



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 287 T2 2005.07.14

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 073 559 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 287.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/08868

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 921 444.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/054143

(86) PCT-Anmeldetag: 22.04.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 28.10.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.02.2001

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 23.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 14.07.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: B41M 1/26

B41M 5/00, D21H 17/72, D21H 19/44,

D21H 21/16

(30) Unionspriorität:

82697 P 22.04.1998 US

282536 31.03.1999 US

282538 31.03.1999 US

282754 31.03.1999 US

(74) Vertreter:

Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183  
Wiesbaden

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

NIGAM, Asutosh, Fremont, US

(73) Patentinhaber:

SRI International, Menlo Park, Calif., US

(54) Bezeichnung: Behandlung von Substraten, um die Qualität von darauf gedruckten Bildern zu verbessern, unter Anwendung einer Mischung einer Polysäure mit einer Polybase

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 eingelebt, 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****TECHNISCHES GEBIET**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein Verfahren zur Behandlung von Substraten und behandelte Substrate und spezieller Verfahren zur Behandlung von Substraten, um die Qualität von darauf gedruckten Bildern zu verbessern, und behandelte Substrate. Die Erfindung ist brauchbar bei der Behandlung einer großen Vielzahl von Substratarten einschließlich flexibler und starrer Substrate, poröser und nicht poröser Substrate, cellulosehaltiger und nicht cellulosehaltiger Substrate usw.

**TECHNISCHER HINTERGRUND**

**[0002]** Als die Drucktechnologie voranschritt, wurden die Hersteller vieler verschiedener Typen von Produkten mit den zunehmend rigorosen Forderungen ihrer Kunden bezüglich hoher Qualität der gedruckten Bilder auf jenen Produkten konfrontiert. Solche Produkte sind beispielsweise bedruckte Papiere, bedruckte Polymerbögen, beschichtete oder folienartige bedruckte Metalle usw.

**[0003]** Beispielsweise gibt es eine heftige Forderung bezüglich Papier, das bedruckt werden kann, um Bilder von äußerst hoher Qualität zu bekommen, insbesondere in Bezug auf Glanz, Klarheit, Opakheit, Wasserhaltbarkeit, Wasserbeständigkeit, Ausblutungsbeständigkeit und Scheuerbeständigkeit. Der Kunde verlangt außerdem, daß Papier geeignet ist, mit einer Vielzahl von Drucktechniken verwendet zu werden, einschließlich nicht nur herkömmlicher Drucktechniken, sondern auch „schlagfreier“ Drucktechniken, wie Tintenstrahldrucken (besonders Drucken mit farbigem Tintenstrahl), Laserdrucken, Fotokopieren und dergleichen.

**[0004]** Als Antwort haben Papierhersteller versucht, die Forderungen Ihrer Kunden nach einem solchen hochqualifizierten Papier durch ein Verfahren zu erfüllen, das als „Schlichen“ bezeichnet wird. „Schlichen“, das sowohl „inneres Schlichen“ als auch „äußeres Schlichen“ beinhaltet, beeinträchtigt die Art und Weise, in welcher Farbstoffe und insbesondere Tintendruckfarbe in Wechselwirkung mit den Fasern des Papiers treten. „Inneres Schlichen“ besteht in der Einführung von Schlichtzusammensetzungen in die gesamten faserförmigen Massen bei der Papierstoffstufe in der Papierherstellung (d.h. zu dem feuchten Papierstoff oder spezieller zu dem aufbereiteten Papierherstellungsfaserstoff), bevor der Lagervorrat zu einem Bogen verarbeitet wird, was zur Verteilung der Schlichtzusammensetzung in der gesamten Fasermasse führt, die anschließend verwendet wird, den flachen und faserförmigen Papierbogen herzustellen. „Äußeres Schlichen“ (auch als Oberflächenaufbringung, Kaschieren, Sättigen oder Beschichten be-

zeichnet) schließt die Aufbringung einer Schlichtzusammensetzung auf wenigstens einer Oberfläche eines faserförmigen Papierbogens ein, so daß die Zusammensetzung auf oder in wenigstens einer der beiden Flächen des Faserbogens vorliegt. Verschiedene Materialien wurden als Schlichtmittel verwendet, wie herkömmliche und modifizierte Stärken, Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, Gelatine, Kolophonium, Proteine, wie Kasein, Naturgummis und synthetische Polymere. Obwohl diese Materialien unter bestimmten Bedingungen unterschiedlich wirksam sind, ist der Gebrauch eines jeden mit bestimmten Beschränkungen verbunden. Beispielsweise ist es oftmals erforderlich, große Mengen dieser herkömmlichen Schlichtmittel zu verwenden, um Papier mit den erwünschten Eigenschaften zu bekommen. Jedoch die Opakheit und Helligkeit des Papiersubstrates nehmen direkt proportional zu der Menge des herkömmlichen Schlichtmittels ab, das auf dem Papier aufgebracht wurde. Wenn außerdem die Schlichtmittelmenge und/oder die Kosten des Schlichtmittels wachsen, wachsen auch die Kosten der Papierherstellung, was Papiere hoher Qualität prohibitiv teuer macht. Bestimmte Schlichtmittel verleihen relativ schlechte Ausblutungsbeständigkeit und Wasserbeständigkeit den aufgedruckten Tinten, und somit müssen diese mit unlöslich machenden Mitteln verwendet werden, um die Erzeugung eines bedruckten Papiers mit zufriedenstellender Wasserbeständigkeit zu gewährleisten.

**[0005]** Die Verwendung herkömmlicher Schlichtmittel führt auch zu einer Abnahme der Porosität des fertigen Papiersubstrates. Während das geschlichtete Papiersubstrat die erwünschte Helligkeit und die erwünschte Opakheit haben kann, ist es möglich, daß es nicht zu einem gedruckten Bild mit einer geeigneten optischen Dichte oder Farbintensität führt. Außerdem wird, wenn die Porosität des Papiers zunimmt, das Papier weniger empfindlich für verschiedene Handhabungsverfahren während der Herstellung. Beispielsweise verlangen die Hersteller von Umschlägen, daß das ihnen zugängliche Papier eine relativ niedrige Porosität hat. Wenn die Porosität des Papiers zu groß ist, ist das Papier zu steif zur Handhabung mit automatisierten industriellen Maschinen zum Falten und Sortieren (z. B. Einrichtungen vom „Saugextraktor“-Typ) während der Umschlagproduktion. Im Gegensatz zu Papieren niedrigerer Porosität, verlangen Papiere großer Porosität auch niedrigere Maschinengeschwindigkeiten und erfordert das Raffinieren und Entwässern, daß relativ hohe Energiekosten entstehen.

**[0006]** Beschichtungen wurden außerdem verwendet, um die Qualität gedruckter Bilder auf Papier zu verbessern, jedoch mit begrenztem Erfolg. Betrachtet man andere Substratarten, so wurde auch eine Vielzahl von Beschichtungsmethoden und -zusammensetzungen vorgeschlagen. Wie mit dem Papier,

ist jedoch derzeit keine zufriedenstellende Methode zur Verbesserung der Qualität von gedruckten Bildern auf Polymerfilmen, Metallblechen oder dergleichen unter Verwendung von Tinten auf Wasserbasis bekannt.

**[0007]** Die US-A-4,877,680 beschreibt ein Aufzeichnungsmedium, das ein Substrat und eine nicht poröse, tintenaufnehmende Schicht vorsieht. Die tintenaufnehmende Schicht enthält ein wasserunlösliches Polymer, welches ein kationisches Harz enthält. Das Aufzeichnungsmedium kann verwendet werden, um Tröpfchen von Aufzeichnungsflüssigkeit darauf zu binden.

**[0008]** Die EP-A-0 775 596 beschreibt ein dauerhaftes Bild, das durch Drucken einer pigmentierten wässrigen Tinte auf ein Substrat, welches ein hydrophiles thermoplastisches Polymer mit Vernetzungsgruppen trägt, anschließendes Erhitzen des gedruckten Bildes zur Einkapselung des Pigmentes und Vernetzung des Polymers, gebildet wird.

**[0009]** Die US-A-5,698,478 beschreibt ein Tintenstrahl-Drucktuch, das mit Tinten gefärbt werden kann, die einen reaktiven Farbstoff enthalten, wobei das Tuch 0,1 bis 50 Gew.-% einer kationischen Substanz, 0,01 bis 5 Gew.-% einer alkalischen Substanz und 0,01 bis 20 Gew.-% einer alkalischen Substanz sowie 0,01 bis 20 Gew.-% des Ammoniumsalzes einer polyvalenten Säure enthält, wobei die Mengenverhältnisse der kationischen und alkalischen Substanzen und des Ammoniumsalzes auf dem Trocken gewicht des Tuches basieren.

**[0010]** Die vorliegende Erfindung ist auf den oben erwähnten Bedarf in der Technik gerichtet und liefert ein effizientes, vielseitiges und kostenwirksames Mittel zur Behandlung von Substraten, die dann bedruckt werden können, um gedruckte Bilder mit hoher Qualität und Wasserbeständigkeit zu ergeben. Die Verfahren nach der Erfindung sind für die Verwendung mit einer weiten Vielzahl von Substrattypen abwandelbar und sind verträglich mit Handhabungen bei und nach der Herstellung.

#### BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0011]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung eines Substrates, um die Qualität von darauf gedruckten Bildern zu verbessern, wobei die bildverbessernden Zusammensetzungen, wie sie in dem Verfahren verwendet werden, aus einem bildverbessernden Mittel bestehen, das ein Gemisch einer Polysäure und einer Polybase umfaßt und die bildverbessernde Zusammensetzung gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-% eines filmbildenden Bindemittels enthält und weiterhin die Polysäure zwei oder mehr Carboxyl-, Sulfon- und/oder Phosphonsäuregruppen enthält und die Polybase eine monomere

Polybase ist, die zwei oder mehr primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthält. Substrate können während oder nach der Herstellung behandelt werden. Mit den vorliegenden bildverbessernden Zusammensetzungen behandelte Substrate können bedruckt werden und ergeben dabei gedruckte Bilder hoher Qualität, besonders wenn sie mit einer Druckfarbe gedruckt werden, die einen reaktiven Farbstoff mit ionisierbaren und/oder nukleophilen Gruppen enthält, die mit bildverbessernden Mitteln reagieren können. Die gedruckten Bilder sind ausblutungsbeständig, scheuerbeständig, wasserbeständig (z. B. wasserecht) und/oder durch eine verbesserte Farbsättigung und verbesserten Farbton gekennzeichnet.

**[0012]** Es ist ein Hauptziel der Erfindung, den oben erwähnten Bedarf in der Technik zu befriedigen, indem eine bildverbessernde Zusammensetzung bereitgestellt wird, die wirksam beim Drucken Färbemittel bindet. Ein anderes Ziel der Erfindung ist es, ein behandeltes Substrat zu liefern, das bedruckt werden kann, um ein Bild zu ergeben, das hohe Qualität hat (besonders in Bezug auf optische Dichte und Glanz) und das ausblutungsbeständig, scheuerbeständig und wasserbeständig (d.h. wasserecht) ist.

**[0013]** Noch ein anderes Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Behandlung von Substraten unter Verwendung der bildverbessernden Zusammensetzungen zu bekommen.

**[0014]** Noch eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zum Bedrucken eines Substrates bereitzustellen, um wasserbeständige (d.h. wasserechte) gedruckte Bilder darauf zu erhalten.

**[0015]** Weitere Ziele, Vorteile und neue Merkmale der Erfindung ergeben sich teils aus der folgenden Beschreibung, und teils werden sie für den Fachmann bei Prüfung der folgenden Beschreibung offenbar und können nach dem Verfahren der Erfindung gelernt werden.

#### ART UND WEISE DER DURCHFÜHRUNG DER ERFINDUNG

#### DEFINITIONEN UND NOMENKLATUR:

**[0016]** Es muß festgestellt werden, daß, wie in der Beschreibung und den beigefügten Ansprüchen verwendet, die Singularformen „ein“, „eine“, sowie „der“, „die“, „das“ Pluralformen einschließen, wenn nicht der Kontext klar etwas anderes bestimmt. So bedeutet beispielsweise eine Bezugnahme auf „ein bildverbesserndes Mittel“ einer Zusammensetzung, daß mehr als ein bildverbesserndes Mittel in der Zusammensetzung vorhanden sein kann, Bezugnahme auf „eine Polysäure“ schließt Gemische von Polysäuren ein, wobei Bezugnahme auf „eine Polybase“ Gemische von Polybasen einschließt, usw.

**[0017]** „Druckfarbe auf wäßriger Basis“ bedeutet eine Druckfarbe, die aus einem wäßrigen Trägermedium und einem Färbemittel, wie einem Farbstoff oder einer Pigmentdispersion besteht. Ein wäßriges Trägermedium besteht aus Wasser oder einem Gemisch von Wasser und einem oder mehreren wasserlöslichen organischen Lösungsmitteln. Beispiele wäßriger Druckfarbenzusammensetzungen sind nachfolgend im Detail beschrieben.

**[0018]** „Färbemittel“, wie hier verwendet, bedeutet, daß Farbstoffe, Pigmente, Tinten und ähnliche, für die Verwendung mit den bildverbessernden Zusammensetzungen nach der Erfindung verträgliche Stoffe eingeschlossen sind.

**[0019]** Der Begriff „Färbemittel-reaktive Komponente“, wie er hier verwendet wird, bedeutet eine Komponente (z. B. einen chemischen Rest) eines bildverbessernden Mittels, der mit einem ausgewählten Färbemittel reagieren kann, insbesondere einem Färbemittel mit einer nukleophilen und/oder ionisierbaren Gruppe, um einen Komplex von bildverbesserndem Mittel und Färbemittel zu bilden. Der Komplex von bildverbesserndem Mittel und Färbemittel wird entweder durch eine kovalente, elektrostatische oder ionische Bindung zwischen der Färbemittelreaktiven Komponente des bildverbessernden Mittels und dem Färbemittel gebildet. Wenn ein bildverbesserndes Mittel mit einer Färbemittel-reaktiven Komponente und ein ausgewähltes Färbemittel aus einem Komplex von bildverbesserndem Mittel und Färbemittel im Kontext eines auf einem Substrat gedruckten Bildes genannt sind, ist die Verbindung zwischen dem Färbemittel und der Farb-reaktiven Komponente des bildverbessernden Mittels wirksam, dem gedruckten Bild auf dem Substrat vorteilhafte Qualitäten zu erteilen, besonders im Hinblick auf die Wasserbeständigkeit, verbesserte optische Dichte, die verbesserte Helligkeit usw.

**[0020]** Der Begriff „behandeln“, wie er hier verwendet wird, um sich auf die Aufbringung einer bildverbessernden Zusammensetzung nach der Erfindung auf einem Substrat zu beziehen, soll die Aufbringung einer Beschichtung auf einer Substratoberfläche als auch eine teilweise oder vollständige Sättigung eines Substrats mit der Zusammensetzung bedeuten.

**[0021]** Der Begriff „organisches Lösungsmittel“ wird hier in seinem herkömmlichen Sinn verwendet, um sich auf eine flüssige organische Verbindung, typischerweise ein organisches Monomermaterial in der Form einer Flüssigkeit, vorzugsweise auf eine relativ nicht viskose Flüssigkeit, deren Molekülstruktur Wasserstoffatome, Kohlenstoffatome und gegebenenfalls andere Atome enthält und die in der Lage ist, Feststoffe, Gase oder Flüssigkeiten zu lösen, zu beziehen.

**[0022]** Der Begriff „signifikant“, wie er unter Bezugnahme auf „signifikant verbesserter Glanz“ oder „signifikant verbesserte Wasserfestigkeit“ benutzt wird, bedeutet allgemein einen Unterschied in einem quantifizierbaren, meßbaren oder anderweitig feststellbaren Parameter, z. B. in der optischen Dichte, LAB-Grafiken (Farbkugel), ausgebreitete Pünktchen, Durchbluten, zwischen den beiden zu vergleichenden Gruppen (z. B. unbehandelte gegenüber behandelten Substraten), d.h. statistisch signifikant unter Verwendung statistischer Standardtests. Beispielsweise kann der Grad an visueller Dachtwirkung oder visueller Wasserechtheit eines bedruckten Substrates, festgestellt in einem Druckversuch, unter Verwendung von Standardmethoden quantifiziert werden, und der Grad der Dachtwirkung oder Grad der Wasserechtheit unter verschiedenen Bedingungen kann für beide behandelten und unbehandelten Substrate verglichen werden, um statistisch signifikante Unterschiede zu erkennen.

**[0023]** Der Begriff „Fluidbeständigkeit“ wird hier verwendet, um den Widerstand eines gedruckten Substrates gegen Durchdringung durch ein Fluid zu beschreiben, wobei der Begriff „Wasserbeständigkeit“ sich speziell auf die Widerstandsfähigkeit eines Substrates gegen Penetration von Wasser bezieht.

**[0024]** Der Begriff „wasserecht“ wird hier verwendet, um eine Form von Widerstandsfähigkeit gegen Wasser zu beschreiben, und der Begriff wird normalerweise verwendet, um die Natur der Druckfarbenzusammensetzung nach dem Trocknen auf einem Substrat zu bezeichnen. Im allgemeinen bedeutet „wasserecht“, daß die getrocknete Zusammensetzung im wesentlichen unlöslich in Wasser ist, so daß bei Kontakt mit Wasser die getrocknete Druckfarbe wenigstens etwa 70%, vorzugsweise wenigstens etwa 85% und noch stärker bevorzugt wenigstens etwa 95% der optischen Dichte zurückbehält.

**[0025]** Der Begriff „Ausblutungsbeständigkeit“ bedeutet die Verzögerung der Penetration von Wasser in ein Substrat, wobei diese Verzögerung mit der Schaffung einer hydrophoben Oberfläche geringer Energie an der Grenzfläche zwischen Faser und Wasser verbunden ist, welche den zwischen einem Flüssigkeitstropfen und der Oberfläche gebildeten Kontaktwinkel erhöht und so die Benetzungbarkeit vermindert. Kontaktwinkel erwiesen sich als empfindlich gegenüber der Molekülpackung, der Oberflächenmorphologie und der chemischen Beschaffenheit des Substrates und irgendwelcher zugesetzter Komponenten.

