



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239658

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 19 08 83
(21) PV 6056-83

(51) Int. Cl.⁴

C 09 D 11/02
B 41 M 1/42

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 13 03 83

(75)

Autor vynálezu

MITERA JIŘÍ ing.; STEJSKAL MICHAL ing. CSc.; KOZÁK PETR ing. CSc.;
MOSTECKÝ JIŘÍ akademik, PRAHA

(54) Fluorescenční inkoust pro tisk na papír s využitím tryskových tiskáren

Vynález spočívá v tom, že kapalina pro tisk jako fixační složku obsahuje 1 až 5 % hmotnosti vodorozpustné polymerní látky s relativní molekulovou hmotností 10^5 až 10^7 , s výhodou alkalizovaný kopolymer styren-maleinanhydridu nebo polyvinylalkohol, nebo směs obou uvedených látek v hmotnostním poměru od 1 : 2 do 2 : 1, s výhodou 1 : 1, jako fluorescenční látky obsahuje 0,1 až 1 % hmotnosti směsi sodné nebo amonné soli fluoresceinu a rhodaminu v poměru 10 : 1 až 1 : 1, jako fluorescenční stimulator obsahuje 0,1 až 2 % hmotnosti zjasňovače na bázi sodné soli 4,4'-bis-/triazinyl-amino-stilben/-2,2'-disulfonové kyseliny, nebo 7-amino-4-methylkumarinu, jako organické rozpouštědlo obsahuje 2 až 15 % hmotnosti jednou nebo dvakrát alkoxylovaného mono- až triethylenglykolu s počtem atomů uhlíku v alkoxy skupinách 1 až 4, jako modifikátor povrchového napětí obsahuje 5 až 30 % hmotnosti alkylarylsulfonátu sodného s počtem atomů uhlíku v alkanické části molekuly 1 až 14 nebo alkylsulfátu sodného s počtem atomů uhlíku 4 až 16 nebo alkylalkoxisulfátu sodného s počtem alkoxyjednotek 2 až 6 a s počtem atomů uhlíku v alkylu 6 až 16 nebo jejich směsi, přičemž zastoupení každé jednotlivé složky modifikátoru povrchového napětí vůči druhé nebo i vůči druhé a třetí je rovno nebo vyšší než 5 % relativních, dále obsahuje 0,1 až 2 % hmotnosti amoniaku nebo ethanolaminu s primární, sekundární nebo terciární aminoskupinou, popřípadě ekvimolární směsi uvedených bazických sloučenin nebo směsi nejméně jedné látky z uve-

dených bází s halogenidem nebo octanem jednomocného kationtu, s výhodou s chloridem nebo octanem amonným, v hmotnostním poměru 1 : 0,005 až 1 : 1, s výhodou 1 : 0,1 až 1 : 0,5, a 55 až 90 % hmotnosti vody.

Vývoj v oblasti psacích strojů, kódovacích jednotek a tiskařských zařízení pokročil natolik, že dosavadní provozní kapaliny /inkousty, registrační barvy, razítkové barvy/ nevohovují speciálním požadavkům, které jsou na ně kladeny.

Inkoust či registrační barva musí mít vedle krycích, reaktivních resp. protioděrových vlastností ještě navíc definované povrchové napětí, elektrickou vodivost, luminiscenční schopnosti atd., protože se vývojem dospělo ke kvalitativně novým principům tisku.

Principem tzv. tryskových psacích strojů a tiskáren /tzv. ink jet Systems/ je záznam paprsku inkoustu, který je vystřelován tryskou frekvencí danou zdrojem, elektricky nabit a vychylován v elektrickém poli řízeným počítačem. Podle programu se pohybuje tryska podél válce s papírem a řízený paprsek kreslí tvar písmena nebo znaku rychlostí až 60 km/hod. Jinou variantou je stabilní tryska a pohybující se papír, jako je tomu např. v kódovacích systémech pro automatické třídění poštovních zásilek. U těchto zařízení je navíc nezbytné použití intenzivně fluoreskujících inkoustů, protože na principu fotoelektrického snímání fluorescenčního záření excitovaného ultrafialovým zdrojem je řešena elektronika, která ovládá mechanismus třídění zásilek. Další novou společnou vlastností inkoustů pro tryskové psací systémy je nepřítomnost mechanických nečistot až do ϕ 0,2 μ m a odolnost proti vysychání v trysce při odstavení stroje.

