckkassette (des Tintenstrahldruckkassettenstifts) zu verbessern. Derartige Hilfslösungsmittel sind in der Technikhinreichend bekannt. Repräsentative Hilfslösungsmittel, die verwendet werden können, sind in der U.S.-Patentschrift 5,272,201 beispielhaft veranschaulicht. Andere bekannte Zusatzstoffe, wie beispielsweise Mittel zur Veränderung der Viskosität und andere acrylische oder nicht-acrylische Polymere können hinzugefügt werden, um verschiedene Eigenschaften der Tintenzusammensetzung nach Wunsch zu verbessern.

DRUCKSYSTEM

[0069] Unter Bezugnahme auf **Fig.** 1 bis 3 ist in **Fig.** 1 ein Drucker **10** gezeigt, der ein Papierzufuhrfach **12** zum Speichern eines Vorrats an Papier oder eines anderen Druckmediums **14**, auf das gedruckt werden soll, ein Papiersammelfach **16** zum Sammeln des Druckerpapiers sowie eine Mehrzahl von Druckkassetten **18** aufweist. Bei dem in **Fig.** 1 gezeigten Drucker sind vier derartige Kassetten bereitgestellt: Schwarz, Magenta, Gelb und Cyan, die allgemein als KMYC bezeichnet werden, obwohl aus dem gewählten Sichtwinkel lediglich drei sichtbar sind. Zusammen liefern diese vier Farben eine breite Palette an Farben, Farbnuancen und Farbtönen. Fachleute werden jedoch ohne weiteres erkennen, daß in bestimmten Situationen Schwarz plus zumindest eine der Farben Magenta, Gelb und Cyan eingesetzt werden können. Ferner können bei bestimmten Druckanwendungen zusätzliche Farbstifte, beispielsweise Weiß, eingesetzt werden.

[0070] In der Darstellung ist die Abdeckung **20** des Druckers **10** angehoben, um die Wartungsstation **22** und die in derselben gespeicherten vier Kassetten **18** freizulegen. Andere Merkmale des Druckers **10**, beispielsweise der Papierzufuhrmechanismus, die Druckerelectronik usw., sind nicht gezeigt, da sie auf dem Gebiet des Tintenstrahldruckens hinreichend bekannt sind; siehe z. B. U.S.-Patentschrift 4,872,026.

[0071] Wenn sie sich nicht in Gebrauch befinden, oder zum Warten, befinden sich die Druckkassetten 18 in der Wartungsstation, wobei das Warten ein Auffüllen des Stiftes, ein Abwischen der Düsenplatte und/oder ein gleichzeitiges Auswerfen aller Düsen in ein Auswurfbecken zum Reinigen derselben umfassen kann.

[0072] Die Druckkassetten kennen auf einer Thermostrahlwirkung beruhen, wobei eine Mehrzahl von Tintenabfeuerungskammern verwendet wird, die jeweils ein Widerstandselement enthalten, das auf eine Versorgung mit Energie hin bewirkt, daß sich eine Tintenblase bildet, die durch eine Düse auf das Druckmedium ausgeworfen wird. Alternativ dazu kann die Druckkassette auf einer piezoelektrischen Strahlwirkung beruhen, wobei eine Mehrzahl von Tintenabfeuerungskammern verwendet wird, die jeweils ein piezoelektrisches Element enthalten, das auf eine Versorgung mit Energie hin eine Tintenmenge durch eine Düse auf das Druckmedium auswirft.

[0073] In der Technik des Tintenstrahldruckens sind sowohl Thermoals auch piezoelektrische Druckkassetten hinreichend bekannt. Bei der Praxis der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise ein Thermotintenstrahldrucker verwendet.

[0074] Bei der Verwendung eines Tintenstrahldruckers kann die Auflage die Umgebungstemperatur aufweisen, oder die Auflage kann erwärmt sein. Eine erwärmte Auflage in Verbindung mit einem Thermotintenstrahldrucker wurde in der am 1. Mai 1992 eingereichten Anmeldung Seriennr. 07/876,942 und in der U.S.-Patentschrift 5,479,199 mit dem Titel „Print Area Radiant Heater For Ink-Jet Printer", die beide an denselben Anmelder der vorliegenden Erfindung übertragen wurden, offenbart und beansprucht. Erwärmte Auflagen werden verwendet, um die auf dem Druckmedium, das Papier, ein Transparent oder ein anderes geeignetes Material sein kann, schneller trocknen zu lassen.