**[0026]** Der Begriff „Scheuerbeständigkeit“ bedeutet normalerweise die Bezugnahme auf eine Eigenschaft der Druckfarbenzusammensetzung nach dem Trocknen auf einem Substrat, spezieller die Fähigkeit eines gedruckten Bildes, mit dem Substrat verbun-

den zu bleiben, auf welchem es aufgedruckt wurde, ungeachtet der Anwendung von Kraft (z. B. durch Scheuern), die auf das gedruckte Bild ausgeübt wird. Im allgemeinen bedeutet „scheuerbeständig“, daß die getrocknete Druckfarbenzusammensetzung im wesentlichen resistent gegen Scheuerkräfte ist, so daß die getrocknete Druckfarbe wenigstens etwa 70%, vorzugsweise wenigstens etwa 85% und stärker bevorzugt wenigstens etwa 95% der optischen Dichte nach dem Scheuern des gedruckten Bildes behält.

**[0027]** Der Begriff „Alkyl“, wie er hier verwendet wird, bedeutet eine verzweigte oder unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Octyl, Decyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Eicosyl, Tetracosyl und dergleichen, wie auch Cycloalkylgruppen, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl usw. Der Begriff „niedermolekulares Alkyl“ soll eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

**[0028]** Der Begriff „Alkylen“, wie er hier verwendet wird, bedeutet eine difunktionelle, verzweigte oder unverzweigte gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen einschließlich, aber ohne Beschränkung hierauf, Methylen, Ethylen, Ethan-1,1-diy, Propan-2,2-diy, Propan-1,3-diy, Butan-1,3-diy usw. „Niedermolekulares Alkylen“ bedeutet eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

**[0029]** Der Begriff „Alkenyl“, wie er hier verwendet wird, bedeutet eine verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen und mit einem Gehalt von wenigstens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, wie Ethenyl, n-Propenyl, Isopropenyl, n-Butenyl, Isobut恒nyl, t-Butenyl, Octenyl, Decenyl, Tetradecenyl, Hexadecenyl, Eicosenyl, Tetracosenyl usw. Bevorzugte Alkenylgruppen enthalten hier 2 bis 12 Kohlenstoffatome und 2 bis 3 Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Der Begriff „niedermolekulares Alkenyl“ soll eine Alkenylgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und eine C=C-Bindung enthalten. Der Begriff „Cycloalkenyl“ bedeutet eine cyclische Alkenylgruppe mit 3 bis 8, vorzugsweise 5 oder 6 Kohlenstoffatomen.

**[0030]** Der Begriff „Alkenylen“ bedeutet eine difunktionelle verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffkette, die 2 bis 24 Kohlenstoffatome und wenigstens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält. „Niedermolekulares Alkenylen“ bedeutet eine Alkenylengruppe mit 2 bis 6, stärker bevorzugt 2 bis 5 Kohlenstoffatomen und einem Gehalt von einer C=C-Bindung.

**[0031]** Der Begriff „Alkoxy“, wie er hier verwendet wird, soll eine Alkylgruppe bedeuten, die über eine

endständige Ethereinfachbindung gebunden ist, d.h., eine „Alkoxy“-Gruppe kann als -OR definiert werden, worin R Alkyl wie oben definiert ist. Eine „niedermolekulare Alkoxy“-Gruppe soll eine Alkoxygruppe sein, die 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält.

**[0032]** Der Begriff „Aryl“, wie er hier verwendet wird, bedeutet eine aromatische Gruppe, die 1 bis 3 aromatische Ringe entweder verschmolzen oder vernetzt enthält und entweder unsubstituiert oder mit einem oder mehreren Substituenten substituiert ist, die typischerweise aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus niedermolekularem Alkyl, Halogen, -NH<sub>2</sub> und -NO<sub>2</sub> besteht. Bevorzugte Arylsubstituenten enthalten einen aromatischen Ring oder zwei verschmolzene oder vernetzte aromatische Ringe.

**[0033]** „Halogen“ bedeutet Fluor, Chlor, Brom oder Jod und betrifft gewöhnlich Halogensubstitution im Austausch für ein Wasserstoffatom in einer organischen Verbindung.

**[0034]** Die Vorsilbe „Poly-“, wie in „Polysäure“ oder „Polybase“, soll bedeuten, daß die so bezeichnete Verbindung zwei oder mehr saure Gruppen oder zwei oder mehr basische Gruppen hat. Somit schließt der Begriff „Polysäure“ eine Disäure mit ein und der Begriff „Polybase“ schließt hier eine Dibase ein.

**[0035]** Der Begriff „Polymer“ wird hier in seinem üblichen Sinn verwendet, um eine Verbindung mit zwei oder mehr Monomereinheiten zu bezeichnen und soll Homopolymere wie auch Copolymeren einschließen. Der Begriff „Monomr“ wird hier verwendet, um Verbindungen zu bezeichnen, die nicht polymer sind.

**[0036]** „Gegebenenfalls“ bedeutet, daß der anschließend beschriebene Vorfall oder Umstand vorkommen kann oder nicht vorkommen kann und daß die Beschreibung Fälle einschließt, in denen dieser Vorfall oder Umstand auftritt, und auch Fälle, in denen er nicht auftritt. Beispielsweise bedeutet die Aussage „gegebenenfalls substituierter aromatischer Ring“, daß der aromatische Ring substituiert sein kann, aber nicht substituiert zu sein braucht und daß die Beschreibung sowohl einen unsubstituierten aromatischen Ring als auch einen aromatischen Ring, der einen oder mehrere Substituenten trägt, einschließt.

## ÜBERBLICK ÜBER DIE ERFINDUNG

**[0037]** Die vorliegende Erfindung beruht auf der Feststellung, daß eine Zusammensetzung, die ein bildverbesserndes Mittel enthält, welches ein Gemisch einer Polysäure und einer Polybase umfaßt, worin die Polysäure zwei oder mehr Carboxyl-, Sulfon- und/oder Phosphonsäuregruppen enthält und die Polybase eine monomere Polybase ist, die zwei oder mehr primäre, sekundäre oder tertiäre Amino-

gruppen enthält, wirksam bei der Behandlung einer weiten Vielzahl von Substraten ist, um die Qualität von darauf gedruckten Bildern signifikant zu verbessern. Substrate, die mit der bildverbessernden Zusammensetzung behandelt wurden, können bedruckt werden, um gedruckte Bilder mit hoher Qualität und mit verbesserter Farbechtheit zu ergeben (die gedruckten Bilder verlaufen nicht, wenn sie Feuchtigkeit ausgesetzt werden), als ein Ergebnis der im wesentlichen nicht reversiblen Bindung wäßriger Färbemittel an das in der bildverbessernden Zusammensetzung vorhandene bildverbessernde Mittel. Substrate, die mit den Zusammensetzungen behandelt und dann bedruckt wurden, liefern somit Bilder, die als „wasserbeständig“ oder „wasserecht“ infolge der Eigenschaften des gedruckten Bildes, das Wasser ausgesetzt wurde, gekennzeichnet werden können. Die gedruckten Bilder sind auch ausblutungsbeständig sowie scheuerbeständig.

**[0038]** Die behandelten Substrate nach der Erfindung können beim herkömmlichen Drucken oder mit Digitaldrucken (besonders beim Tintenstrahldruck einschließlich Auftröpfen nach Bedarf und kontinuierlichen Drucken) verwendet werden, um äußerst brillante, gedruckte Bilder zu bekommen, die in der Farbqualität signifikant verbessert sind (beispielsweise bezüglich der Farbsättigung und des Farbtons) im Vergleich mit unbehandelten Substraten oder herkömmlich behandelten Substraten. Das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung liefert somit eine Reihe von Vorteilen gegenüber herkömmlichen Methoden unter Verwendung von Textilbehandlungszusammensetzungen, Papierbeschichtungs- und Schlichtzusammensetzungen usw.

**[0039]** Nach einem Aspekt der vorliegenden Erfindung bekommt man ein Verfahren zur Behandlung eines festen Substrates unter Aufbringung eines bildverbessernden Mittels, das in einer bildverbessernden Zusammensetzung vorliegt, auf der Oberfläche des Substrates, wobei das bildverbessernde Mittel ein Gemisch einer Polysäure und einer Polybase umfaßt und die bildverbessernde Zusammensetzung gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-% eines filmbildenden Bindemittels enthält und außerdem die Polysäure zwei oder mehr Carboxyl-, Sulfon- und/oder Phosphonsäuregruppen enthält, und die Polybase eine monomere Polybase ist, die zwei oder mehr primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthält.

**[0040]** Nach einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung bekommt man ein Verfahren, das weiterhin das Drucken einer Farbstoffzusammensetzung auf dem behandelten Substrat umfaßt, wobei die Farbstoffzusammensetzung einen reaktiven Farbstoff enthält, der ionisierbare und/oder nukleophile Gruppen hat, die mit dem bildverbessernden Mittel reagieren können, um ein wasserbeständiges Bild auf einem Substrat zu bekommen.