Inkousty pro tryskový tisk jsou připraveny na vodné nebo organické bázi. Principiálně jsou to pravé roztoky barviv s množstvím různých přísad. Tak např. proti zasychání inkoustu v trysce se doporučuje glycerín, resp. glykoly, ale nelze překročit koncentraci, která by působila nepřijatelné zvýšení viskozity.

Protože inkoust v zařízeních obvykle cirkuluje, je nebezpečí zvyšování viskozity odparem těkavějších složek, které by proto měly být nosnou složkou systému. Dále musí být přítomny složky schopné ionizaci v elektrickém poli, což jsou obecně anorganické soli nebo jejich směsi v koncentracích do 2 % hmotnosti. Protože se používá celá škála barviv, která nejsou vždy dostatečně fixována na celulózový podklad, je běžné použití polymerních složek různého chemického složení, které lépe fixují barevné složky na papír.

V inkoustech pro tryskové systémy jsou často přítomny také solubilizační složky, jako je N-metyl-2-pyrrolidon, N-vinylpyrrolidon atd., obvykle v koncentracích v 0,5 až 4 % hmotnosti. Jako baktericidní přísady se používá například 6-acetoxy-2,4-dimethyl-m-dioxan, jako přísady k úpravě pH se přidávají nětčké etanolaminy /2 až 10 %/, protože funkční oblast použitých barviv leží často v alkalické oblasti. Stabilita, která je důležitým požadavkem při použití, je velmi důležitým parametrem jakosti inkoustu, protože vylučování složek v podobě zákalu či přímo úsad znemožňuje provoz ucpáváním tryskových cest. Zvláště závažná je proto volba vhodného polymerního systému, protože např. deriváty celulózy mají sklon ke změně viskozity a tvorbě úsad interakcí s reaktivními barvivy. Podle patentu US 3 846 141 obsahuje inkoust 0,5 až 7 % vodorozpuštěného barviva, 5 až 40 % směsi nižšího alkoxytriglykolu a jedné látky ze skupiny polyethylenglykolu, s molekulovou hmotností 600, polypropylenglykolu s molekulovou hmotností 425, alkyletherethylenglykolu a další.

Kompozice má podle složení viskozitu 0,1 až 1 cPas /25 °C/ a specifický odpor menší než 150 cm^{-1} . Jako solubilizační složka ke stabilizaci barviv ve vodném roztoku je přítomen N-metyl-2-pyrrolidon do 5 % hmotnosti. Inkoust pro tryskový tisk podle patentu US 4 176 361 obsahuje vodorozpuštěné barvivo v koncentraci 2 až 12 % hmotnosti ve směsném rozpouštědle /40 až 80 %/ a vodě.

Rozpouštědlo je směsí některých z dále uvedených látek: ethylenglykol, propylenglykol, trimethylenglykol, glycerín, 1, 3 ; 2,3 nebo 1,4-butandiol atd. Směs dále obsahuje anti-septickou přísadu a do 1 % hmotnosti neionogenní povrchově aktivní látky.

Autoři inkoustu podle patentu US 4 170 482 doporučují jako vodorozpustná organická rozpouštědla hydroxylovaná nebo alkoxylovaná acetylenické struktury, které dávají výrobku lepší provozní vlastnosti jako je jemný tisk, možnost modulace síly záznamu elektrickým polem atd.

Látky typu permetylovaného tetraethylenpentaminu dodávají podle patentu US 4 155 768 resp. US 4 197 135 inkoustům pro tryskový tisk odolnost proti smytí vodou.

Nezbytná je přítomnost solí schopných ionizace pro úpravu vodivosti resp. specifického odporu inkoustových kompozic, jako je např. Glauberova sůl, chlorid sodný /US patent 4 196 006/, rhodanid draselný /patent US 4 070 322/.

Dále jsou patentovány nejrůznější barevné kombinace komerčních barviv s cílem dosáhnout žádaného odstínu /patenty US 4 184 881, US 197 135/.