[0075] **Fig.** 2 zeigt einen Abschnitt des in **Fig.** 1 gezeigten Tintenstrahldruckers **10**, der mit einer erwärmten Auflageeinrichtung versehen ist. Im einzelnen wird das Druckmedium an der Druckkassette **18**, die ein Tintenreservoir **19** und einen Druckkopf **24** aufweist, die in wirksamer Verbindung mit dem Druckmedium **14** stehen, vorbeibewegt. Der Druckkopf **24** richtet eine Druckzone **26** ein. Wie üblich ist, wird das Druckmedium **14** in der durch Pfeil A bezeichneten Richtung entlang einem Papierweg in dem Drucker **10** bewegt, und der Stift **18** wird orthogoral dazu bewegt. Das Druckmedium **14** wird durch eine Antriebsrolle **28** auf eine Abschirmung **30** bewegt. Eine Antriebsplatte **32**, die nach der Antriebsrolle **28** und vor dem Stift **18** positioniert ist, trägt dazu bei, das Druckmedium **14** flach auf der Abschirmung **30** zu halten. Die Abschirmung **30**, die wie eine Auflage fungiert, ist perforiert, um das Trocknen des Druckmediums zu ermöglichen, wie nachstehend ausführlicher beschrieben wird. Das Druckmedium **14** tritt mittels einer Austrittsrolle **34** und einer Mehrzahl von Sternrädern **36** aus der Druckzone **26** aus, um in der Papiersammeleinrichtung, beispielsweise in dem Fach **16**, gesammelt zu werden.

[0076] Die Konfiguration der Kassetten ist bei der Praxis der vorliegenden Erfindung nicht wichtig und kann zwei, drei, vier oder mehr separate Kassetten umfassen (wie in **Fig.** 1 gezeigt ist, wo jede Tintenfarbe in einer unabhängig austauschbaren Kassette vorliegt), oder sie kann eine Druckkassette mit zwei, drei, vier oder mehr Tintenreservoiren, wobei jedes Reservoir eine unterschiedliche Tinte enthält, umfassen. Gemäß der Verwendung in diesem Dokument soll der Begriff „Kassette" Situationen abdecken, die folgendes beinhalten: eine Kassette, die ein oder mehrere Tintenreservoire aufweist, wobei die mehreren Reservoire separat austauschbar, oder einstückig und somit als eine Einheit austauschbar sein können; eine Kassette, die einen Druckkopf und ein Reservoir (oder mehrere Reservoire) aufweist, wobei der Druckkopf in das Reservoir (oder die mehreren Reservoire) integriert ist, und eine Kassette, die einen Druckkopf und ein separat austauschbares Reservoir (oder mehrere Reservoire) aufweist. In dem Fall, in dem das eine oder die mehreren Tintenreservoire separat von dem Druckkopf (nicht mit dem Druckkopf integriert) austauschbar sind, kann bzw. können das eine oder die mehreren Reservoire individuell austauschbar sein oder von einem außeraxialen Tintenvorrat durch eine Rohrleitung mit Tinte versorgt werden.

[0077] Der Satz von Tintenstrahlkassetten der vorliegenden Erfindung umfaßt Tinten gemäß der vorliegenden Erfindung, wie oben beschrieben wurde. Somit liegt für jede der ersten bis vierten Tinte eine entsprechende Tintenstrahlkassette vor, die eine der ersten bis vierten Tinte enthält.

[0078] Eine kürzliche Modifikation bei Thermotintenstrahldruckern beinhaltet die Verwendung einer Heizeinrichtung, die allgemein bei **38** gezeigt ist und die in der Nähe der Druckzone **18** positioniert ist. In **Fig.** 2 ist die Heizeinrichtung **38** so gezeigt, daß sie eine Druckerheizvorrichtung **40** und einen Reflektor **42** aufweist, der dazu dient, die Wärme auf der Unterseite des Druckmediums **14** durch den Schirm **30** zu konzentrieren. Fachleute werden jedoch ohne weiteres erkennen, daß die Heizeinrichtung **38** jegliche der üblichen Heizquellen, wie beispielsweise Heizelemente, Gebläse und dergleichen, umfassen dann, und daß die Praxis der vorliegenden Erfindung nicht in bezug auf die Heizquelle eingeschränkt ist. Die vorliegende Erfindung ist auch nicht auf die Plazierung der Heizquelle **38** beschränkt, die vor der Druckzone **26**, hinter der Druckzone oder in der Druckzone liegen kann oder die unter dem Druckmedium **14**, wie gezeigt ist, oder über demselben angeordnet sein kann.

[0079] **Fig.** 3 zeigt im Querschnitt einen Abschnitt des Druckkopfs **24**, der ein Substrat **44**, eine Barrierenschicht **46** und eine Öffnungs- bzw. Düsenplatte **48** mit einer Öffnung bzw. Düse **50** in derselben aufweist. Die Düse **50** ist über einem Thermoelement **52**, üblicherweise einem Widerstandselement bzw. einem Heizwiderstand, positioniert. In der Praxis weist die Öffnungsplatte **48** eine Mehrzahl von Düsen **50** in derselben auf, von denen jede wirksam einem Widerstand **52** zugeordnet ist, wie hinreichend bekannt ist. Die vorliegende Erfindung ist nicht auf die bestimmte verwendete Öffnungsplatte **48** beschränkt, die separat oder in die Barrierenschicht **46** integriert sein kann. In der Tat kann bei der Praxis der vorliegenden Erfindung eine beliebige Öffnungsplatte verwendet werden, die über dem Thermoelement **52** liegt.