**[0041]** Die Verfahren zur Behandlung unter Verwendung der bildverbessernden Zusammensetzungen, die hier beschrieben sind, und andere Merkmale der Erfindung sind in größerem Detail nachfolgend beschrieben.

#### BILDVERBESSERNDE ZUSAMMENSETZUNGEN:

**[0042]** Die bildverbessernden Zusammensetzungen, die bei der Erfindung verwendet werden, bestehen aus einem bildverbessernden Mittel, das ein Gemisch einer Polysäure und einer Polybase umfaßt. Im allgemeinen haben bildverbessernde Mittel eine mit Färbemittel reaktive Komponente, die mit einem ausgewählten Färbemittel, besonders einem Färbemittel mit einer nukleophilen und/oder ionisierbaren Gruppe, reagieren können, um einen Komplex eines bildverbessernden Mittels und eines Färbemittels durch eine kovalente, elektrostatische oder ionische Bindung zu bilden. Die Bindung des bildverbessernden Mittels und des Färbemittels verleiht Wasserbeständigkeit (d.h. Wasserechtheit) und andere erwünschte Eigenschaften für das gedruckte Bild auf der Substratoberfläche. Zusätzlich zu dem bildverbessernden Mittel können die bildverbessernden Zusammensetzungen Komponenten, wie filmbildende Bindemittel, Pigmente und andere Additive einschließen.

**[0043]** Die bildverbessernden Zusammensetzungen, die bei der Erfindung verwendet werden, können leicht aus gewerblich erhältlichen Ausgangsmaterialien und/oder Reagenzien hergestellt werden, sind mit zusätzlichen Bindemitteln oder Additiven verträglich, können mit einer Vielzahl von Substraten verwendet werden, sind mit einer Vielzahl von Druckmethoden einschließlich herkömmlicher und digitaler Druckmethoden (besonders mit Tintenstrahldruck, einschließlich Drucken unter Auftröpfen nach Bedarf und kontinuierliches Drucken) und können auch mit existierenden gewerblichen Herstellungsverfahren und -ausrüstungen verwendet werden einschließlich beispielsweise von Textil- und Papierproduktionsverfahren und -anlagen. Die bildverbessernde Zusammensetzung ist billig herzustellen, und relativ kleine Mengen sind erforderlich, um ein behandeltes Substrat mit den hier beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften zu bekommen. Die bildverbessernden Zusammensetzungen sind auch leicht infolge ihrer Löslichkeit in Wasser zu handhaben (die aktiven Komponenten, die bildverbessernden Mittel, sind hydrophile Polymere) und erfordern keine Verwendung großer Volumina organischer Lösungsmittel. Die neuen bildverbessernden Zusammensetzungen besitzen hier auch gute filmbildende Eigenschaften.

**[0044]** Die unter Verwendung der Verfahren nach der Erfindung hergestellten behandelten Substrate reagieren raschen mit einer Anzahl von Färbemitteln auf Wasserbasis. Außerdem erfordert das bedruckte, behandelte Substrat keine getrennte Härtungsstufe,

sondern ist eher schnell trocknend, da Färbemittel rasch mit dem bildverbessernden Mittel in den vorliegenden Zusammensetzungen reagieren. Dieser schnell trocknende Charakter ergibt gedruckte Bilder, die „nicht klebrig“ sind und somit gestatten, daß das bedruckte Substrat unmittelbar nach dem Drucken gehandhabt wird. Außer ihrer Wasserbeständigkeit sind mit einer bildverbessernden Zusammensetzung nach der Erfindung behandelte wasserbeständige Substrate äußerst ausblutungsbeständig (wie durch Messungen kleiner Punktgröße ersichtlich ist, d.h. geringere Dichtewirkung-Aktion) und scheuerbeständig.

**[0045]** Die verschiedenen Komponenten der bildverbessernden Zusammensetzung werden nun beschrieben.

### 1. BILDVERBESSERNDE MITTEL

**[0046]** Bildverbessernde Mittel in den bildverbessernden Zusammensetzungen, die bei der Erfindung verwendet werden, umfassen ein Gemisch einer Polysäure und einer Polybase, worin die Polysäure zwei oder mehr Carboxyl-, Sulfon- und/oder Phosphonsäuregruppen enthält und die Polybase eine monomere Polybase ist, die zwei oder mehr primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen enthält. Das heißt, das bildverbessernde Mittel kann aus irgendeiner geeigneten Kombination 1) einer monomeren Polysäure und einer monomeren Polybase und/oder 2) einer polymeren Polysäure und einer polymeren Polybase bestehen. Die Auswahl dieser Kombination für die Verwendung als das bildverbessernde Mittel in den vorliegenden Zusammensetzungen wird entsprechend verschiedenen Faktoren variieren, wie gemäß der Natur des zu behandelnden Substrates, des zu verwendenden Färbemittels beim Drucken auf dem behandelten Substrat usw. Das relative Verhältnis der Polysäure und Polybase in dem Gemisch wird auch gemäß solchen Faktoren variieren, doch liegt typischerweise das Verhältnis von Base zu Säure in dem Bereich von etwa 1:1 bis 10:1, typischer im Bereich von etwa 1:1 bis 3:1. Das bildverbessernde Mittel repräsentiert typischerweise etwa 5% bis 95% der bildverbessernden Zusammensetzung, vorzugsweise etwa 10% bis 95% der bildverbessernden Zusammensetzung, bezogen auf Gesamtfeststoffgewicht der Zusammensetzung nach dem Trocknen.

**[0047]** Im allgemeinen ist der pH-Wert der bildverbessernden Zusammensetzung mit einem bildverbessernden Mittel mit Polysäure/Polybase neutral oder basisch, vorzugsweise wenigstens etwa pH 7 oder höher. Der pH-Wert wird durch die Zugabe von geeigneten Basen, wie Ammoniak, primären, sekundären und tertiären Alkylaminen, Ethanolaminen, Diamin und dergleichen beibehalten.

**[0048]** Monomere Polysäuren werden zwei oder

mehr Carboxyl-, Sulfon- und/oder Phosphonsäuregruppen enthalten. Beispielhafte monomere Polysäuren haben die Strukturformel (I)



worin R aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkyl, Alkenyl, Aryl mit 1 bis 3 Ringen, die verschmolzen oder vernetzt sein können, und 5- und 6-gliedrigen heterocyclischen Ringen mit 1 bis 3 Heteroatomen besteht, die unter N, S und O ausgewählt sind, L eine Alkylen- oder Alkenylenkette ist, welche 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthält, x 0 oder 1 ist, y eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 10 einschließlich ist und z 1, 2 oder 3 ist, mit der Voraussetzung, daß, wenn z 2 oder 3 ist, die anderen Gruppen R kovalent aneinander gebunden sind.

**[0049]** Spezielle Beispiele bevorzugter monomerer Polysäuren sind etwa, doch nicht notwendigerweise hierauf beschränkt, Oxalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Fumarsäure, Dihydroxyfumarsäure, Apfelsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäuren, 1,2,3-Cyclohexantricarbonsäure, 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure, 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure, 1,2- und 1,3-Cyclopentandicarbonsäuren, Zitronensäure, Weinsäure, Dihydroxyterephthalsäure, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,2,5-Benzoltricarbonsäuren, Tricarbalylsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Norbornentetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure, 1,2,3,4,5,6-Benzolhexacarbonsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Kombinationen hiervon.

**[0050]** Hier brauchbare monomere Polybasen enthalten zwei oder mehr primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen. Beispiele von monomeren Polybasen mit der Strukturformel (II)



worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder hydroxylsubstituiertes Alkoxy sind und R, L, x, y und z wie für die monomere Polysäure definiert sind.

**[0051]** Spezielle Beispiele monomerer Polybasen sind etwa, aber nicht hierauf beschränkt, Ethylendiamin, 1,2-Propandiamin, 1,3-Propandiamin, 1,2,3-Triaminopropan, cis-1,2-Cyclohexandiamin, trans-1,2-Cyclohexandiamin, 1,3-bis-(Aminomethyl)-cyclohexan, o-, m- und p-Phenylendiamin, Tetramethyl-o-, m- und p-phenylendiamin, Hexamethylendiamin, Hexamethylentetramin, Diethylentriamin, Tetraethylpentamin, Pentaethylhexamin, Pentamethyldiethyltriamin, tris-(2-Aminoethyl)-amin, 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin, Tetramethyl-pphenylenediamin, Tetramethylethylenediamin, Triethylentetramin, 4,4'-Bipyridyl und Kombinationen

hier von.

**[0052]** Die polymeren Polysäuren enthalten Carboxyl-, Sulfon- und/oder Phosphonsäuregruppen, am meisten bevorzugt enthalten sie aber Carbonsäuregruppen. Beispiele von polymeren Polysäuren sind ohne Beschränkung hierauf Poly-(acrylsäure), Poly-(acrylnitril-acrylsäure), Poly-(styrol-acrylsäure), Poly-(butadien-acrylnitril-acrylsäure), Poly-(butyl-acrylat-acrylsäure), Poly-(ethylacrylat-acrylsäure), Poly-(methacrylat-acrylsäure), Poly-(methyl-methacrylat-acrylsäure), Poly-(methylmethacrylat-styrol-acrylsäure), Poly-(vinylpyrrolidon-acrylsäure), Poly-(styrolcomaleinsäure), Poly-(methylmethacrylat-styrol-comaleinsäure), Poly-(ethylen-propilenacrylsäure), Poly-(propylen-acrylsäure), Alginsäure, Phytinsäure und Kombinationen hier von.