Uvedené inkousty pro tryskový tisk mají některé nevýhody zvláště v systémech, kde dlouhodobě cirkulují a jsou přístupné vlivům prostředí jako je vzdušný oxid uhličitý, prach z celulózových vláken a papírenských plniv.

Praktickým důsledkem těchto negativních vlivů je pokles kvantového výtěžku fluorescence, vzestup viskozity nad únosnou mez, ztráta elektrických vlastností, což má za následek nutnost výměny inkoustové náplně v agregátu.

Výše uvedené nevýhody nemá fluorescenční inkoust pro tisk na papír s využitím tryskových tiskáren podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že jako fixační složku obsahuje 1 až 5 % hmotnosti vodorozpustné polymerní látky s relativní molekulovou hmotností 10^5 až 10^7 , s výhodou alkalizovaný kopolymer styren-maleinanhydridu nebo polyvinylalkohol, nebo směs obou uvedených látek v hmotnostním poměru od 1 : 2 do 2 : 1, s výhodou 1 : 1, jako fluorescenční látky obsahuje 0,1 až 1 % hmotnosti směsi sodné nebo amonné soli fluoresceinu a rhodaminu v poměru 10 : 1 až 1 : 1, jako fluorescenční stimulátor obsahuje 0,1 až 2 % hmotnosti zjasňovače na bázi sodné soli 4,4'-bis-/triazinylaminostilben/-2,2'-disulfonové kyseliny, nebo 7-amino-4-methylkumarinu, jako organické rozpouštědlo obsahuje 2 až 15 % hmotnosti jednou nebo dvakrát alkoxylovaného mono- až triethylenglykolu s počtem atomů uhlíku v alkoxykupinách 1 až 4, jako modifikátor povrchového napětí obsahuje 5 až 30 % hmotnosti alkylarylsulfonátu sodného s počtem atomů uhlíku v alkanické části molekuly 1 až 14 nebo alkylsulfátu sodného s počtem atomů uhlíku 4 až 16 nebo alkylelkoxyulfátu sodného s počtem alkoxyjedenotek 2 až 6 s počtem atomů uhlíku v alkylu 6 až 16 nebo jejich směsi, přičemž zastoupení každé jednotlivé složky modifikátoru povrchového napětí vůči druhé nebo vůči druhé a třetí je rovno nebo vyšší než 5 % relativních, a dále obsahuje 0,1 až 2 % hmotnosti amoniaku nebo ethanolaminu s primární, sekundární nebo terciární aminoskupinou, popřípadě ekvimolární směsi uvedených bazických sloučenin nebo směsi nejméně jedné látky z uvedenýchází s halogenidem nebo octanem jednomocného kationtu, s výhodou s chloridem nebo octanem amonným, v hmotnostním poměru 1 : 0,005 až 1 : 1, s výhodou 1 : 0,1 až 1 : 0,5, a 55 až 90 % hmotnosti vody.

Prostředek podle vynálezu je výjimečně stabilní směs s velmi vysokým kvantovým výtěžkem fluorescence v oblasti 560 nm, až o 50 % vyšším než u doposud známých prostředků.

Vysoké stability bylo dosaženo mimo jiné též použitím polymerní kompozice s význačnou funkcí sodných, draselných resp. amonných kationtů vázaných na polymerním řetězci. Její funkce se příznivě projevuje též ve tvorbě velmi homogenních povrchových filmů, které jsou schopny dlouhodobě zajistit vysoký výtěžek fluorescence. Složení přípravku je blíže objasněno na následujících příkladech provedení.

Příklad 1

680 g alkalizovaného styren-maleinanhydridového polymeru se rozpustí ve 2 l destilované horké vody /roztok 1/. Samostatně se rozpustí 80 g fluoresceinu - kyseliny ve 100 ml čpavku /26 %/, /roztok 2/, 14 g rhodaminu v 500 ml horké vody /roztok 3/ a 200 g sodné soli 4,4'-bis-/triazinylamino-/stilben-2,2'-disulfonové kyseliny v 5 l horké vody /roztok 4/. Dále se ke 2 l ethylenglykolmonoethylétheru přidá 6 l dest. vody, 300 ml amoniaku /26 %/, 4 l 40% roztoku C_{12} -alkyl- C_6 aryl-sulfonátu sodného (roztok 5).