[0080] Im Betrieb füllt Tinte einen Tintenzufuhrkanal **54**, wie durch Pfeil B gezeigt ist; jeder Widerstand wird durch einen derartigen Kanal versorgt, der durch das Substrat **44**, die Barrierenschicht **46** und die Öffnungsplatte **48** definiert ist. Jeder Widerstand **52** ist durch eine elektrisch leitfä hige Spur (nicht gezeigt) mit einer (nicht gezeigten) Stromquelle verbunden, die unter der Steuerung eines (nicht gezeigten) Mikroprozessors Strompulse an ausgewählte Widerstände **52** sendet, was bewirkt, daß ein Tintentröpfchen durch die Düse **50** und, in einem gewünschten Muster aus alphanumerischen Schriftzeichen, Graphiken, Flächenausfüllungen und anderen Druckmustern, auf das Druckmedium **14** ausgeworfen wird. Die Einzelheiten derartiger Thermotintenstrahldrucker sind beispielsweise in dem Hewlett-Packard Journal, Bd. 45, Nr. 1 (Feb. 1994), beschrieben.

[0081] Wie weiter in **Fig.** 3 gezeigt ist, strömt die Tinte durch einen Tintenauffüllschlitz **56** nach oben in den Tintenzufuhrkanal **54** und von dort in die Abfeuerungskammer **58**. Eine Passivierungsschicht **6C** liegt über dem Substrat **44** und dem Widerstand **52**. Diese Passivierungsschicht **60** weist üblicherweise ein Siliziumnitrid/Siliziumkarbid-Material auf, wie hinreichend bekannt ist. Ferner liegen mehrere andere Schichten in der Dünnfilmkonstruktion eines Thermotintenstrahldruckkopfs vor; diese sind der Deutlichkeit halber in der Zeichnung

weggelassen.

[0082] Bei einem Ausführungsbeispiel und gemäß der vorliegenden Erfindung sind die erste, die zweite und die dritte Tinte pigmentbasiert und stellen die Farben Schwarz, Magenta und Gelb dar. Die vierte Tinte ist farbstoffbasiert und liefert die cyanfarbene Tinte.

BEISPIELE

TINTEN

[0083] Um die Effektivität der vorliegenden Erfindung zu demonstrieren, wurden zwei Tintensätze ausgewertet, wobei jeder Satz eine schwarze, eine magentafarbene, eine gelbe und eine cyanfarbene Tinte aufwies. Der erste Satz, die Kontrolle, wies handelsübliche Tinten auf, die Druckkassetten von Hewlett-Packard, Teilenummern 51645A (Schwarz) und 51641A (Dreikammer-Farbe) zugeordnet sind. Der zweite Satz wies einen Tintensatz auf, der gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt worden war, wobei jede Tinte ein wäßriges Bindemittel und die nachfolgend aufgeführten Zusatzstoffe aufwies:

schwarze Tinte:

Kohlenschwarz-Pigment, das mit einem neutralisierten carboxylierten Dispersionsmittel mit einem pH-Wert von etwa 8 dispergiert wurde;

magentafarbene Tinte:

Pigment Red 122 (PR122), das von Sun Chemical erhältlich ist; das Pigment wurde mit einem neutralisierten sulfonierten Dispersionsmittel AMPS/MA//g-BzMA/ET 25/45//g-18/12 (// trennt die Hauptkette von der angehängten Gruppe) dispergiert; Glycolsäure, und ein Tinten-pH-Wert von etwa 3; und Farbstoff Acid Red 52; gelbe Tinte: Yellow Pigment 17 (PY17), das von Sun Chemical erhältlich ist; das Pigment wurde mit einem kationischen Dispersionsmittel BzMA//DMAEMA/ETEGMA 10//20/3 dispergiert und mit HP_3O_4 neutralisiert, mit einem Tinten-pH-Wert von etwa 3; cyanfarbene Tinte: Farbstoffe Direct Blue 199 (anionischer Farbstoff) und Acid Blue 9, die TMA (Tetramethylammonium), $Mg(NO_3)_2$ zugeordnet sind, und Glycolsäure, mit einem pH-Wert von etwa 3.

[0084] Das wäßrige Bindemittel wies Wasser und wasserlösliche organische Lösungsmittel sowie andere Zusatzstoffe auf, die üblicherweise beim Formulieren von Tintenstrahltinten verwendet werden.

AUSWERTUNG DES ZERFLIESSENS

[0085] Ein Zerfließen von Farbe zu Farbe und Schwarz zu Farbe wurde durch ein Drucken von Blöcken unterschiedlicher Farben, die auf fünf unterschiedlichen Marken von einfachem Papier zueinander benachbart waren, ausgewertet, indem ein DeskJet-Drucker von Hewlett-Packard und Druckkassetten, die ähnliche Tropfenvolumen aufwiesen, verwendet wurden. Die gedruckten Proben wurden danach in bezug auf ein Zerfließen von einem Block, der mit einer Tinte bedruckt war, in den benachbarten Block, der mit einer anderen Tintenfarbe bedruckt war, visuell ausgewertet. Für jede gegebene Tintenfarbe (z. B. Schwarz (K), Cyan (C), Magenta (M), Gelb (Y), Rot (R), Grün (G) und Blau (B)) wurde eine Gesamtpunktzahl erhalten, indem die einzelnen Punktzahlen für diese Tinte zusammengezählt wurden, und die Daten sind in Tabelle 2 gezeigt. Niedrigere Punktzahlen stehen für ein geringeres Zerfließen und sind somit wünschenswerter. Ferner wurde eine weitere Gesamtpunktzahl für das Verhalten jeder Tinte auf allen Papiertypen erhalten, indem die Gesamtpunktzahl für jede Tinte auf allen fünf Papiersorten zusammengezählt wurde, und die Daten sind in Tabelle 3 gezeigt. Beispielsweise beschreibt die nachstehende Tabelle 2 das Zerfließverhalten für die Tintensätze **1** und **2** auf OJIS-Papier. Die Daten in jeder Spalte stellen das Zerfließen von dem mit einer gegebenen Tinte bedruckten Block in benachbarte, mit den anderen Tinten bedruckte Blöcke dar. Beispielsweise stellt die erste Zahlenspalte das Zerfließen von einem Block von Cyan in benachbarte Blöcke, die mit Schwarz, Magenta, Cyan (nicht zutreffend), Gelb, Rot, Grün bzw. Blau bedruckt waren, dar.

[0086] Desgleichen sind die Ergebnisse eines Zerfließens von Schwarz zu Farbe für die Tintensätze **1** und **2** in den nachstehenden Tabellen **4** und 5 dargestellt.

[0087] Wie aus den Daten in den Tabellen **2** bis **5** ersichtlich ist, wies der Tintensatz **2**, der gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt worden war, eine beträchtlich bessere Verringerung des Zerfließens auf als der Tintensatz **1**.

TABELLE 2

Medium OJIS						
TINTENSATZ 1[1]						
	C zu	M zu	Y zu	R zu	G zu	B zu
K	2	2	3	1	1	1
C	N/Z	1	1	1	1	2
M	2	N/Z	2	2	2	2
Y	2	2	N/Z	2	2	2
R	2	1	2	N/Z	2	2
G	2	2	2	2	N/Z	2
B	1	1	2	1	2	N/Z
GESAMT 62						
TINTENSATZ 2						
	C zu	M zu	Y zu	R zu	G zu	B zu
K	1	2	3	2	1	1
C	N/Z	2	2	2	1	1
M	2	N/Z	1	1	2	2
Y	2	1	N/Z	1	1	2
R	1	2	2	N/Z	1	1
G	1	2	2	2	N/Z	1
B	1	1	1	1	1	N/Z
GESAMT 53						

[1] Bewertung der visuellen Inspektion:

1 = kein Zerfließen; 2 = leichtes Zerfließen; 3 = mittelmäßiges Zerfließen; 4 = starkes Zerfließen.

TABELLE 3

PAPIER[2]	TINTENSATZ 1	TINTENSATZ 2
H.Mill	71	60
CDCY	69	57
UCJT	55	53
OJIS	62	53
GBND	67	56
GESAMT	324	279

[2] Papiere
H.Mill: Hammermill; CDCY: Champion Data Copy; UCJT: Union Camp Jamestown; OJIS: Cji Sunace PPC; GBND: Gilbert Bond

TABELLE 4

TINTENSATZ 1					
	H.Mill	CDCY	UCJT	OJIS	GBND
	K zu	K zu	K zu	K zu	K zu
C	2	2	3	2	1
M	2	2	3	2	1
Y	3	3	3	3	2
R	2	2	2	2	1
G	2	1	2	1	1
B	1	1	1	1	2
GESAMT	12	11	14	11	8
TINTENSATZ 2					
	H.Mill	CDCY	UCJT	OJIS	GBND
	K zu	K zu	K zu	K zu	K zu
C	1	1	1	1	1
M	2	3	1	2	1
Y	3	3	3	3	2
R	1	1	4	2	1
G	1	1	1	1	1
B	1	1	1	1	1
GESAMT	9	10	11	10	7

TABELLE 5

PAPIER	TINTENSATZ 1	TINTENSATZ 2
H.Mill	12	9
CDCY	11	10
UCJT	14	11
OJIS	11	10
GBND	8	7
GESAMT	56	47

AUSWERTUNG DES LICHTVERBLASSENS

[0088] Das Lichtverblassen wurde gemessen, indem eine Farbpalette für Tintensätze **1** und **2** in dreifacher Version auf zwei Papiere gedruckt wurde. Die Farbpalette wies zu 100 flächenausgefüllte cyanfarbene, magentafarbene, gelbe, rote, grüne und blaue Quadrate von ungefähr 1 cm^2 unter Verwendung von Tintenstrahlstiften, die ähnliche Tropfenvolumen aufwiesen, auf. Die Farbkoordinaten L*, a* und b* der gedruckten Bilder wurden unter Verwendung eines kommerziellen Kolorimeters und standardmäßiger Farbmeßprozeduren gemessen. Ein Satz von Drucken wurde mit dem Äquivalent von 1 Jahr im Innenraum belichtet, während ein weiterer Satz mit dem Äquivalent von mehreren Wochen Freilichtbelichtung belichtet wurde, wobei im Handel erhältliche Verblassungsmeßgeräte und Bewitterungsapparate, wie sie durch die Anweisungen des Herstellers bestimmt wurden, verwendet wurden. Die Lichtverblassung, durch ΔE dargestellt, für jeden Tintensatz wurde unter Verwendung der nachstehenden Gleichung 1 berechnet, und die Daten sind in der nachstehenden Tabelle 6 gezeigt:

Gleichung 1

[0089]

$$\Delta E = [(L^*_{nachher} - L^*_{vorher}) + (a^*_{nachher} - a^*_{vorher})^2 + (b^*_{nachher} - b^*_{vorher}$$

[0090] Die Tiefstellungen „nachher" und „vorher" beziehen sich auf Messungen, die durchgeführt wurden, nachdem und bevor die Druckproben Lichtverblassungsumgebungen ausgesetzt wurden. Es ist wünschenswert, daß der Lichtverblassungswert minimiert ist.

TABELLE 6

Tintensatz	Papier[1]	Farbpalette	INNENRAUM DELTA E		FREILICHT DELTA E	
			Durchschnitt für alle Farben[2]	schlechteste Einzellichtverblassung[3]	Durchschnitt für alle Farben[2]	schlechteste Einzellichtverblassung[3]
1	Bright Bond stark beschichtet	730 1.120	21,88 20,47	30,53 22,55	n/z 35,41	n/z 47,00
2	Bright Bond stark beschichtet	730 1.060	16,67 16,10	27,64 23,58	n/z 23,81	n/z 29,79

[1] Bright Bond = Azon Bright White Opaque Bond, Teilenummer 130400;
stark beschichtet = HP Heavy Weight Inkjet Paper, Teilenummer 51648E.

[2] Für alle 6 Farben berechnete Lichtverblassung.

[3] Lichtverblassung für die einzelne schlechteste Farbe.

[0091] Wie durch die Daten in Tabelle 6 bewiesen ist, wies der gemäß der vorliegenden Erfindung formulierte Tintensatz eine hervorragende Lichtechtheit auf.
[0092] Es wird erwartet, daß das vorliegende Drucksystem und der vorliegende Satz von Druckkassetten beim Tintenstrahldrukken kommerzielle Verwendung finden werden.
[0093] Somit wurde ein Tintenstrahldrucksystem und ein Satz von Druckkassetten offenbart. Fachleuten wird ohne weiteres einleuchten, daß innerhalb des Schutzbereichs der Erfindung, wie er durch die beigefügten Patentansprüche definiert ist, verschiedene Änderungen und Modifikationen einer offensichtlichen Art und Weise durchgeführt werden können.

Patentansprüche

1. Ein Satz von Tintenstrahlkassetten, der folgende Merkmale aufweist:
eine erste Tintenstrahlkassette, wobei die erste Kassette folgendes Merkmal aufweist:
eine erste, anionische Tinte, die folgende Merkmale aufweist:
ein wäßriges Bindemittel,
zumindest ein erstes Farbmittel und
zumindest ein erstes anionisches Polymer;
eine zweite Tintenstrahlkassette, wobei die zweite Kassette folgendes Merkmal aufweist:
eine zweite, anionische Tinte, die folgende Merkmale aufweist:
ein wäßriges Bindemittel,
zumindest ein zweites Farbmittel,
zumindest ein zweites anionisches Polymer und
einen Säurezusatzstoff, der ein pKa bis zu dem pKa des zumindest einen ersten anionischen Polymers der ersten Tinte aufweist;

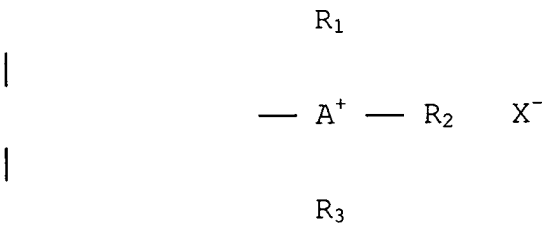
eine dritte Tintenstrahlkassette, wobei die dritte Kassette folgendes Merkmal aufweist:
eine dritte, kationische Tinte, die folgende Merkmale aufweist:
ein wäßriges Bindemittel,
zumindest ein drittes Farbmittel,
zumindest ein kationisches Polymer und
einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 5; und
eine vierte Tintenstrahlkassette, wobei die vierte Kassette folgendes Merkmal aufweist:
eine vierte, anionische Tinte, die folgende Merkmale aufweist:
ein wäßriges Bindemittel,
zumindest einen anionischen Farbstoff, und
ein Fällungsmittel.

2. Der Tintenstrahlkassettensatz gemäß Anspruch 1, bei dem:
das zumindest eine erste anionische Polymer zumindest eine neutralisierte Carbonsäuregruppe aufweist; und
das zumindest eine zweite anionische Polymer zumindest eine Sulfonat- oder Phosphonatgruppe aufweist.

3. Der Tintenstrahlkassettensatz gemäß Anspruch 2, bei dem die anionischen und kationischen Polymere unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus folgenden besteht:
Homopolymer, Copolymer, Blockpolymer, verzweigtes Polymer und Pfropfpolymer.

4. Der Tintenstrahlkassettensatz gemäß Anspruch 3, bei dem zumindest eines des zumindest ersten, zweiten und dritten Farbmittels unabhängig voneinander ausgewählte Pigmente sind; und bei dem zumindest eines des zumindest einen ersten anionischen Polymers, des zumindest einen zweiten anionischen Polymers und des zumindest einen dritten, kationischen Polymers ebenfalls als Pigmentdispergens dient.

5. Der Tintenstrahlkassettensatz gemäß Anspruch 4, bei dem das zumindest eine kationische Polymer zumindest einen angehängten ionischen Anteil der Formel



aufweist,
wobei A aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus N, P und S besteht; R_1, R_2 und R_3 unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus H, Alkyl oder Alkylether von 1–20 Kohlenstoffatomen und Aryl oder Alkylaryl von 1–10 Kohlenstoffatomen besteht, wobei R_3 nicht vorliegt, wenn A gleich S ist; und wobei X aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Halogeniden, korrespondierenden Basen organischer Säuren und korrespondierenden Basen anorganischer Säuren besteht.

6. Der Tintenstrahlkassettensatz gemäß Anspruch 5, bei dem das zumindest eine kationische Polymer ein AB-Blockpolymer ist.

7. Der Tintenstrahlkassettensatz gemäß Anspruch 6, bei dem das zumindest eine kationische AB-Blockpolymer einen A-Block, der aus Homopolymeren oder Copolymeren von Methylmethacrylat und Butylmethacrylat hergestellt ist, und einen B-Block, der aus Homopolymeren oder Copolymeren von Dimethylaminoethylmethacrylat und Dieethylaminoethylmethacrylat hergestellt ist, aufweist.

8. Der Tintenstrahlkassettensatz gemäß Anspruch 4, bei dem das zumindest erste und zweite Polymer aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus AB-, BAB- und ABC-Blockcopolymeren und Ax(BA)yBz-Pfropfcopolymeren, wobei x von 0 bis 10.000, y von 2 bis 10.000 und z von 0 bis 10.000 betragen, besteht.

9. Der Tintenstrahlkassettensatz gemäß Anspruch 2, bei dem der Säurezusatzstoff eine organische Säure ist, die aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polyacryl-, Essig-, Glykol-, Malon-, Apfel-, Malein-, Ascorbin-, Bernstein-, Glutan-, Fumar-, Zitronen-, Wein-, Milch-, Bromessig-, Chloressig-, Chlorpropion-, Phthal-, Sulfon- und Orthophosphorsäure und Derivaten derselben besteht.

10. Der Tintenstrahlkassettensatz gemäß Anspruch 2, bei dem das Fällungsmittel ein mehrwertiges Me-

tallsalz ist, das ein mehrwertiges Metallkation aufweist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Zn^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Cu^{+2} Co^{+2} Ni^{+2} Fe^{+2} La^{+3} Nd^{+3} Y^{+3} und Al^{+3} besteht .

11. Der Tintenstrahlkassettensatz gemäß Anspruch 2, bei dem die vierte, anionische Tinte ferner einen Säurezusatzstoff aufweist.

12. Ein Tintenstrahldrucksystem, das einen Satz von Tintenstrahlkassetten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 aufweist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

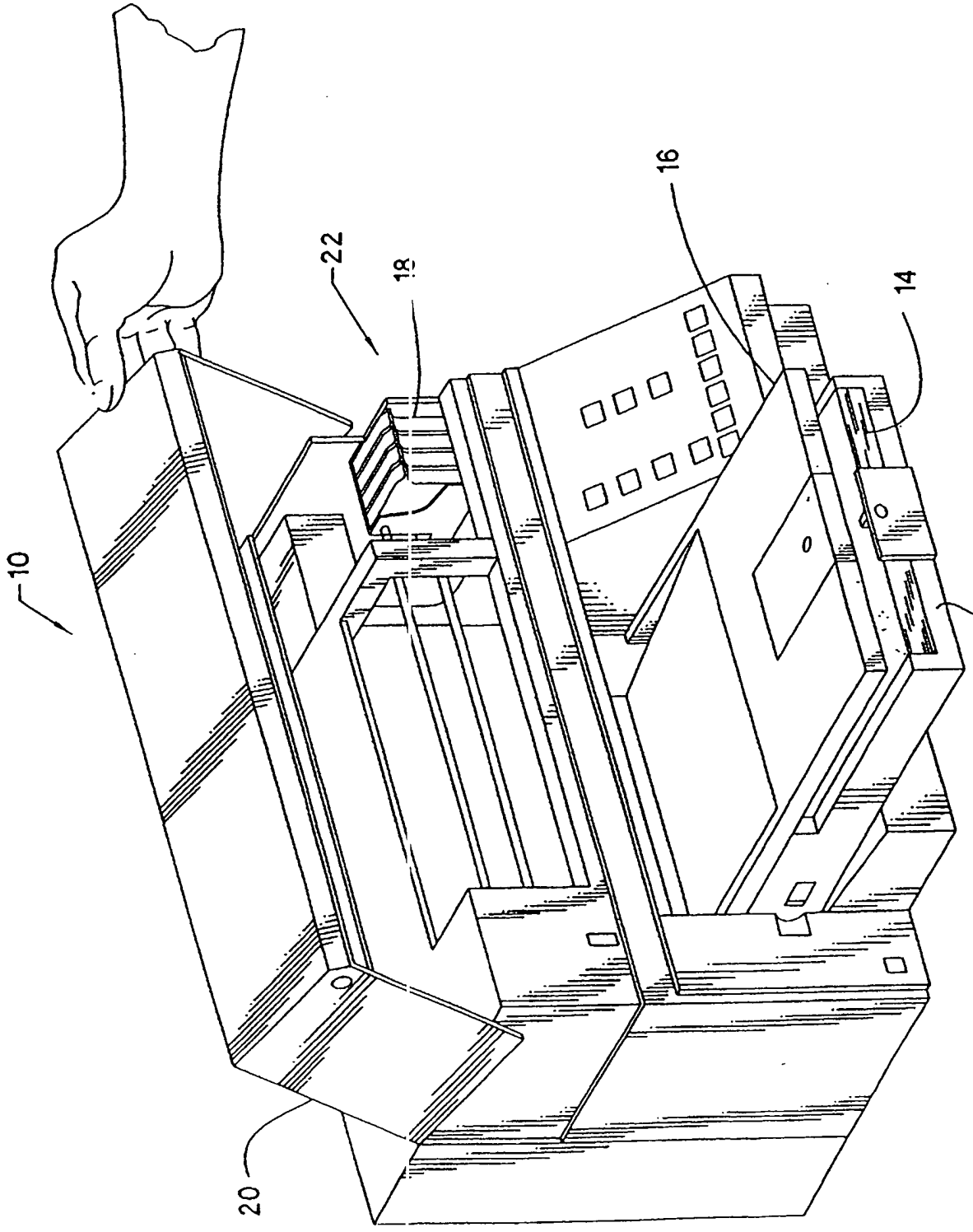


FIG. 1

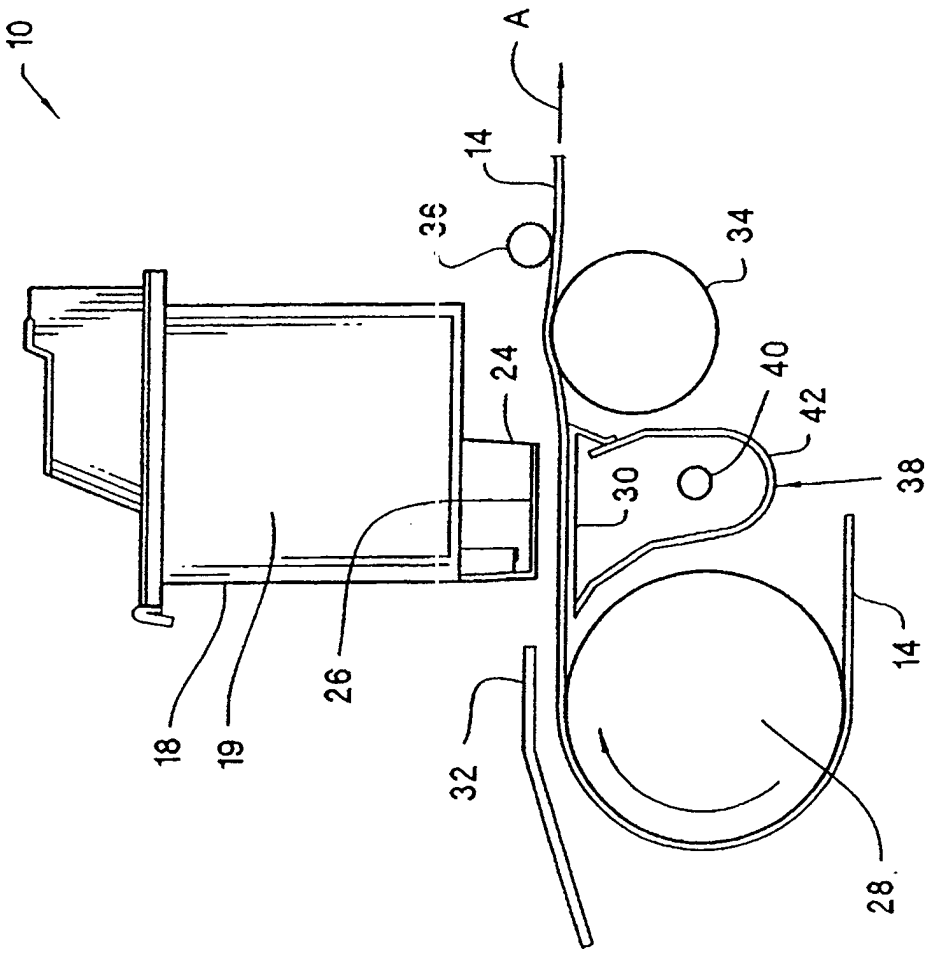


FIG. 2

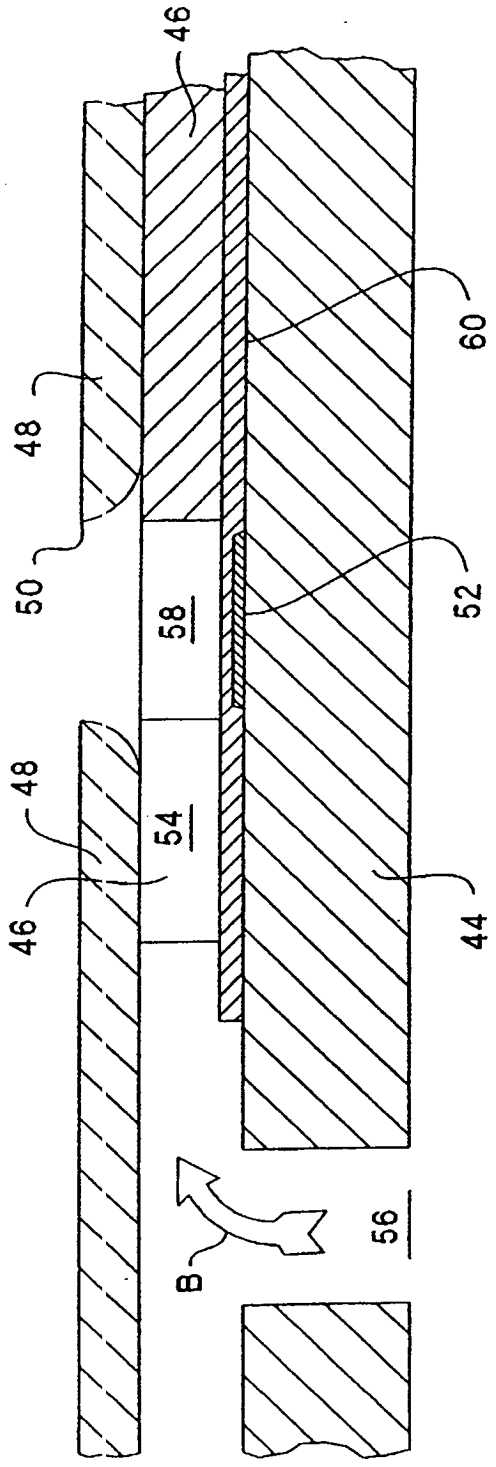


FIG. 3