## 2. FILMBILDENDE BINDEMittel

**[0053]** Die bildverbessernden Zusammensetzungen, die bei der Erfindung verwendet werden, enthalten vorzugsweise ein filmbildendes Bindemittel. Unter „filmbindendem Bindemittel“ versteht man eine Substanz, die verbesserte Festigkeit eines Substrats bei Aufbringung der Substanz auf dem Substrat liefert. „Filmbildende Bindemittel“, die in Verbindung mit den bildverbessernden Zusammensetzungen nach der Erfindung verwendet werden, schließen irgendein filmbildendes Bindemittel ein, das mit dem ausgewählten bildverbessernden Mittel und anderen Komponenten der bildverbessernden Zusammensetzung verträglich ist. Beispiele filmbildender Bindemittel sind etwa, doch nicht ausschließlich, Polysaccharide und Derivate hier von, z. B. Stärken, Cellulosepolymere, Dextran und dergleichen, Polypeptide (z. B. Kollagen und Gelatine) und synthetische Polymere, insbesondere synthetische Vinylpolymere, wie Poly-(vinylalkohol), Poly-(vinylphosphat), Poly-(vinylpyrrolidon), Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere, Vinylacetat-Acrysäure-Copolymere, Vinylalkohol-Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon-Styrol-Copolymere und Poly-(vinylamin), synthetische Acrylatpolymere und -Copolymere, wie Poly-(acrylsäure-comethacrylat), Poly-(vinyl-coacrylat) und dergleichen sowie wasserlösliche oder wasserdispersierbare Polyester, wie Sulfopolyester (z. B. erhältlich bei Eastek).

**[0054]** Polysaccharidbindemittel: Stärken, wie oben angegeben, repräsentieren eine Kategorie geeigneter filmbildender Bindemittel für die Verwendung hier. Geeignete Stärken können irgendwelche einer Vielzahl von natürlichen, umgewandelten und synthetisch modifizierten Stärken sein. Beispiele von Stärken sind etwa, aber nicht ausschließlich, Stärke (z. B. SLS-280 (St. Lawrence Starch)), kationische Stärken (z. B. Cato-72 (National Starch)), Hydroxyalkylstärke, worin das Alkyl wenigstens ein Kohlenstoffatom hat und worin die Anzahl der Kohlenstoffatome derart ist,

daß das Material wasserlöslich ist, vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 10 Kohlenstoffatome hat, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl oder dergleichen (z. B. Hydroxypropylstärke # 02382 (PolySciences, Inc.), Hydroxyethylstärke #06733 (PolySciences, Inc.), Penford Gum 270 und 80 (Penford) und Film-Kote (National Starch), Stärkegemische (siehe z. B. US-A-4,872,951, was ein Gemisch von kationischer Stärke und Stärke, die mit einem Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäureanhydrid (ASA), vorzugsweise 1-Octenylbernsteinsäureanhydrid (OSA) behandelt wurde, beschreibt) und dergleichen. Die filmbildenden Bindemittel können auch ein synthetisch produziertes Polysaccharid sein, wie ein kationisches Polysaccharid, das mit einem Dicarbonsäureanhydrid verestert wurde (siehe z. B. US-A-5,647,898). Weitere Saccharidbindemittel schließen Cellulosematerialien, wie Alkylcellulose, Arylcellulose, Hydroxyalkylcellulose, Alkylhydroxyalkylcellulose, Hydroxyalkylcellulose, Dihydroxyalkylcellulose, Dihydroxyalkylcellulose, Hydroxyalkylhydroxyalkylcellulose, Halogendeoxycellulose, Aminodeoxycellulose, Dialkylammoniumhalogenidhydroxyalkylcellulose, Hydroxyalkyltrialkylammoniumhalogenidhydroxyalkylcellulose, Dialkylaminoalkylcellulose, Carboxyalkylcellulosesalze, Cellulosesulfatsalze, Carboxyalkylhydroxyalkylcellulose und dergleichen ein. Noch weitere filmbildende Bindemittel dieses Typs sind etwa Dextran (z. B. Dialkylaminoalkyldextran, Aminodextran usw.), Carrageenan, Karayagummi, Xanthan, Guar und Guarerivate (z. B. Carboxyalkylhydroxyalkylguar, kationisches Guar usw.) und Gelatine.

**[0055]** Weitere beispielhafte filmbildende Bindemittel sind etwa Harze (z. B. solche wie Formaldehydharze, wie Melamin-Formaldehydharz, Harnstoff-Formaldehydharz, alkyliertes Harnstoff-Formaldehydharz und dergleichen), ionische Polymere (wie Poly-(2-acrylamin-2-methylpropansulfonsäure), Poly-(N,N-dimethyl-3,5-dimethylenepiperidiniumchlorid, Poly-(methylenguanidin) und dergleichen), Maleinsäureanhydrid und maleinsäurehaltige Polymere (z. B. Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere), Vinylalkylether-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Alkylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Butadien-Maleinsäure-Copolymere, Vinylalkylether-Maleinsäure-Copolymere, Alkylvinylether-Maleinsäureester und dergleichen), Acrylamid-haltige Polymere (z. B. Poly-(acrylamid), Acrylamid-Acrysäure-Copolymere, Poly-(N,N-dimethylacrylamid) und dergleichen), Poly-(alkylenimin)-haltige Polymere (z. B. Poly-(ethylenimin), Poly-(ethylenimin)-Epichlorhydrin, alkoxyliertes Poly-(ethylenimin) und dergleichen), Polyoxyalkylene-polymere (z. B. Poly-(oxymethylen), Poly-(oxyethylen), Poly-(ethylenoxid), Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere, Ethylenoxid/2-Hydroxyethylmethacrylat/Ethylenoxid und Ethylenoxid/Hydroxypropylmethacrylat/Ethylenoxidtriblock-Copolymere, Ethylenoxid-4-Vinylpyridin/Ethylenoxidtriblock-Copolymere, Ethylenoxid-Isopren/Ethylenoxidtriblock-Co-

polymere, Epichlorhydrin-Ethylenoxid-Copolymere und dergleichen).

**[0056]** Irgendeines der oben als Beispiele angegebenen filmbildenden Bindemittel kann in wirksamen relativen Mengen eingesetzt werden, obwohl typischerweise die filmbildenden Bindemittel, wenn vorhanden, etwa 1 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bis 25 Gew.-%, am meisten bevorzugt 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% der vorliegenden bildverbessernden Zusammensetzung nach dem Trocknen auf einem Substrat ausmachen. Stärke und Latices sind von besonderem Interesse wegen ihrer Verfügbarkeit und Anwendbarkeit bei einer Vielzahl von Substraten.

### 3. ANDERE KOMPONENTEN DER BILDVERBESERNDEN ZUSAMMENSETZUNG

**[0057]** Weitere Komponenten der bildverbessernden Zusammensetzung können, aber müssen nicht notwendigerweise anorganische Füllstoffe, Antikräuselungsmittel, oberflächenaktive Mittel, Weichmacher, Befeuchter, UV-Absorber, Lichtechtheitsverbesserer, polymere Dispergiermittel, Farbstoffbeizmittel, optische Aufheller und Verlaufmittel enthalten, wie sie in der Technik allgemein bekannt sind. Erläuternde Beispiele solcher Additive sind in der US-A-5,279,885 und 5,537,137 vorgesehen. Die bildverbessernden Zusammensetzungen können auch ein Vernetzungsmittel enthalten, wie Zirkoniumacetat, Ammoniumzirkoniumcarbonat oder dergleichen, für intramolekulare und/oder intermolekulare Vernetzung des bildverbessernden Mittels und/oder ein chelatisierendes Mittel, wie Borsäure. Von besonderem Interesse in Bezug auf die Behandlung von Papiersubstraten sind Komponenten, die ein beschichtetes Substrat mit einer nichtglänzenden, matten oder glänzenden Oberfläche ergeben. Wie für den Fachmann auf der Hand liegt, wird die Einarbeitung eines Pigmentes (z. B. Kieselsäure, Calciumcarbonat) allgemein das Auftreten einer nichtglänzenden Oberfläche ergeben, während eine glänzende Oberfläche bei Abwesenheit eines Pigmentes (oder in Gegenwart nur einer kleinen Pigmentmenge) resultieren wird.

**[0058]** Die bildverbessernde Zusammensetzung kann auch ein Färbemittel, z. B. ein Pigment, einen Farbstoff oder ein anderes Färbemittel enthalten, um den Weißgrad oder die Farbe des Substrates zu bekommen. Dies gilt besonders dann, wenn es zum Schlichten oder Beschichten von Papier dient. Weitere Komponenten, die erwünscht sein können, um in die Zusammensetzungen der Erfindung eingeschlossen zu werden, besonders wenn die Zusammensetzungen zur Behandlung von Papier verwendet werden sollen, finden sich in „Paper Chemistry“, 2. Auflage, Herausgeber Roberts, Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK (1994). Die oben erwähnte

Literaturstelle enthält auch eine Anleitung für die Verwendung solcher Komponenten und eine allgemeine Beschreibung der Papierchemie.