Získaných pět transparentních roztoků je smícháno v pořadí: 5, 2, 3, 4, 1; přičemž obzvláště pomalu a za stálého míchání při 50 °C se provádí poslední míšící krok. Získaná kompozice se doplní vodou na 20 l a zfiltrují se keramickou fritou S3. Získá se čirá, v průhledu vínově červená kapalina s intenzivní oranžovou fluorescencí při excitaci zářením o vlnové délce 360 nm. Je vhodná hlavně pro tryskové tiskárny linek určených k automatickému třídění poštovních zásilek.

Příklad 2

0,7 g rhodaminu se rozpustí v 50 ml destilované vodě, přidá se 20 ml čpavku /26 %/ a 4 g fluoresceinu - kyseliny. Po dokonalém rozpuštění se přidá 80 g dodecylfenylsírany sodného a směs se za teploty 60 °C zhomogenizuje. Získaný červený roztok se smíchá s roztokem obsahujícím 10 g 4,4'-bis-/triazinylamino-/stilben-2,2'-disulfonátu sodného, 34 g polyvinylalkoholu v 500 ml destilované vody, 90 ml ethylenglykolmonoethylétheru a 10 ml diethylenglykoldiethylétheru. Získaný transparentní roztok se doplní destilovanou vodou na 1 l a filtruje se přes keramickou fritu S3. V porovnání s příkladem č. 1 se produkt vyznačuje sníženou pěnilostí.

Příklad 3

50 g ekvimolární směsi C_{12} -alkylbenzensulfonátu-Na, C_{12} akrylsulfonátu-Na, C_{12} alkylethoxysulfátu-Na s 2 ethoxyskupinami v molekule rozpuštěné v 50 g vody se směsí s 1,2 g směsí fluorescein + rhodamin /1,05 g + 0,15 g/ rozpuštěné v 10 g vody.

Přidá se 1 g ekvimolární směsi NH_4OH + diethanolamin, 20 g 4,4'-bis-/triazinylamino-/stilben-2,2'-disulfonátu sodného v 50 g vody, 10 g směsi poloviční sodná sůl styren-maleinanhydridu + polyvinylalkohol /hmotnostní poměr 1 : 1/ ve 350 g vody a nakonec 20 g diethylenglykoldiethylétheru. Směs se doplní vodou na objem 1 l, důkladně homogenizuje na vodní lázni a zfiltruje. Prostředek lze s výhodou uplatnit jako fluorescenční razítkový inkoust.

Příklad 4

9 g barviva sestávajícího z fluoresceinu + rhodaminu v hmotnostním poměru 1 : 1 rozpuštěného v 50 g vody alkalizované 17 g monoethanolaminu a 2 g octanu amonného se za míchání pomalu přidává do roztoku, obsahujícího 1,1 g sodné soli 4,4'-bis-/triazinylamino-/stilben-2,2'-disulfonové kyseliny, 224 g směsi C_{12} -alkylbenzensulfonátu sodného a C_{12} alkylethoxysulfátu sodného /hmot. poměr 3 : 1/ a 50 g vody. Do vzniklé směsi se přidá 145 g diethylenglykolmonoethylétheru, 3 g chloridu amonného, 1 g dichlorfenolu a nakonec 40 g styren-maleinanhydridového kopolymeru, alkalizovaného na amonnou sůl a rozpuštěného ve 400 g vody. Směs se zhomogenizuje při 50 °C na vodní lázni, po ochlazení se doplní vodou na objem 1 l a zfiltruje.

Prostředek je vhodný pro cirkulační systémy s průměrem trysek přes 1 mm v tiskárnách, kde je žádána vysoká sytost a červenější odstín barvy s ohledem na detekční zařízení. Tisk s využitím tohoto prostředku je po vyschnutí nesmytelný vodou.