**[0059]** Die bildverbessernde Zusammensetzung, die bei der Erfindung verwendet wird, wird vorzugsweise in einem wässrigen flüssigen Träger vorgesehen, obwohl kleine Mengen eines wasserlöslichen organischen Lösungsmittels vorhanden sein können. Der wässrige flüssige Träger wird allgemein Wasser sein, obwohl auch andere nichtorganische Verbindungen, die entweder wasserlöslich oder mit Wasser mischbar sind, enthalten sein können. Es kann gelegentlich erforderlich sein, eine löslichmachende Verbindung während der Herstellung der bildverbessernden Zusammensetzung zuzusetzen, so daß sich die Komponenten in dem wässrigen flüssigen Träger, wie einer anorganischen Base, wie Ammoniak und/oder einem organischen Amin auflösen. Geeignete organische Amine sind etwa durch niedermolekulares Alkyl substituierte Amine, wie Methylamin, Dimethylamin, Ethylamin und Trimethylamin, sowie Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin und substituierte Ethanolamine, typischerweise mit niedermolekularem Alkyl substituierte Ethanolamine, wie N-Methyl- und N,N-Dimethylethanolamine und Morpholin. Solche Verbindungen sind auch brauchbar, um den pH-Wert in den erwünschten Bereich für basische Rezepturen zu bringen, und wenn vorhanden, werden solche Verbindungen auch allgemein nicht mehr als etwa 20 Gew.-% der Zusammensetzung ausmachen, und in den meisten Fällen werden sie nicht mehr als etwa 10 Gew.-% der Zusammensetzung ausmachen.

### SUBSTRATE UND DEREN BEHANDLUNG:

**[0060]** Das Verfahren nach der Erfindung ist allgemein auf eine große Vielzahl von Substraten anwendbar, um die Qualität von Bildern, die auf die Substratoberfläche gedruckt sind, zu verbessern. Die Substrate können flexibel oder starr, porös oder nichtporös sein und aus Cellulose oder Nichtcellulosematerial bestehen. Geeignete Substrate, mit denen die vorliegenden Zusammensetzungen und Methoden verwendet werden können, enthalten, jedoch nicht ausschließlich, Papier, Polymerfilme, Metallbleche usw.

### 1. BEHANDLUNG VON PAPIER

**[0061]** Die bildverbessernden Zusammensetzungen, die bei der Erfindung verwendet werden, können verwendet werden, um ein Papiersubstrat zu behandeln, wie beispielsweise in einem Beschichtungs- und Schlichtverfahren. Der Begriff „Papier“ soll ein Substrat einschließen, das auf Cellulosefasern, synthetischen Fasern, wie Polyamiden, Polyestern, Polyethylen und Polyacrylfasern, anorganischen Fasern, wie Asbest, keramischen und Glasfasern sowie

irgendeiner Kombination von Cellulose-, synthetischen und anorganischen Fasern basiert. Papiersubstrate, die unter Verwendung der Zusammensetzung nach der Erfindung mit irgendeiner Abmessung (z. B. Größe oder Dicke) oder Form (z. B. Papierstoff, feuchtes Papier, trockenes Papier usw.) behandelt werden können, können oder können nicht vor der Behandlung gemäß dem Verfahren der Erfindung geschlichtet worden sein, d. h. die vorliegenden Zusammensetzungen können auf Papier entweder mit einer durchdrungenen Oberfläche oder mit einer Oberfläche, die nicht behandelt oder beschichtet wurde, aufgebracht werden. Das Papiersubstrat ist vorzugsweise in der Form einer flachen oder bogenförmigen Struktur, und diese Struktur kann variable Abmessungen haben. Unter „Papier“ versteht man auch Druckpapier (z. B. Tintenstrahldruckpapier usw.), Schreibpapier, Zeichenpapier und dergleichen sowie auch Kartonmaterialien, wie Pappe, Plakatpappe, Bristolpappe usw.

#### (A) PAPIERBESCHICHTUNG

**[0062]** Die bildverbessernde Zusammensetzung kann entweder als Überzug auf geschlichtetem Papier entweder als eine Vorbehandlung (d.h. vor dem Drucken), gleichzeitig mit dem Drucken oder als eine Nachbehandlung (d.h. vor dem Drucken) aufgebracht werden. Als eine Papierbeschichtung werden die Zusammensetzungen, die bei der Erfindung benutzt werden, auf geschlichtetem Papier in geeigneten Mengen aufgebracht, um die erwünschten Charakteristiken eines auf der Papieroberfläche aufgedruckten Bildes einschließlich der Ausblutungsbeständigkeit, Wasserbeständigkeit (d.h. Wasserechtigkeit) usw. zu bekommen. Typische Mengen von bildverbessernder Zusammensetzung, die als eine Deckbeschichtung auf geschlichtetem Papier aufgebracht werden soll, liegt allgemein im Bereich von etwa 22,6 bis 226 kg (etwa 50 bis etwa 500 pound) je Tonne Papiersubstrat oder bei etwa 2 bis 30 g/m<sup>2</sup> (allgemein entsprechend einer Beschichtungszusammensetzung im Bereich der Dicke von etwa einigen Hundert Angstrom bis zu mehreren mil Dicke, typischerweise im Bereich von etwa 100 Angstrom bis 5 mm). Die Aufbringung einer Beschichtung mit einer ausgewählten Dicke kann leicht durch den Fachmann unter Verwendung bekannter Techniken erfolgen, wie beispielsweise durch Variieren der Beschichtungsmittelkonzentration und der Anzahl von Beschichtungen und durch Auswahl der Aufbringungseinrichtung.

**[0063]** Für Verwendung als eine Papierbeschichtungszusammensetzung wird die bildverbessernde Zusammensetzung, die bei der Erfindung verwendet wird, auf irgendeinem erwünschten Papiersubstrat aufgebracht, gewöhnlich auf einer Type von vorgeschlichtetem Papiersubstrat, das gewöhnlich beim Drucken verwendet wird. Substrate für die Verwen-

dung bei der Erfindung können aus Cellulose- oder Nichtcellulosematerialien bestehen und beispielsweise Substrate einschließen, die synthetische Fasern, wie Polyamid-, Polyester-, Polyethylen- und Polyacrylfasern umfassen. Anorganische Fasern, wie Asbest, Keramik- und Glasfasern sowie Kombinationen von Cellulosefasern, synthetischen Fasern und anorganischen Fasern, mit porösen Cellulosesubstraten sind bevorzugt. Ein bevorzugtes Substrat für die Verwendung hier ist allgemein freigeschnittener Papierbogen mit exemplarischen Papiersubstraten einschließlich, aber nicht ausschließlich, Kopierpapier, Visitenkartenvorrat, harzbeschichtete Papiere, Kartons, wie Milchkartons und Geschenkkartons aus Pappe.

**[0064]** Verfahren zum Beschichten vorher zugeschnittener Papiersubstrate sind in der Technik bekannt und können entweder auf einer Maschine als Teil des anfänglichen Papierherstellungsverfahrens oder außerhalb der Maschine anschließend an die Beendigung der Papierherstellung durchgeführt werden. Allgemein erfolgt das Beschichten durch Tauchbeschichten, Beschichten mit umgekehrter Rolle, Extrudierbeschichten, Sättigung und dergleichen. Wenn jedoch die bildverbessernde Zusammensetzung als ein Überzug auf der Maschine aufgebracht wird, wird empfohlen, das Gewicht der geschlichteten Papiergrundlage größer als 30 g/m<sup>2</sup> zu wählen, um annehmbare Herstellungsgeschwindigkeiten von etwa 30,5 bis 915 m (100 bis 3000 ft.) je Minute zu bekommen. Wenn das Endprodukt Glanz in einem zufriedenstellenden Maß zeigen soll (allgemein mehr als 50), sollte der Basisbogen, bevor er die Beschichtung annimmt, rasches Ablaufen des Wassers von der Beschichtung in das Fasersubstrat verzögern.

#### (B) PAPIERSCHLICHTEN

**[0065]** Die bildverbessernden Zusammensetzungen, die bei der Erfindung verwendet werden, können auch benutzt werden, um Papier zu behandeln, das nicht geschlichtet wurde. Bei dieser Ausführungsform stellen dann die Zusammensetzungen Papier-“Schlicht”-Zusammensetzungen dar. Die vorliegenden bildverbessernden Zusammensetzungen können entweder nach einem inneren Schlichtverfahren oder nach einem äußeren Schlichtverfahren verwendet werden, obwohl die Verwendung bei äußerem Schlichten bevorzugt ist. „Inneres Schlichten“ schließt die Einführung einer Schlichtzusammensetzung in der Papierstoffstufe der Papierherstellung ein, was zu der Verteilung der Zusammensetzung in der Fasermasse führt, die anschließend verwendet wird, um einen faserhaltigen Papierbogen zu erzeugen. „Äußeres Schlichten“ schließt die Aufbringung einer Schlichtzusammensetzung auf einer Oberfläche eines Papierbogens ein, so daß die Schlichtzusammensetzung auf oder in wenigstens einer der beiden Sichtseiten des Papiers vorliegt. Äußeres

Schlichten sättigt auch das Papier in verschiedenerlei Umfang, je nach dem Grad des inneren Schlichtens.

**[0066]** Ein Beispiel äußerer Schlichttechnik schließt etwa, doch nicht notwendig, Schlichtpressenbehandlung, Tauchbeschichten, Beschichten mit umgekehrter Rolle, Extrudierbeschichtung usw. ein. Beispielsweise kann die Schlichtzusammensetzung mit einer Schlichtpresse durch Tauchbeschichten und durch Lösungsmittlextrudieren aufgebracht werden. Die Schlichtpresse kann eine solche mit Bogenzuführung oder eine Schlichtpresse, die eine kontinuierliche Bahn, vorzugsweise eine Presse mit kontinuierlicher Bahngroße sein. Allgemein werden in einem Schlichtverfahren die bildverbessernden Zusammensetzungen in der Erfindung in Mengen angewendet, die den Bereich von etwa 4,5 bis 226, vorzugsweise von 13,6 bis 226 kg (10 bis 500, vorzugsweise 30 bis 500 pound) je Tonne Substrat liegen.

## 2. ANDERE SUBSTRATE

**[0067]** Andere Substrate, die mit der bei der Erfindung verwendeten bildverbessernden Zusammensetzung behandelt werden können, enthalten, aber nicht ausschließlich, Polymersubstrate, wie Filme, Bögen, Überzüge und feste Blöcke, wie beispielsweise Polyester (einschließlich flexibler Filme „MYLAR“), Vinylpolymere, Polysulfone, Polyurethane, Polyacrylate, Polyimide usw.; Metallsubstrate, wie Filme, Bleche, Beschichtungen, Folien und feste Blöcke, beispielsweise aus Aluminium, Messing, Kupfer und dergleichen; anorganische Substrate, insbesondere Filme, Bögen, Überzüge und feste Blöcke, die beispielsweise Glas, Metalloxide, siliciumhaltige Keramik und dergleichen sind; Laminate, wie Papier/Polymerfilme oder Papier/Metallfolienlaminat; Textilien aus natürlichen oder synthetischen Fasern und Leder. Es sollte betont werden, daß die Natur des Substrats nicht kritisch ist; vielmehr ist es die bildverbessernde Zusammensetzung, die bei der Erfindung verwendet wird und die auf ein mit hoher Qualität gedrucktes Image achtet.

## VERFAHREN ZUR BEREITSTELLUNG WASSER-BESTÄNDIGER BILDER AUF BEHANDELNEN SUBSTRATEN

**[0068]** Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Bereitstellung eines wasserbeständigen (d.h. wasserrechten) gedruckten Bildes auf einer Substratoberfläche, indem man zunächst auf die Substratoberfläche eine bildverbessernde Zusammensetzung aufbringt und dann ein Färbemittel auf das behandelte Substrat aufbringt, wo das Färbemittel reaktive ionisierbare und/oder nukleophile Gruppen enthält, die mit dem bildverbessernden Mittel in der bildverbessernden Zusammensetzung reagieren können.

**[0069]** Im allgemeinen werden wäßrige Tinte bei der Herstellung gedruckter Bilder auf den behandelten Substraten nach der Erfindung aufgebracht. Die wäßrige Tinte kann irgendeine geeignete Tinte mit einem Färbemittel sein, z. B. mit einem Pigment, Farbstoff oder Druckfarbe mit einer oder mehreren reaktiven Gruppen, die für die Umsetzung, entweder kovalent oder ionisch, mit einer Färbemittel-reaktiven Komponente des bildverbessernden Mittels, die auf dem behandelten Substrat vorliegt, sein. Die Auswahl der speziellen Tinte und des speziellen Färbemittels variieren mit der Färbemittel-reaktiven Komponente des bildverbessernden Mittels. So sind bevorzugte Färbemittel für die Verwendung beim Drucken auf einem Substrat, das mit den vorliegenden bildverbessernden Zusammensetzungen behandelt wurde, jene, die einen oder mehrere ionisierbare oder nukleophile Reste enthält, wie z. B. eine Amino-, Carboxy-, Sulfonato-, Thiosulfonato-, Cyano-, Hydroxy-, Halogen-, Phosphonato- oder Sulfidogruppe oder dergleichen hat.

**[0070]** Die in Verbindung mit den behandelten Substraten nach der Erfindung verwendeten Druckfarben können Tintenstrahlinten sein. Wasserlösliche Färbemittel in den Tintenstrahlinten können saure Farbstoffe, Direktfarbstoffe, basische Farbstoffe oder Dispersionsfarbstoffe sein. Bevorzugte Farbstoffe sind in den US-A-5,425,805, 5,537,137 und 5,441,561 beschrieben.

**[0071]** Die Auswahl der Druckfarbe auf Wasserbasis hängt von den Erfordernissen der speziellen Anwendung ab, wie gegebenenfalls der Oberflächenspannung, der Viskosität, der Trocknungszeit, der Substrattype, auf welcher die Druckfarbe aufgebracht werden soll (Druckmedium) und dergleichen. Der wäßrige flüssige Träger von Druckfarben, der für die Verwendung nach der Erfindung brauchbar ist, wird allgemein Wasser sein, obwohl auch andere nichtorganische Verbindungen, die entweder wasserlöslich oder mit Wasser mischbar sind, eingeschlossen werden können. Das Färbemittel kann in dem wäßrigen flüssigen Träger aufgelöst, dispergiert oder suspendiert werden und ist in einer wirksamen Menge vorhanden, um die getrocknete Druckfarbe mit der erwünschten Farbe und Farbintensität zu bekommen.

**[0072]** In einigen Fällen ist der Farbstoff in einem Trägermedium enthalten, das aus Druckfarbe und einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel besteht. Für Anwendungen, die ein solches Trägermedium benutzen, sind repräsentative Lösungsmittel etwa Polyole, wie Polyethylenalkohol, Diethylenglycol, Propylenglycol usw. Weitere Lösungsmittel sind einfache Alkohole, wie Ethanol, Isopropanol und Benzylalkohol, und Glycolether, wie z. B. Ethylenglycolmonomethylether, Diethylenglycolmonoethylether. Repräsentative Beispiele wasserlöslicher orga-

nischer Lösungsmittel sind in der US-A-5,085,698 und 5,441,561 beschrieben.

**[0073]** Bevorzugte Färbemittel, die in der Druckfarbe oder Tinte mit der Erfindung brauchbar sind, sind Farbstoffe einschließlich Azo- oder „Direkt“-Farbstoffe sowie Farbstoffe, die saure Gruppen enthalten (z. B. Carboxylat-, Phosphonat- oder Sulfonatreste), basische Gruppen haben (z. B. unsubstituierte Amine oder mit ein oder zwei Alkylgruppen, typischerweise niedermolekularen Alkylgruppen substituierte Amine) oder beides. Spezielle Beispiele geeigneter Färbemittel sind, allerdings nicht ausschließlich, die folgenden: Dispersol Blaukorn (Zeneca, Inc.), Duasyn Säureblau (Hoechst Celanese), Duasyn Direkt Türkisblau (Hoechst Celanese), Phthalocyaninblau (C.I. 74160), Dianeblau (C.I. 21180), Pro-jet Cyan 1 (Zeneca, Inc.), Pro-jet Fast Cyan 2 (Zeneca, Inc.), Milo-riblau (ein anorganisches Pigment äquivalent Ultramarin) als Cyanfärbemittel; Dispersol Rot D-B-Korn (Zeneca, Inc.), Brillantcarmin 6B (C.I. 15850), Pro-jet Magenta 1 (Zeneca, Inc.), Pro-jet Fast-Magenta 2 (Zeneca, Inc.), Brillantrot F3B-SF (Hoechst Celanese), Rot 3B-SF (Hoechst Celanese), Säurerhodamin (Hoechst Celanese), Quinacridonmagenta (C.I. Pigmentrot 122) und Thioindigomagenta (C.I. 73310) als Magentafärbemittel; Dispersol Gelb D-7G 200-Korn (Zeneca, Inc.), Brillantgelb (Hoechst Celanese), Pro-Jet Gelb 1 (Zeneca, Inc.), Pro-jet Fast-Gelb 2 (Zeneca, Inc.), Benzidin Gelb (C.I. 21090 und C.I. 21100) und Hansa Gelb (C.I. 11680) als gelbe Färbemittel; organische Farbstoffe und schwarze Materialien, wie Ruß, Holzkohle und andere Formen fein verteilter Kohle, Eisenoxid, Zinkoxid, Titandioxid usw. Speziell bevorzugte schwarze Färbemittel sind Acid Black 48 (Aldrich), Direct Black 58756 A (Crompton & Knowles), BPI Molecular Catalytic Gray (Brain Power), Fasday Cool Gray (Hunter Delator), Dispersol Navy XF Grains (Zeneca, Inc.), Dispersol Black CR-N Grains (Zeneca, Inc.), Dispersol Black XF Grains (Zeneca, Inc.), Disperse Black (BASF), Color Black FW18 (Degussa), Color Black FW200 (Degussa), Hostafine Black TS (Hoechst Celanese), Hostafine Black T (Hoechst Celanese), Duasyn Direct Black (Hoechst Celanese), Pro-jet Black 1 (Zeneca, Inc.) und Pro-jet Fast Black 2 (Zeneca, Inc.).