Příklad 5

5 g kompozice barviv (4,5 g fluoresceinu + 0,5 g rhodaminu), 10 g 4,4'-bis-/triazinyl-amino-/stilben-2,2'-disulfonanu sodného, 15 g NH_4OH /26 %/ a 5 g octanu amonného rozpustěných v 50 g vody se přidá k 200 g C_{12} alkybenzensulfonanu sodného zředěného 100 g vody, 10 g $\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_4$, 100 g ethylenglykoldiethyletheru a 0,05 g směsi kresolů.

Tato kapalina se zahřeje na cca 50 °C a za míchání se k ní přidá 50 g směsi alkali-zovaný styren-maleinanhydrid-polyvinylalkohol /3 : 2 hmot./, rozpustěné ve 450 ml vody předem zahřáté na teplotu 50 °C. Po homogenizaci se prostředek ochladí, doplní vodou na 1 l a zfiltruje.

Vysoká elektrická vodivost prostředku /4,5 S.m^{-1} / a kinetická viskozita kolem 5,5 až 6 $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ a nízké povrchové napětí /27 nN.m^{-1} / činí tuto kapalinu zvláště vhodnou pro tryskové tiskárny počítačových terminálů.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Fluorescenční inkoust pro tisk na papír s využitím tryskových tiskáren, obsahující fixační složku, fluorescenční látky, fluorescenční stimulátor, organické rozpouštědlo, modifikátor povrchového napětí, látky upravující pH a vodu, vyznačující se tím, že jako fixační složku obsahuje 1 až 5 % hmotnosti vodorozpustné polymerní látky s relativní molekulovou hmotností 10^5 až 10^7 , s výhodou alkalizovaný kopolymer styren-maleinanhydridu nebo polyvinylalkohol, nebo směs obou uvedených látek v hmotnostním poměru od 1 : 2 do 2 : 1, s výhodou 1 : 1, jako fluorescenční látky obsahuje 0,1 až 1 % hmotnosti směsi sodné nebo amonné soli fluoresceinu a rhodaminu v poměru 10 : 1 až 1 : 1, jako fluorescenční stimulátor obsahuje 0,1 až 2 % hmotnosti zjasňovače na bázi sodné soli 4,4'-bis-/triazinylamino-stilben-/2,2'-disulfonové kyseliny, nebo 7-amino-4-methylkumarinu, jako organické rozpouštědlo obsahuje 2 až 15 % hmotnosti jednou nebo dvakrát alkoxylovaného mono- až triethylenglykolu s počtem atomů uhlíku v alkoxy skupinách 1 až 4, jako modifikátor povrchového napětí obsahuje 5 až 30 % hmotnosti alkylarylsulfonátu sodného s počtem atomů uhlíku v alkanické části molekuly 1 až 14 nebo alkylsulfátu sodného s počtem atomů uhlíku 4 až 16 nebo alkylalkoxysulfátu sodného s počtem alkoxyjednotek 2 až 6 a s počtem atomů uhlíku v alkylu 6 až 16 nebo jejich směsi, přičemž zastoupení každé jednotlivé složky modifikátoru povrchového napětí vůči druhé nebo i vůči druhé a třetí je rovno nebo vyšší než 5 % relativních, a dále obsahuje 0,1 až 2 % hmotnosti amoniaku nebo ethanolaminu s primární, sekundární nebo terciární aminoskupinou, popřípadě ekvimolární směsi uvedených bazických sloučenin nebo směsi nejméně jedné látky z uvedenýchází s halogenidem nebo octanem jednomocného kationtu, s výhodou s chloridem nebo octanem amonným, v hmotnostním poměru 1 : 0,005 až 1 : 1, s výhodou 1 : 0,1 až 1 : 0,5 a 55 až 90 % hmotnosti vody.

2. Fluorescenční inkoust podle bodu 1 vyznačený tím, že obsahuje 0,1 až 1 % hmotnosti složky upravující elektrickou vodivost prostředku, například halogenid nebo síran nebo fosforečnan nebo octan, obsahující jednomocný kation, s výhodou chlorid, síran, octan nebo fosforečnan amonný.

3. Fluorescenční inkoust podle bodu 1 vyznačený tím, že obsahuje bakteriostatickou složku v množství 0,005 až 0,1 % hmotnosti na bázi derivátů fenolu respektive krezolu.