#### DRUCKSUBSTRATE:

**[0074]** Die Erfindung betrifft ein bedrucktes Substrat, das unter Verwendung des Verfahrens und der Zusammensetzungen, die hier beschrieben sind, erhältlich ist. Das bedruckte, behandelte Substrat nach der Erfindung kann nach irgendeiner von vielen Drucktechniken produziert werden, einschließlich Tintenstrahldrucken, Laserstrahldrucken, Fotokopieren und dergleichen. Im allgemeinen schließt das Druckverfahren die bildweise Aufbringung in einer wässrigen Aufzeichnungsfüssigkeit auf einem Substrat ein, das mit einer bildverbessernden Zusammensetzung nach der Erfindung behandelt wurde. Tintenstrahldruckverfahren sind in der Technik wohlbekannt, siehe beispielsweise die US-A-4,601,777; 4,251,824; 4,410,899; 4,412,224 und 4, 532, 530.

**[0075]** Einige mit den bildverbessernden Zusammensetzungen behandelte Substrate können bei Verwendung bei der Erfindung, speziell auf Papiersubstraten, auch unter Verwendung von Druck- und/oder Kopierverfahren, bedruckt werden, die trockene oder flüssige Entwickler vom elektrofotografischen Typ, wie elektrofotografische Verfahren, ionografische Verfahren usw. erfordern. Die behandelten Substrate nach der Erfindung können auch unter Verwendung eines Verfahrens zur Erzeugung von Bildern bedruckt werden, das die Erzeugung eines elektrostatischen latenten Bildes auf einem Abbildungsteil in einer Abbildungsapparatur einschließt, die das latente Bild mit einem Toner entwickelt und das entwickelte Bild zu einem behandelten Substrat nach der Erfindung überführt. Elektrofotografische Verfahren sind in der Technik bekannt, siehe z. B. die US-A-2,297,691. Ionografische und elektrografische Verfahren sind auch bekannt, siehe z. B. US-A-3,611,419; 3,564,556; 4,240,084; 4,569,584; 2,919,171; 4,524,371; 4,619,515; 4,463,363; 4,254,424; 4,538,163; 4,409,604; 4,408,214; 4,365,549; 4,267,556; 4,160,257 und 4,155,093.

**[0076]** Die behandelten Substrate nach der Erfindung können auch unter Verwendung zahlreicher anderer Druck- und Abbildungsverfahren bedruckt werden, wie mit Offsetdruck, Drucken mit Stiftplottern, Handschreiben mit Federhaltern usw.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines festen Substrates unter Aufbringung eines bildverbessernden Mittels, das in einer bildverbessernden Zusammensetzung vorliegt, auf der Oberfläche des Substrates, wobei das bildverbessernde Mittel ein Gemisch einer Polysäure und einer Polybase umfaßt und die bildverbessernde Zusammensetzung gegebenenfalls bis zu 40 Gew.-% eines filmbildenden Bindemittels enthält und außerdem die Polysäure zwei oder mehr Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen enthält und die Polybase eine monomere Polybase ist, die zwei oder mehr primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Polysäure monomer ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Polysäure polymer ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, bei dem die monomere Polysäure die Strukturformel

$[R - (L_x - COOH)_y]_z$

hat, worin

R aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkyl, Alkenyl, Aryl mit 1 bis 3 Ringen, welche verschmolzen oder verbunden sind, und 5- und 6-gliedrigen heterozyklischen Ringen mit 1 bis 3 Heteroatomen, die unter N, S und O ausgewählt sind, besteht, L eine Alkylen- oder Alkenylenkette mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist,

x 0 oder 1 ist,

y eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 10 einschließlich ist und

z 1, 2 oder 3 ist,

unter der Bedingung, daß, wenn z 2 oder 3 ist, die betreffenden Gruppen R kovalent miteinander verbunden sind, und die monomere Polybase die Strukturformel

$[R - (L_x NR^5R^6)_y]_z$

hat, worin R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Hydroxyl-substituiertes Alkoxy bedeuten und R, L, x, y und z entsprechend der monomeren Polysäure definiert sind.

5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die monomere Polysäure aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Oxalsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Fumarsäure, Dihydroxyfumarsäure, Apfelsäure, Mesaconsäure, Itaconsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, 1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, 1,2,3-Cyclohexantricarbonsäure, 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäure, 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure, 1,2- und 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, Zitronensäure, Weinsäure, Dihydroxyterephthalsäure, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,2,5-Benzoltricarbonsäure, Tricarballylsäure, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Norbornentetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäure, 1,2,3,4,5,6-Benzolhexacarbonsäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure und Kombinationen hiervon besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die monomere Polybase aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ethylen diamin, 1,2-Propandiamin, 1,3-Propandiamin, 1,2,3-Triaminopropan, cis-1,2-Cyclohexandiamin, trans-1,2-Cyclohexandiamin, 1,3-bis(Aminomethyl)-cyclohexan, o-, m- und p-Phenylendiamin, Tetramethyl-o-, -m- und -p-phenylendiamin, Hexamethylendiamin, Hexamethylentetramin, Diethylentriamin, Tetraethylpentamin, Pentaethylhexamin, Pentamethyldiethyltriamin, tris-(2-Aminoethyl)-amin, 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethyltetramin, Tetramethyl-p-phenylendiamin, Tetramethylethylen diamin, Triethylentetraamin, 4,4'-Bipyridyl und Kombinationen hiervon besteht.

7. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem die polymere Polysäure aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Poly-(acrylsäure), Poly-(acrylnitril-acrylsäure), Poly-(styrol-acrylsäure), Poly-(butadien-acrylnitril-acrylsäure), Poly-(butylacrylat-acrylsäure), Poly-(ethylacrylat-acrylsäure), Poly-(ethylen-propylene-acrylsäure), Poly-(propylene-acrylsäure), Algin säure, Phytinsäure und Kombinationen hiervon besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die bildverbessernde Zusammensetzung wäßriger Natur ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die bildverbessernde Zusammensetzung ein filmbildendes Bindemittel enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 9, bei dem das filmbildende Bindemittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Polysacchariden, Polypeptiden, synthetischen Vinylpolymeren und Derivaten hiervon besteht.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das filmbildende Bindemittel etwa 1 Gew.-% bis 40 Gew.-% der bildverbessernden Zusammensetzung ausmacht.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem das filmbildende Bindemittel etwa 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% der bildverbessernden Zusammensetzung ausmacht.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem das filmbildende Bindemittel etwa 1 Gew.-% bis 15 Gew.-% der bildverbessernden Zusammensetzung ausmacht.

14. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die bildverbessernde Zusammensetzung zusätzlich ein Färbemittel enthält.

15. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das bildverbessernde Mittel etwa 5 Gew.-% bis 95 Gew.-% der bildverbessernden Zusammensetzung, bezogen auf das gesamte Feststoffgewicht der Zusammensetzung nach dem Trocknen, ausmacht.

16. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Substrat aus Papier besteht.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem das Substrat aus Papier besteht, das nicht äußerlich geschlichtet wurde, und die bildverbessernde Zusammensetzung eine schlichtende Zusammensetzung ist.

18. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem das Substrat aus Papier besteht, das äußerlich geschlichtet wurde, und die bildverbessernde Zusam-

mensetzung eine beschichtende Zusammensetzung ist.

19. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Substrat metallisch ist.

20. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Substrat aus einem anorganischen Oxid besteht.

21. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Substrat ein Laminat ist.

22. Verfahren nach Anspruch 1 zusätzlich unter Aufdrucken einer Farbstoffzusammensetzung auf dem behandelten Substrat, wobei die Farbstoffzusammensetzung einen reaktiven Farbstoff mit ionisierbaren und/oder nukleophilen Gruppen enthält, die mit dem bildverbessernden Mittel reagieren können, um ein wasserbeständiges Bild auf einem Substrat zu ergeben.

23. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Substrat ein laminiertes Substrat ist.

24. Mit einer bildverbessernden Zusammensetzung behandeltes festes Substrat, das ein bildverbesserndes Mittel umfaßt, welches aus einem Gemisch einer Polysäure und einer Polybase besteht, wobei die Polysäure zwei oder mehr Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen enthält und die Polybase eine monomere Polybase ist, die zwei oder mehr primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen enthält.

25. Behandeltes Substrat nach Anspruch 24, worin das Substrat Papier umfaßt.

26. Behandeltes Substrat nach Anspruch 24, worin das Substrat metallisch ist.

27. Behandeltes Substrat nach Anspruch 24, worin das Substrat ein anorganisches Oxid umfaßt.

28. Behandeltes Substrat nach Anspruch 24, worin das Substrat ein Laminat umfaßt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen