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

(10) **DE 600 24 734 T2** 2006.08.24

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 077 239 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 24 734.1**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 306 541.4**
(96) Europäischer Anmeldetag: **01.08.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **21.02.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **14.12.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.08.2006**

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

(30) Unionspriorität:
376272 **17.08.1999** **US**

(73) Patentinhaber:
Hewlett-Packard Development Company, L.P., Houston, Tex., US

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(72) Erfinder:
Kabalnov, Alexey S., Corvallis, US

(54) Bezeichnung: **Verstärkter Farbton und Kantenschärfe von Tinten auf Farbstoffbasis durch Tintenunterdrucken unter Verwendung von Vesikel-Technik**

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

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf Tintenstrahltinten gerichtet, und insbesondere auf Tintenstrahltintenzusammensetzungen zum Erhöhen einer Farbintensität und Kantenschärfe, sowie einem Verbessern eines Farbe-zu-Farbe-Verlaufens, einer Wasserfestigkeit, einer optischen Dichte von zusammengesetztem Schwarz und eines Verringerns eines Durchschlagens.

HINTERGRUND DER TECHNIK

[0002] Es besteht ein beträchtlicher Bedarf nach einer besseren Tintenstrahlbildqualität. Die geringe Kantenschärfe, das Farbe-zu-Farbe-Verlaufen und die geringe Farbintensität, sowie eine geringe Wasserfestigkeit und ein Verschmieren scheinen die Hauptnachteile eines Tintenstrahldruckens zu sein und diese Erfindung spricht diese Probleme an.

[0003] Es ist gut bekannt, dass Tinten farbstoff- oder pigmentbasiert sein können. Bei farbstoffbasierten Tinten ist das Farbmittel in einem molekular dispergierten Zustand vorhanden. Bei pigmentbasierten Tinten ist das feste Farbmittel in dem Tintenträgermittel suspendiert. Sowohl farbstoff- als auch pigmentbasierte Tinten weisen ihre Vorteile und Nachteile auf. So liefern farbstoffbasierte Tinten lebendige, gesättigte Farben. Weil lebendige Farben mit einem relativ geringen Tintenvolumen erreicht werden können, ist das Trocknen relativ kurz und die Ausdrucke zeigen wenig Verschmieren, Runzeln und Kräuseln. Pigmentierte Tinten jedoch sind durch stumpfere Farben gekennzeichnet, aber weisen eine bessere Kantenschärfe, ein besseres Durchschlagen und eine bessere Wasserfestigkeit auf.

[0004] Es wurden mehrere Techniken versucht, um die Farblebendigkeit, Kantenschärfe, Wasserfestigkeit und das Verlaufen zu verbessern. Eine derartige Technik ist ein Unterdrucken, was das Farbmittel an die Oberfläche des Papiers stratifizieren hilft, ein dochtmäßiges Fließen reduziert und eine Farbleistungsfähigkeit verbessert. Ein Unterdrucken ist als ein Aufbringen eines transparenten Fluids auf ein Substrat vor der Tintenaufbringung definiert. Es gibt mehrere Patente, die die Technik eines Unterdruckens für eine bessere Wasserfestigkeit und eine Verlaufsteuerung ansprechen; siehe z. B. das US-Patent 5,624,484, „Liquid Composition and Ink Set, and Image-Forming Process and Apparatus Using the Same", erteilt an K. Takahashi u. a. am 29. April 1997, und das US-Patent 5,640,187, „Ink Jet Recording Method and Ink Jet Recording Apparatus Therefor", erteilt an A. Kashiwazaki u. a. am 17. Juni 1997, beide an Canon übertragen; das US-Patent 5,723,179, „Method and Composition for Obtaining Waterfast Images From Ink Jet Inks", erteilt an R.W. Wong u. a. am 3. März 1998 und übertragen an Xerox Corp.; und das US-Patent 5,746,818, „Pigment Ink Composition Capable of Forming Image Having No Significant Bleeding cr Feathering", erteilt an M. Yatake am 5. Mai 1988 und übertragen an Seiko Epson. Der zugrundeliegende Gedanke bei einem. Unterdrucken besteht darin, die Farbstoffe mit entgegengesetzt geladenen Spezies zu binden. Beispielsweise können anionische Farbstoffe durch ein kationisches Polymer gebunden werden und kationische Farbstoffe können durch ein anionisches Polymer gebunden werden. Das klare Unterdruckfluid wird unten als ein Fixiererfluid oder ein Fixierer bezeichnet.

[0005] Es ist bekannt, dass ein Unterdrucken die Farbintensität (oder bei Schwarz eine optische Dichte) von pigmentierten Dispersionen, wie beispielsweise kohleschwarzbasierten Tinten, erhöhen kann. Beispielsweise sind schwarze Tinten bei Hewlett-Packards Drucker DeskJet 890C mit einem zusammengesetzten Schwarz untergedruckt, was in einer beträchtlichen Verstärkung der optischen Dichte resultiert. Ferner ist normalerweise die Kantenschärfe von untergedruckten, pigmentierten Tinten verbessert.

[0006] Bei farbstoffbasierten Tinten jedoch erhöhen die auf dem Gebiet bekannten Unterdrucktechniken eine Farbintensität nur marginal oder verringern dieselbe in den meisten Fällen. Wie aus dem oben erwähnten US-Patent 5,723,179 geurteilt werden kann, verringerte somit ein Unterdrucken die optische Dichte der Bilder (obwohl ein Unterdrucken dieselben wasserfest machte). Gleichermaßen verbessert bei dem im Handel erhältlichen Drucker Canon BJC-700 ein Unterdrucken die Kantenschärfe und ein Verlaufen, aber verringert die Farblebendigkeit (siehe Beispiele unten). Die Verringerung einer Farbintensität kommt unter anderem von der einfachen Erhöhung bei dem Volumen einer Flüssigkeit, das auf das Papier gegossen wird. Als eine Folge des höheren Flüssigkeitsvolumens dringt der Komplex des Farbstoffs mit dem untergedruckten Fixierer tiefer in das Papier ein und die Farbintensität geht etwas verloren. Was die Kantenschärfe farbstoffbasierter Systeme betrifft, so verbessert sich dieselbe häufig, aber auf Kosten einer schlechteren Flächenausfülleinheitlichkeit. Bilder mit untergedrucktem Farbstoff zeigen häufig eine „Melierung" und „verschwommene Farbe", vermutlich wegen dem geringen Punktgewinn und einer Farbstoffaggregation.

[0007] Ein anderer Ansatz zum Verbessern der Farbleistungsfähigkeit, Wasserfestigkeit und Kantenschärfe ist die Eingliederung der farbigen Farbstoffe in Oberflächenaktiv-Mittel-Aggregate in Lösung. Somit wird in dem US-Patent 5,226,957 mit dem Titel „Solubilization of Water-Insoluble Dyes via Microemulsions for Bleedless, Non-Threading, High Print Quality Inks for Thermal Inkjet Printers", erteilt an P. Wickramanayake am 13. Juli 1993 und an die gleiche Anmelderin wie die vorliegende Anmeldung übertragen, vorgeschlagen, einen öllöslichen Farbstoff in eine Mikroemulsion einzugliedern, die Lösungsmittel, oberflächenaktive Mittel, Co-Tenside und Wasser enthält. In einem anderen Patent, das an P. Wickramanayake erteilt ist, dem US-Patent 5,565,022, „Fast-Drying, Bleed-Free Ink-Jet Ink Compositions", erteilt am 15. Oktober 1996 und an die gleiche Anmelderin wie die vorliegende Erfindung übertragen, wird vorgeschlagen, einen Farbstoff in eine Mischung aus einem organischen Lösungsmittel, einem oberflächenaktiven Mittel und Wasser einzugliedern, so dass der Farbstoff und das wasserunlösliche Lösungsmittel durch das oberflächenaktive Mittel löslichgemacht werden. In dem US-Patent 5,643,357, „Liquid Crystalline Ink Compositions", erteilt an M.P. Brenton u. a. am 1. Juli 1997 und übertragen an Xerox Corp., ist eine Tintenzusammensetzung vorgeschlagen, die ein oberflächenaktives Mittel und einen öl- oder alkohollöslichen Farbstoff und Wasser enthält. Die Formulierung unterliegt auf ein Erwärmen hin einem Phasenübergang von einer Mikroemulsionsphase zu einer lamellaren Phase, was die Tinten auf die Oberfläche des Papiers zu schichten hilft, wenn das Drucksubstrat erwärmt ist. Das US-Patent 5,492,559, „Liquid Crystalline Microemulsion Ink Compositions", erteilt an J.F. Oliver u. a. am 20. Februar 1996 und übertragen an Xerox Corp., beschreibt eine Tintenformulierung, die eine wässrige Phase, eine Ölphase und ein oberflächenaktives Mittel und einen öllöslichen Farbstoff enthält, derart, dass das System bei abnehmender Temperatur einem Übergang von einem Mikroemulsions- zu einem flüssigkristallinen Zustand unterliegt. Die Verwendung eines anderen Typs von Oberflächenaktiv-Mittel-Aggregaten, Bläschen, bei einem Tintenstrahldrucken wurde zuerst in dem US-Patent Nr. 4,783,220, „Vesicle Ink Compositions", erteilt an R.C. Gamble u. a. am B. November 1988 und gemeinschaftlich übertragen an Xerox und Vestar, vorgeschlagen. Die Patentinhaber offenbaren Bläschentintenzusammensetzungen, bei denen die Farbstoffe in der Doppelschicht des oberflächenaktiven Mittels gelöst sind. Dies soll eine Wasserfestigkeit der Bilder verbessern. Die Patentinhaber offenbaren unterschiedliche Typen von Bläschen bildenden, oberflächenaktiven Mitteln, einschließlich Phospholipiden, Dioctadecylammoniumbromid, Diacylglyceriden und der ethoxylierten Derivate derselben.

[0008] In dem US-Patent Nr. 5,626,654, „Ink Compositions Containing Liposomes", erteilt an M.P. Breton u. a. am 6. Mai 1997 und übertragen an Xerox, offenbaren die Patentinhaber Bläschen in einer Tinte, wobei die Bläschen zumindest teilweise polymerisiert sind. Ferner offenbaren die Patentinhaber die Verwendung von entgegengesetzt geladenen Bläschen und Farbstoffen oder kovalent gebundenen, Bläschen bildenden Lipiden und Farbstoffen. Der Vorteil dabei soll „die hervorragende Kantenqualität und optische Dichte" sein.

[0009] Das US-Patent Nr. 5,633,109, „Ink Compositions with Liposomes Containing Photochromic Compounds", erteilt an C.A. Jennings am 27. Mai 1997 und übertragen an Xerox Corporation, offenbart eine Tintenzusammensetzung, die ein wässriges, flüssiges Trägermittel, ein photochromes Material und ein Bläschen bildendes Lipid aufweist. Die Tintenzusammensetzungen sind photochrom; das heißt, die Tinten weisen zwei unterschiedliche Zustände auf, die jeweils ein unterschiedliches Absorptionsspektrum aufweisen, und können durch eine geeignete Aussetzung der gedruckten Tinte einer Strahlung der geeigneten Wellenlänge von einem Zustand zu dem anderen umgeschaltet werden.

[0010] Das US-Patent Nr. 5,788,749, „Pigmented Ink Compositions Containing Liposomes", erteilt an M.P. Breton u. a. am 4. August 1998 und übertragen an Xerox, spricht die Verwendung von Liposomen für pigmentierte Tinten an. Die beanspruchten Vorteile sind eine „hervorragende Kantenrauhigkeit und hervorragende optische Dichten".

[0011] In dem US-Patent Nr. 5,772,743, „Ink Compositions for Thermal Ink-jet Printing", erteilt an K.P. Grundlach u. a. am 30. Juni 1998 und übertragen an Xerox, offenbaren die Patentinhaber die Verwendung spezifischer, fluorierter, Bläschen bildender, oberflächenaktiver Mittel.

[0012] Ein jüngeres Patent, das an M. Gore erteilt ist, das US-Patent 5,911,816, „Liposomal Ink Compositions with Water-Insoluble Dyes and Pigments", erteilt am 15. Juni 1999 und übertragen an die gleiche Anmelderin wie die vorliegende Anmeldung, betrifft die Stabilisierung von pigmentierten Dispersionen durch Bläschen.

[0013] Die EP-A-0532185 offenbart die Minderung eines Farbverlaufens unter Verwendung von Tintenstrahltinten, die zwitterionische oberflächenaktive Mittel oder ionische oder nichtionische Amphiphile aufweisen. Die Tinten weisen ein Trägermittel und einen kationischen Farbstoff, ein Lösungsmittel mit geringer Viskosität und hohem Siedepunkt und eines oder zwei Amphiphile in Konzentrationen über der kritischen Mizelle-Konzentration (cmc = critical micelle concentration) auf.

[0014] Es bleibt jedoch ein Bedarf nach einem Verfahren zum Erhöhen einer Farbintensität, Kantenschärfe und Wasserfestigkeit und zum Reduzieren eines Farbe-zu-Farbe-Verlaufens bei farbstoffbasierten Tintenstrahltinten bestehen. Genauer gesagt verbessern bisher bekannte Unterdrucktechniken eine Wasserfestigkeit und ein Verlaufen von farbstoffbasierten Systemen, aber machen die Farbe der Bilder matt. Gleichermaßen sind auf dem Gebiet bekannte und oben als Referenzen beschriebene Bläschen- und Mizellar-Oberflächenaktiv-Mittel-Systeme durch wasserfeste, aber sehr matte Farben gekennzeichnet.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0015] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Farbintensität erhöht, wird ein Farbe-zu-Farbe-Verlaufen reduziert und werden eine Kantenschärfe, eine Wasserfestigkeit und ein Durchschlagen von farbstoffbasierten Tinten durch ein Einsetzen eines Unterdruckens in Kombination mit Bläschen verbessert. Eine derartige Kombination liefert einen unerwarteten Vorteil gegenüber jedem derselben, wenn getrennt angewandt. Genauer gesagt werden sehr hohe Farbintensitätswerte für die Primär- und Binärfarben zugreifbar.

[0016] Die vorliegende Erfindung umfasst ein zweiteiliges Farbdrucksystem, d. h. die Tinten und den Fixierer. Die Tinten der vorliegenden Erfindung sind farbstoffbasiert und enthalten eine Mehrzahl von Bläschen. Die Farbstoffe der vorliegenden Erfindung sind wasserlöslich und sind zwischen dem Inneren und dem Äußeren der Bläschen verteilt. Dies macht diese Bläschentinten unterschiedlich von diesen, die im Stand der Technik bekannt sind, bei denen öllösliche Farbstoffe in die Doppelschicht des oberflächenaktiven Mittels eingegliedert waren. Obwohl die Tatsache, dass die öllöslichen Farbstoffe in der Doppelschicht des oberflächenaktiven Mittels gelöst sind, die Wasserfestigkeit des Bildes verbessert, beeinträchtigt dieselbe die Farblebendigkeit wesentlich, weil die Farbstoffbeladung in die Tinten durch die Löslichkeit des Farbstoffs in den Doppelschichten und durch die Volumenfraktion des Doppelschicht bildenden, oberflächenaktiven Mittels in dem System begrenzt ist. Das Letztere ist natürlich durch die Viskosität von Tintenstrahltinten begrenzt, die normalerweise etwa 4 cP nicht überschreiten kann.

[0017] Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel können die Bläschen neutral, zwitterionisch sein oder die Ladung des gleichen Vorzeichens wie die Farbstoffmoleküle tragen. Bei anionischen Farbstoffen muss somit das Bläschen bildende, oberflächenaktive Mittel insgesamt neutral oder anionisch sein, während bei kationischen Farbstoffen das oberflächenaktive Mittel insgesamt neutral oder kationisch sein muss. Die Mischung mehrerer Bläschen bildender, oberflächenaktiver Mittel, einschließlich der oberflächenaktiven Mittel der entgegengesetzten Ladung, ist ebenfalls möglich, vorausgesetzt, dass die Gesamtbläschenladung bei dem gleichen Vorzeichen wie dasselbe der Farbstoffe bleibt. Ferner kann die Bläschenladung durch ein Hinzufügen eines Polyelektrolyts, hierin auch ein polymeres Bindemittel genannt, gesteuert werden, so dass das Polymer durch einen gewissen physikalischen oder chemischen Mechanismus an die Oberfläche der Bläschen gebunden ist. Bei anionischen Farbstoffen wiederum muss das Polymer anionisch sein und bei kationischen Farbstoffen muss es kationisch sein.

[0018] Die Farbtinten der vorliegenden Erfindung sind durch einen klaren Fixierer untergedruckt, der ein Polymer, oder ein Salz eines mehrwertigen Ions, mit dem Vorzeichen enthält, das entgegengesetzt zu der Nettoladung der Bläschen ist. Durch ein Verwenden eines Unterdruckens schichtet man die Farbstoffmoleküle, die in die Bläschen-„Beutel" vorgepackt sind, auf die Oberfläche des Papiers, wie es beispielsweise in **Fig. 2** gezeigt und unten genauer erörtert ist. Nachdem die Farbstoffmoleküle geschichtet sind, werden dieselben chemisch an den entgegengesetzt geladenen Fixierer gebunden. Dies ermöglicht, dass man die Farbleistungsfähigkeit der Tinten wesentlich verbessern kann und zu der gleichen Zeit eine Wasserfestigkeit, Kantenschärfe, ein Verlaufen und ein Durchschlagen verbessern kann.

[0019] Deshalb ist ein farbstoffbasiertes Tintenstrahldrucksystem vorgesehen, das cyanfarbene, gelbe und magentafarbene Tinten aufweist, wobei jede Tinte in einem getrennten Tintenstift enthalten ist. Jede Tinte enthält zumindest einen wasserlöslichen Farbstoff und Bläschen. Die Bläschen sind in einer Menge vorhanden, die ausreichend ist, um einen wesentlichen Bruchteil von Farbstoffmolekülen innerhalb der Bläschen zu enthalten. Die Bläschen sind aus einem oberflächenaktiven Mittel gebildet, das eine erste elektrische Polarität aufweist. Das Drucksystem weist ferner einen zusätzlichen Stift auf, der einen Fixierer enthält, der eine zweite Polarität aufweist, die entgegengesetzt zu der ersten Polarität ist.

[0020] Ferner ist ein Tintenstrahldrucker, der das farbstoffbasierte Tintenstrahltintendrucksystem umfasst, konfiguriert, um den Fixierer auf ein Druckmedium zu drucken, gefolgt durch ein Drucken zumindest einer Tinte auf dem Fixierer.

[0021] Gemäß der Erfindung ist ferner ein Verfahren zum Verbessern einer Farbintensität, eines Farbe-zu-Farbe-Verlaufens und einer Kantenschärfe bei einer farbstoffbasierten Tintenstrahltinte vorgesehen. Das Verfahren weist folgende Schritte auf:

(a) Bereitstellen eines Tintensatzes, der cyanfarbene, gelbe und magentafarbene Tinten aufweist, wobei jede Tinte in einem getrennten Stift enthalten ist und zumindest einen wasserlöslichen Farbstoff und Bläschen enthält, wobei die Bläschen in einer Menge vorhanden sind, die ausreichend ist, um einen wesentlichen Bruchteil von Farbstoffmolekülen innerhalb der Bläschen zu enthalten, wobei die Bläschen aus einem oberflächenaktiven Mittel gebildet sind, das eine erste elektrische Ladungspolarität aufweist;

(b) Bereitstellen eines zusätzlichen Stifts, der einen Fixierer enthält, der eine zweite Polarität aufweist, die entgegengesetzt zu der ersten Polarität ist;

(c) Drucken des Fixierers auf ein Druckmedium; und

(d) Drucken zumindest einer Tinte auf den Fixierer.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0022] Fig. 1a ist ein schematisches Diagramm, das eine Mizelle zeigt;

[0023] Fig. 1b ist ein schematisches Diagramm, das ein Bläschen zeigt;

[0024] Fig. 2 ist ein schematisches Diagramm, das das Binden eines negativ geladenen Bläschens an eine positiv geladene Fixierpolymerschicht zeigt, die an der Druckoberfläche von Papier gebildet ist;

[0025] Fig. 3a und Fig. 3b sind a*-b*-Farbraumauftragungen von zwei unterschiedlichen Tinten auf Champion-Data-Copy-Papier (Fig. 3a) und auf Hewlett-Packard-Premium-Photopapier (Fig. 3b); und

[0026] Fig. 4 zeigt die Werte optischer Dichte von zusammengesetztem Schwarz zweier unterschiedlicher Tinten mit und ohne Fixierer auf Champion-Data-Copy-Papier.

BESTE MODI ZUM AUSFÜHREN DER ERFINDUNG

[0027] Nun wird detailliert Bezug auf ein spezifisches Ausführungsbeispiel der vorliegenden Erfindung genommen, das den gegenwärtig durch den Erfinder betrachteten, besten Modus zum Praktizieren der Erfindung darstellt. Alternative Ausführungsbeispiele sind ebenfalls kurz beschrieben, wenn zutreffend.

[0028] Alle Konzentrationen hierin sind in Gewichtsprozent, wenn es nicht anderweitig angegeben ist. Die Reinheit aller Komponenten ist diese, die in der normalen kommerziellen Praxis für thermische Tintenstrahltinten eingesetzt wird. Einige der Ausdrücke, die diese Anmeldung hindurch verwendet werden, sind unten definiert.

Definitionen.

Farbmessung: Helligkeit-Farbintensität-Farbton-Werte

[0029] Wie es gut bekannt ist, kann die Farbe, wie dieselbe durch Menschen wahrgenommen wird, durch den Satz von drei numerischen Werten vollständig gekennzeichnet werden. Einer der Wege, um die Farbdaten zu präsentieren, ist das Zylinderkoordinatensystem Helligkeit-Farbintensität-Farbton (L*C*h). Die Farbtonwerte werden in Grad gemessen und nehmen die Werte in dem Bereich von 0 bis 360° an. Der Farbtonwinkel h kennzeichnet den Farbtyp, beispielsweise Rot (h ~ 30°), Gelb (h ~ 90°) oder Blau (h ~ 270°). Die Helligkeit L* kennzeichnet, wie hell die Farbe ist, d. h. bewertet die Farbe hinsichtlich hell gegenüber dunkel. L*-Werte können von 0 (perfekt Schwarz) bis etwa 100 variieren. Die Farbintensität schließlich misst, wie gesättigt die Farbe ist, d. h. unterscheidet lebendige Farben von den matten. Die Farbintensitätswerte variieren von 0 (Weiß) bis etwa 80 (hochgesättigte Farben).

[0030] Ein alternativer Weg, um den Farbraum zu präsentieren, ist das orthogonale L*a*b*-Koordinatensystem. Es gibt eine Entsprechung zwischen den L*a*b*- und den L*C*h-Werten, die durch die Gleichungen a* = C*cos(h) und b* = C*sin(h) definiert ist.

Kantenschärfe

[0031] Kantenschärfe ist ein Maß einer Robustheit der Kanten von Bildern. Bei einem Tintenstrahldrucken im

Gegensatz zu z. B. LaserJet® ist die Kantenschärfe typischerweise gering, weil die Tinte dazu neigt, dochtartig entlang den Papierfasern zu fließen. Bei der vorliegenden Anmeldung wird der Kantenschärfefaktor als ein Verhältnis der tatsächlichen Länge einer rauen Kante zu dem kürzesten Abstand, der zwei Punkte an der Kante verbindet, ausgewertet. Folglich ist die Kantenschärfe um so schlechter, je größer dieses Verhältnis ist.

Farbe-zu-Farbe-Verlaufen

[0032] Der Faktor eines Farbe-zu-Farbe-Verlaufens ist der Kantenschärfe ähnlich, mit dem Unterschied, dass derselbe die Robustheit der Linie kennzeichnet, die zwei benachbarte Farbbereiche trennt.

Durchschlagen

[0033] Durchschlagen ist als das Eindringen der Tinte an der Rückseite des Papiers definiert. Dieser Effekt ist unerwünscht und muss reduziert werden, insbesondere falls man auf beiden Seiten des Papiers drucken muss.

Primär- und Binärfarben

[0034] Farbtinten bei einem Tintenstrahldrucken weisen cyanfarbene, magentafarbene und gelbe Farben auf. Folglich sind die Primärfarben Cyan, Magenta und Gelb (C, M, Y). Binärfarben sind die binären Kombinationen derselben, d. h. Blau B = C + M, Rot R = M + Y und Grün G = Y + C. Zusammengesetztes Schwarz (composite black; Comp-K = C + M + Y) ist die schwarze Farbe, die durch ein gemeinsames Drucken von cyanfarbenen, gelben und magentafarbenen Tinten gebildet ist. Dasselbe unterscheidet sich von der echt schwarzen Tinte (echt K), die häufig durch Tintenstrahldrucker als eine getrennte Tintenkassette geliefert wird.

Runzeln und Kräuseln

[0035] Runzeln und Kräuseln sind unumkehrbare Verformungen von Papier nach einem Drucken. Diese Wirkungen neigen dazu, sich mit dem Gesamtvolumen von Tinten, die pro Flächeneinheit aufgebracht sind, zu erhöhen.

Farbeffizienz

[0036] Eine Farbeffizienz ist als das Verhältnis der Farbintensität einer Farbe zu dem aufgebrachten Tintenvolumen bestimmt.

Unterdrucken

[0037] Ein Unterdrucken ist als ein Aufbringen eines transparenten Fluids auf ein Substrat vor der Tintenaufbringung definiert. Dieses transparente Fluid, Fixierer genannt, kann durch ein Verwenden eines getrennten Druckkopfs oder auf irgendeine andere Weise aufgebracht werden.

Verschmieren

[0038] Verschmieren ist als ein Verschmieren der Ausdrucke durch eine Hand oder durch benachbarte Papierblätter nach dem Drucken definiert.

Erörterung hinsichtlich Bläschen in Tinten

A. Oberflächenaktive Mittel

[0039] Oberflächenaktive Mittel sind Moleküle, die aus zwei molekularen Blöcken gebildet sind: hydrophob und hydrophil, die durch eine chemische Bindung miteinander verbunden sind. Der hydrophobe Block stellt eine oder mehrere Alkylketten dar. Deswegen wird der Block häufig ein Alkylschwanz genannt. Der hydrophile Block, auch der Polarkopf genannt, ist entweder eine ionische Gruppe oder eine höchst polare, nichtionische Gruppe. In wässrigen Lösungen neigen oberflächenaktive Mittel dazu, sich zu aggregieren, um den höchst ungünstigen Kontakt zwischen den Alkylschwänzen und Wasser zu reduzieren. Folglich erzeugen oberflächenaktive Mittel eine Vielfalt von Strukturen, wie beispielsweise kleine sphärische Aggregate (sphärische Mizellen), Stäbe (stabähnliche Mizellen, hexagonale Phase) oder planare Lagen (lamellare Phase). Eine Mizelle ist in Fig. 1a schematisch gezeigt. Wie es zu sehen ist, weisen Mizellen aufgrund der Aggregation der hydropho-

ben Abschnitte typischerweise einen Ölkern auf. Die Mizellen liegen auf der Größenordnung von 5 nm Durchmesser.

B. Bläschen

[0040] Bläschen oder Liposome sind ein anderer Typ eines Oberflächenaktives-Mittel-Aggregats. Dieselben weisen eine besondere Struktur auf, die der einer lebenden Zelle ähnelt, mit der Ansammlung von Wasser (W) im Inneren und einem Wassermedium außerhalb (Fig. 1b). Die Wände von Bläschen sind aus Doppelschichten eines oberflächenaktiven Mittels gebildet: zwei oder eine andere gerade Anzahl von Monoschichten, die Rücken an Rücken verbunden sind. Die Größe von Bläschen variiert von nur 20 nm (×10 molekulare Größe) bis zu einer makroskopischen Größe (mehrere mm), aber liegt typischerweise in der Größenordnung von etwa 100 nm. Die Dicke der Bläschenwand variiert von etwa 2 nm (eine Doppelschicht) bis zu einigen zig nm (mehrere Doppelschichten). Obwohl die Form von Bläschen häufig sphärisch ist, kann dieselbe unterschiedlich gemacht sein. Einige Bläschen weisen die Form von Scheiben auf, einige andere die von unendlichen Röhren oder Spiralen. Die Form von Bläschen ist nicht sphärisch, wenn die Zusammensetzung derselben innerhalb und außerhalb unterschiedlich ist. Eines der am besten bekannten Beispiele eines nichtsphärischen Bläschens ist das rote Blutkörperchen.

[0041] Bläschen sind nicht thermodynamisch stabil, sondern bilden metastabile Systeme. Das Gleichgewichtsgegenstück derselben ist die lamellare Phase (Lα und Lβ). In dieser Phase sind Doppelschichten eines oberflächenaktiven Mittels in planaren Lagen miteinander gestapelt. Normalerweise sind lamellare Phasen viskos und doppelbrechend. Der Übergang von der Bläschendispersion zu der lamellaren Phase weist eine große Aktivierungsenergie auf und ist bei vielen oberflächenaktiven Mitteln sehr langsam. In vielen Fällen bilden sich Bläschen spontan an dispergierenden, oberflächenaktiven Mitteln in Wasser. In einigen anderen Fällen bilden sich Bläschen auf eine mechanische Bewegung oder drastischere, mechanische Mischprozeduren, wie beispielsweise eine Beschallung, oder eine Hochdruckhomogenisierung hin.

[0042] Doppelschichten eines oberflächenaktiven Mittels können in zwei Zuständen vorkommen: flüssig oder fest. Die festen Doppelschichten wandeln sich über einer bestimmten Temperatur, Kettenschmelz- oder Gelübergangstemperatur T_g genannt, in einen flüssigen Zustand um.

Tabelle I.

Kettenschmelzpunkte einiger Phosphatidylcholine*

Phospholipid (Acylkettenlänge:Doppelbindungen)	T_g, °C
Dilauroylphosphatidylcholin (12:0)	-1,8
Dimyristoylphosphatidylcholin (14:0)	23
Dipalmitoylphosphatidylcholin (16:0)	41
Distearoylphosphatidylcholin (18:0)	55
Dioleylphosphatidylcholin (18:1)	-22

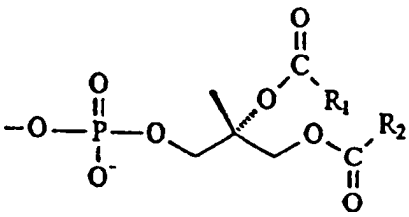
*Anmerkung – siehe F. Szoka jun., u. a., Annual Review of Biophysics and Bioengineerin, Bd. 9, S. 467–508 (1980).

[0043] Damit ein oberflächenaktives Mittel Bläschen bildet, muss dasselbe eine spezifische Molekulargeometrie aufweisen. Sehr einfach ausgedrückt, muss dasselbe die Form eines „Zylinders" aufweisen, im Gegensatz zu einer „Keilform", die eine andere Klasse von Oberflächenaktives-Mittel-Aggregaten begünstigt, Mizellen (oben kurz erörtert), siehe J. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, Academic Press, San Diego, S. 378–382 (1992). Viele oberflächenaktiven Mittel, die zwei Alkylschwänze pro Molekül aufweisen, sowie einige einschwänzige, oberflächenaktive Mittel neigen dazu, Bläschen zu bilden. In der Wissenschaft oberflächenaktiver Mittel verwendet man häufig die Zahl des Hydrophil-Lipophil-Gleichgewichts (HLB; HLB = hydrophilic-lipophilic balance), um die Eigenschaften des oberflächenaktiven Mittels zu kennzeichnen. Hinsichtlich dieser Zahl weisen Bläschen bildende, oberflächenaktive Mittel den HLB-Wert von etwa 6–14 auf, gegenüber in etwa 20 für Mizellen bildende, oberflächenaktive Mittel. Hinsichtlich eines Phasenverhaltens eines oberflächenaktiven Mittels werden Bläschen über der Region einer Zweiphasenkoexistenz einer lamellaren Phase mit Wasser gebildet. Bläschen können durch anionische, kationische, zwitterionische und nichtionische oberflächenaktive

Mittel gebildet werden. Die häufigste Klasse von Bläschen bildenden, oberflächenaktiven Mitteln sind natürliche Phospholipide, die unten kurz beschrieben sind.

Natürliche Phospholipide

[0044] Natürliche Phospholipide sind die Hauptkomponenten der Wände einer lebenden Zelle und sind sowohl bei Tieren als auch Pflanzen zu finden. Dieselben enthalten zwei Acylgruppen, die durch Glycerol verestert sind, wobei die dritte Hydroxylgruppe von Glycerol durch Phosphorsäure verestert ist.



[0045] Eines der verbleibenden zwei Hydroxyle des Phosphorsäuremoleküls ist durch verschiedene Substituenten modifiziert, während das dritte intakt und normalerweise dissoziiert bleibt. Die chemische Struktur der meisten häufigen Phospholipide ist unten gezeigt. Bei Lysophospholipiden ist eine der Acylketten (R_1COO oder R_2COO) durch OH ersetzt. Die Polarköpfe X und die Acylketten sind in Tabelle II und III unten gezeigt, siehe Avanti Polar Lipids Catalogue, Alabaster, AL (1995); siehe auch A. Kuksis, „Yolk Lipids", Biochim. Biophys. Acta, Bd. 1124, S. 205 (1992).

[0046] Einige der Strukturen der Polarköpfe sind in Tabelle II aufgelistet. Die natürlich am häufigsten vorkommenden Phospholipide sind Phosphatidylcholin und Phosphatidylethanolamin, die zwitterionisch sind (d. h. sowohl ein Kation als auch ein Anion in der Struktur derselben aufweisen, insgesamt neutral). Natürliche Phospholipide unterschiedlichen Ursprungs sind für gewöhnlich aufgrund des Vorhandenseins von Phospholipiden und anderen anionischen Lipiden schwach anionisch. Kationische natürliche Lipide sind praktisch nicht existent.

Tabelle II. Polarköpfe der häufigsten Phospholipide

Phospholipid	näherungsweiser Gehalt an Eigelb-Phospholipid	X (siehe die chemische Formel oben)
Phosphatidyl-cholin	73 %	$(CH_2)_2N^+(CH_3)_3$
Phosphatidyl-ethanolamin	11 %	$(CH_2)_2N^+H_3$
Lysophosphat-idylcholin	2 %	$(CH_2)_2N^+(CH_3)_3$
Phosphatidyl-serin	unbedeutend	$CH_2CH(COO^-Na^+)N^+H_3$
Phosphatid-säure	unbedeutend	$2Na^+$
Phosphatidyl-glycerol	unbedeutend	$CH_2CH(OH)CH_2OH + Na^+$

Tabelle III.

Acylgruppen R_1COO, R_2COO von häufigen Phospholipiden

Acylgruppe (Anzahl von Kohlenstoffatomen : Anzahl von Doppelbindungen)	Gehalt an Phospholipiden von Eigelb
16:0 (Palmitoyl)	34 %
18:1 (Oleyl)	31 %
18:2 (Linoleyl)	18 %
18:0 (Stearoyl)	11 %

[0047] Die Kohlenwasserstoff- (Acyl-) Schwänze von Phospholipiden stellen meistens die langkettigen Fettsäuren dar, wobei n = 16 bis 22. Die Fettsäuren sind entweder gesättigt oder ungesättigt, mit 1 bis 6 Doppelbindungen. Normalerweise ist eine der Ketten gesättigt, während es die andere nicht ist, obwohl bei einigen lebenden Geweben beide Ketten gesättigt sind.

[0048] Alle natürlichen Lipide bilden eine lamellare Phase bei Raumtemperatur und bilden deshalb ohne weiteres Bläschen. Natürlich sind Phospholipide selbst oberflächenaktive Mittel und neigen dazu, sich an der Luft-Wasser-Schnittstelle (Luft-Wasser-Grenzfläche) adsorptiv anzulagern. Die Adsorptionsrate derselben ist jedoch extrem langsam; deshalb wirken dieselben nicht wie Papiereindringstoffe, wenn dieselben in Tinten vorhanden sind. Jedoch lagern sich einige Lipidzersetzungsprodukte, wie beispielsweise Lysophospholipide, viel schneller adsorptiv an und können ein Ausbreiten von Tinten an einem Papier beeinflussen.

[0049] Die hauptsächlichen kommerziellen Quellen von Phospholipiden sind Eigelb und Sojabohnen. Phospholipide können auch aus Krill, Rinderleber und Hirn extrahiert werden.

Techniken, um Bläschen vorzubereiten und zu kennzeichnen

[0050] Aufgrund der Anwendungen von Bläschen für eine Medikamentengabe sind die Techniken einer Bläschenvorbereitung und -kennzeichnung gut bekannt. Bläschen werden routinemäßig in großem Volumen durch Hochdruckhomogenisierer (auch Mikrofluidisierer genannt) vorbereitet, die beispielsweise durch Avestin (Ottawa, Kanada), APV Rannie (St. Paul, MN) und Niro Saavi (Parma, Italien) hergestellt werden. Bei dieser Technik wird ein flüssiger Strahl einer geschwollenen Lipiddispersion mit einem hohen Druck (~ 10000 psi) in eine Metallwand gerichtet, wobei lamellare Lagen zu Bläschen zerbrechen. Durch dieses Verfahren kann man unilamellare Bläschen mit 20 bis 100 nm vorbereiten. Primitivere mechanische Mischer können ohne weiteres Bläschen mit 1000 nm erzeugen und sind zum Herstellen von Vormischungen für Hochdruckhomogenisierer zweckmäßig.

[0051] Eine Bläschengröße kann durch eine Elektronenmikroskopie, eine Lichtstreuung, eine Größenausschlusschromatografie und eine Ultrazentrifuge gemessen werden. Der Einschluss von gelösten Stoffen im Inneren kann durch eine Dialyse gefolgt durch eine Lösungsmittelextraktion gemessen werden. Optische Dunkelfeldmikroskopietechniken ermöglichen, dass man einzelne Doppelschichten eines oberflächenaktiven Mittels visualisiert. Sehr große makroskopische Bläschen (mehrere mm) können z. B. durch eine Pipettenansaugung visualisiert und manipuliert werden. Dies ermöglicht, die Biege- und Streckelastizitätsmoduli der Membranen zu messen.

Vorteile von Bläschen in Tintenstrahltinten

[0052] Die Vorteile und Nachteile von farbstoffbasierten und pigmentbasierten Tinten wurden oben erörtert. Kurz gesagt neigen pigmentierte Tinten dazu, eine gute Kantenschärfe, Verschmier-, Schmier-, Licht- und Wasserfestigkeit zu liefern, die durch eine geringe Farbintensität und eine längere Trocknungszeit ausgeglichen werden. Das Muster ist vollständig entgegengesetzt für die Farbstoffe, die eine gute Farbintensität aufweisen, aber eine schlechtere Kantenschärfe und Permanenz. Die Verwendung von Bläschen in Tintenstrahltinten ermöglicht, die farbstoffbasierte „Lösungs"-Tintentechnologie und die pigmentbasierte Dispersionstintentechnologie zu einer zu integrieren, die die Vorteile der beiden kombiniert.

[0053] Durch ein Platzieren von Farbstoffen im Inneren von Bläschen entwickelt man im Wesentlichen ein spezielles System, das farbstoffbasiert und deshalb höchst chromatisch ist. Die spezielle Struktur der Tinten hilft jedoch, die Farbstoffe von dem Tintenträgermittel auf einem Papier zu trennen, was ein Durchschlagen, eine Kantenschärfe und ein Verlaufen auf den Pegel von pigmentierten Tinten verbessert. Die bisherigen Versuche, die Bläschentechnik auf ein Tintenstrahldrucken anzuwenden, waren durch den Versuch beeinträchtigt, öllösliche Farbstoffe zu benutzen, die in der Doppelschicht des oberflächenaktiven Mittels gelöst waren. Dies begrenzte die Menge an Farbstoff, die in die Tintenformulierung eingegliedert werden konnte, und erzeugte deshalb sehr matte Farben. Gleichmaßen wurde die Verwendung eines Unterdruckens für bläschenbasierte Systeme nicht betrachtet.

Vorliegende Erfindung

[0054] Bei der vorliegenden Erfindung werden die „Lösungs"-Technologie und die „Dispersions"-Technologie eines Unterdruckens durch ein Verwenden der Vorteile von jeder derselben in einem einzigen Aufbau kombiniert. Zumindest ein Teil der Farbstoffmoleküle ist im Inneren von Bläschen platziert. Diese Bläschen werden dann durch ein Fixiermittel (z. B. ein entgegengesetzt geladenes Polymer) gefangen, wie es in **Fig. 2** schematisch gezeigt ist. Ein Binden von Bläschen an den Fixierer tritt schneller auf, weil die Farbstoffmoleküle bereits innerhalb großer „Beutel" (Bläschen) „vorgepackt" sind. Die Geschwindigkeit eines Bindens ist wichtig, weil dasselbe vor der Tinteneindringung in das Papier auftreten muss. Ferner fallen die Farbstoffe nicht in einer kristallinen Form aus der Lösung aus, sondern bilden ein weiches Gel, das durch das Papier adsorbiert wird und eine sehr einheitliche Abdeckung liefert. Die Farbstoffausfällung an der Oberfläche ist höchst unerwünscht, weil dieselbe eine sehr fleckige (ungleichmäßige) Flächenausfüllung erzeugt.

[0055] Die Farbstoffmoleküle sind eigentlich zwischen dem Inneren der Bläschen und dem Äußeren derselben verteilt. Zumindest etwa 5 % der Farbstoffmoleküle befinden sich innerhalb des Inneren der Bläschen, wie es durch die Doppelschichtwände definiert ist.

[0056] Hinsichtlich einer Tintenstrahltechnologie wurde die Verwendung einer Bläschentechnik oben erörtert. Der Stand der Technik betraf jedoch öllösliche Farbstoffe, die in der Doppelschicht des oberflächenaktiven Mittels gelöst waren, was eine Wasserfestigkeit der Tinten verbessern sollte. Dieser Weg, um eine Wasserfestigkeit zu verbessern, geht jedoch auf Kosten einer beträchtlich geringeren Farbstoffbeladung in das System, was die Farblebendigkeit der Tinten beeinträchtigt. Auch haben die vorherigen Patentinhaber die Verwendung eines Unterdruckens in Kombination mit Bläschen nicht erkannt. Wie jedoch der vorliegende Erfinder entdeckt hat, resultiert ein Verwenden eines Unterdruckens in Kombination mit Bläschen in einer wesentlichen Verbesserung gegenüber jedem derselben getrennt, insbesondere hinsichtlich einer Farbintensität, einer Kantenschärfe, einem Verlaufen, einem Durchschlagen und einer Wasserfestigkeit.

[0057] Das Drucksystem der vorliegenden Erfindung besteht aus zwei Teilen: den Farbtinten und dem Fixierer. Die Zusammensetzung derselben ist unten detailliert erörtert.

1. Farbtintenzusammensetzung (Cyan, Magenta, Gelb oder Schwarz).

[0058] Die Tinten der vorliegenden Erfindung enthalten die folgenden Komponenten:

1. einen wasserlöslichen Farbstoff (oder eine Farbstoffmischung);
2. ein Bläschen bildendes, oberflächenaktives Mittel;
3. Feuchthaltemittel und Colösungsmittel;
4. optional ein polymeres Bindemittel;
5. optional ein Ausbreitungsmittel (oberflächenaktives Mittel);
6. optional ein pH-Steuermittel;
7. optional ein Antimikrobenmittel;
8. optional ein Antioxidationsmittel;
9. optional einen Chelatbildner; und
10. Wasser.

[0059] Diese Komponenten werden nun detaillierter beschrieben.

Farbstoffe

[0060] Wasserlösliche Farbstoffe können in verschiedenen Salzformen verwendet werden, einschließlich Natrium-, Kalium-, Lithium-, Ammonium-, Tetraethylenamin- und Tetramethylammoniumsalzen. Mischungen der

Farbstoffe können ebenfalls verwendet werden.

[0061] Cyanfarbene Farbstoffe können aus der folgenden Liste ausgewählt sein: Acid Blue 9, Direct Blue 199, Basic Blue 33, Projet Turquoise HA, Projet Turquoise H7G, Acid Blue 185.

[0062] Magentafarbene Farbstoffe können aus der folgenden Liste ausgewählt sein: Reactive Red 180, Acid Red 52, Procion Red H8B, Procion Red3-BNA, Projet Red PX6B, Magenta 377.

[0063] Gelbe Farbstoffe können aus der folgenden Liste ausgewählt sein: Acid Yellow 23, Direct Yellow 4, Projet Yellow 3RNA, Reactive Yellow 37, Direct Yellow 132, Acid Yellow 17, Acid Yellow 79, Direct Yellow 50, Ilford Farbstoff Y104.

[0064] Schwarze Farbstoffe können aus der folgenden Liste ausgewählt sein: Food Black 2, Pacified Reactive Black 31, Zeneca Colours Farbstoff 286, Zeneca Colours Farbstoff 287.

[0065] Es können auch andere Farbstoffe verwendet werden, vorausgesetzt, dass dieselben eine genügend hohe Löslichkeit in Wasser aufweisen.

[0066] Die Konzentration des Farbstoffs in den Tinten muss zwischen 0,1 und 10 %, bevorzugter zwischen 1 und 5 % liegen. Sowohl kationische als auch anionische Farbstoffe können verwendet werden, aber man muss im Gedächtnis behalten, dass die Farbstoffe keine Ladung aufweisen dürfen, die entgegengesetzt zu dieser des Bläschen bildenden, oberflächenaktiven Mittels und des polymeren Bindemittels ist, weil dasselbe die Farbstoffausfällung bewirkt und die Tintenverarbeitung schwieriger macht.

[0067] Bläschen bildende, oberflächenaktive Mittel Irgendein oberflächenaktives Mittel, das Bläschen in den Tinten bildet und das eine geeignete Ladung aufweist, kann verwendet werden. Das oberflächenaktive Mittel muss entweder die gleiche Ladung wie der Farbstoff (die Farbstoffe) aufweisen oder insgesamt neutral oder zwitterionisch sein. Bei anionischen Farbstoffen können annehmbare oberflächenaktive Mittel aus den folgenden Gruppen ausgewählt sein:

1. Phospholipide. Irgendwelche Bläschen bildenden, natürlichen oder synthetischen Phospholipide können verwendet werden, einschließlich Phosphatidylcholinen, Phosphatidylethanolaminen, Phosphatidylserinen, Phosphatidylinositolen oder Mischungen derselben. Die bevorzugte Acylkettenlänge beträgt 10 bis 26 Kohlenstoffatome, bevorzugter 14 bis 18 Kohlenstoffatome. Die Acylkette kann gesättigt oder ungesättigt sein, doch die Kettenschmelztemperatur des Lipids muss niedrig sein, unter 0°C. Bei der bevorzugtesten Implementierung wird die natürliche Phospholipidmischung verwendet, die aus Eigelb, Soja, Rinderleber oder -Hirn oder Krill extrahiert wird.
2. Dialkylphosphate mit einer allgemeinen Formel $R_1OR_2OPO_2^-Me^+$, wobei die Alkylgruppen R_1 und R_2 4 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen. Die Alkylgruppen können gesättigt, ungesättigt, verzweigt oder nicht sein. Wiederum ist es wichtig, dass die Gelübergangstemperatur des oberflächenaktiven Mittels unter 0°C liegt. Zusätzlich können Mono- oder Polyalkylphosphate in der Praxis der vorliegenden Erfindung verwendet werden.
3. Bläschen bildende Diacylglycoside.
4. Diacylglycerole, die teilweise ethoxyliert sein können.
5. Mischungen von anionischen und kationischen oberflächenaktiven Mitteln, die Bläschen bilden. Es ist bekannt, dass die Mischungen von entgegengesetzt geladenen, oberflächenaktiven Mitteln dazu neigen, Bläschen zu bilden; siehe z. B. E.W. Kaler u. a., Science, Bd. 245, S. 1371 (1989). Irgendwelche Bläschen bildenden Mischungen aus einem anionischen und einem kationischen oberflächenaktiven Mittel können verwendet werden, einschließlich beispielsweise Paare eines oberflächenaktiven Mittels mit (Cetyltrimethylammoniumtosylat + Dodecylbenzensulfonat) oder (Natriumperfluornanoat + Dodecyltrimethylammoniumbromid).
6. Bei kationischen Farbstoffen kann das oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe von Tetraalkylammoniumsalzen $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$ ausgewählt sein, wobei zwei der Alkylsubstituenten, R_1 und R_2, kurzkettig sind (z. B. Methyl) und die anderen zwei langkettig sind, beispielsweise Dodecyl; schließlich ist X^- ein Gegenion, beispielsweise Cl^-, Br^- oder HSO_4.

Colösungsmittel und Feuchthaltemittel

[0068] Feuchthaltemittel können aus der Gruppe ausgewählt sein, die aus Polyolen, wie beispielsweise Ethandiol; Propandiolen (1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2-Ethyl-2-(Hydroxymethyl)-1,3-Propandiol, Ethylhydroxypropandiol (EHPD); Butandiolen (z. B. 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol); Pentandiolen (z. B. 1,5-Pentandiol);

Hexandiolen (z. B. 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol); Octandiolen (z. B. 1,2-Octandiol, 1,8-Octandiol), Decandiolen (z. B. 1,2-Decandiol); Butantriolen (z. B. 1,2,4-Butantriol), Pentantriolen (z. B. 3-Methyl-1,3,5-Pentantriol); Glycerol und Mischungen derselben besteht.

[0069] Zusätzlich zu Polyolen können die Feuchthaltemittel Glykolmono- und Polyether umfassen, sowie Thioglykolether, die häufig in Tintenstrahlzusammensetzungen eingesetzt werden, wie beispielsweise Polyethylenglykole (Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol), Polypropylenglykole (z. B. Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol), polymere Glykole (z. B. PEG 200, PEG 300, PEG 400, PPG 400) und Thioglykol.

[0070] Andere Colösungsmittel können die üblichen Lösungsmittel umfassen, die in Tintenstrahltinten verwendet werden, wie beispielsweise 2-Pyrrolidon, Bis-Hydroxyethylensulfon und Thiodiglykol.

[0071] Die Gesamtmenge an Colösungsmitteln und Feuchthaltemitteln in den Tinten muss 1 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise 5 bis 30 Gewichtsprozent betragen.

Polymere Bindemittel

[0072] Als Bindemittel kann man Polyelektrolyte verwenden, die die gleiche ionische Ladung wie das Bläschen bildende, oberflächenaktive Mittel und die Farbstoffe aufweisen. Bei anionischen Farbstoffen kann man Zufalls- oder Blockcopolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure, Styren und Acrylatether verwenden, wie beispielsweise Methylacrylat, Butylacrylat, Hexylacrylat, Methylmethacrylat, Butylmethacrylat und Hexylmethacrylat. Alternativ kann das Polymer ein hydrolysiertes Copolymer von Styren und Maleinsäureanhydrid SMA H1000 sein, wie dasselbe durch Elf Atochem, Frankreich, hergestellt wird. Das Molekulargewicht (Gewichtsdurchschnitt) des Bindemittels muss zwischen 1000 und 100000 liegen, vorzugsweise zwischen 1000 und 10000. Die Säure muss durch ein Hinzufügen eines Alkali, wie beispielsweise NaOH, KOH, LiOH oder Ammoniak, teilweise in die Salzform umgewandelt sein. Die Gesamtmenge des polymeren Bindemittels in den Tinten muss 0,1 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 1 bis 3 Gewichtsprozent betragen.

Ausbreitungsmittel

[0073] Um eine einheitliche Flächenfüllabdeckung durch Tinten zu liefern, muss man Ausbreitungsmittel in die Tinten eingliedern. Die Ausbreitungsmittel müssen zu dem Farbstoff-Bläschen-Bindemittel-System kompatibel sein, d. h. dieselben müssen entweder das gleiche Vorzeichen aufweisen oder nichtionisch sein. Ferner darf das Ausbreitungsmittel das Bläschen bildende, oberflächenaktive Mittel nicht stören und muss vorzugsweise von den Bläschen getrennt sein. Dies bedeutet, dass Fluorkohlenwasserstoff- und Silizium-Ausbreitungsmittel als die Ausbreitungsmittel bevorzugt sind, obwohl Kohlenwasserstoff-Oberflächenaktive-Mittel ebenfalls verwendet werden können. Eine typische Beladung des Ausbreitungsmittels in die Tinten muss 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gewichtsprozent betragen.

pH-Steuermittel

[0074] Der bevorzugte pH der Tinten liegt nahe an neutral, von 6 bis 9 pH-Einheiten. Die bevorzugten pH-Puffermittel sind Tetramethylammoniumhydroxid, Trizma-Basis (Sigma), 2-N-Morpholinethansulfonsäure (MES, Sigma) oder eine Mischung von einbasigen und zweibasigen Natriumphosphaten.

[0075] Bei Phospholipid enthaltenden Systemen liegt der bevorzugte pH nahe an 7, um die Rate einer Phospholipidhydrolyse zu reduzieren. Diese Tatsache wurde offensichtlich in der Patentanmeldung von Gamble u. a. übersehen, in der die Phospholipidbläschen bei einem pH = 1 bis 2 vorbereitet wurden, um die Farbstoffe in der Doppelschicht des oberflächenaktiven Mittels löslich zu machen. Bei einem pH-Wert von 1 bis 2 jedoch hydrolysieren die Phospholipide innerhalb mehrerer Tage vollständig; siehe z. B. Pharmaceutical Manufacturing of Liposomes von F. J. Martin in Specialized Drug Delivery Systems, Tyle Praven, Hrsg., Marcel Dekker, S. 267–316 und **Fig. 4** (1990).

Antimikrobielle Mittel

[0076] Beispiele von geeignet eingesetzten, mikrobiellen Mitteln umfassen NUOSEPT (Nudex, Inc.), UCARCIDE (Union Carbide), VANCIDE (RT Vanderuilt Co.) und PROXEL (ICI America), aber sind nicht darauf begrenzt. Die typische Beladung dieser Verbindungen in die Tinten muss 0,01 bis 1 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent betragen.

Antioxidationsmittel und Chelatbildner

[0077] Antioxidationsmittel, wie beispielsweise Ascorbinsäure und Tocopherole, können zu der Tintenformulierung hinzugefügt sein, um die chemische Stabilität der Tinten zu erhöhen. Gleichmaßen können Chelatbildner, wie beispielsweise Ethylendiamintetraessigsäuredinatriumsalz (EDTA), zu komplexen Fremdstoffen von mehrwertigen Metallen hinzugefügt sein, die eine Oxidation fördern. Die Menge dieser Zusatzstoffe muss 0,01 bis 1 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Gewichtsprozent betragen.

2. Fixierer.

[0078] Die zweite Komponente des Drucksystems ist das klare Fixiererfluid oder der Fixierer. Derselbe muss die folgenden Komponenten enthalten:

1. ein Polyelektrolyt, wobei die Ladung entgegengesetzt zu der Ladung der verwendeten Farbstoffe ist, oder ein Salz eines mehrwertigen Ions, dessen Ladung entgegengesetzt zu der Ladung der verwendeten Farbstoffe ist;
2. optional ein entgegengesetzt geladenes, oberflächenaktives Mittel;
3. optional Colösungsmittel und Feuchthaltemittel;
4. optional Ausbreitungsmittel (oberflächenaktive Mittel) oder eine Mischung derselben;
5. optional ein pH-Steuermittel; und
6. optional können sowohl das Salz als auch das Polymer in der gleichen Formulierung verwendet werden.

[0079] Diese Komponenten werden nun detaillierter erörtert.

Entgegengesetzt geladenes Polyelektrolyt

[0080] Der folgenden Polymerauswahlanleitung sollte gefolgt werden:

1. Die Viskosität der Polymerlösung muss so gering wie möglich sein. Dies erfordert entweder ein geringes Molekulargewicht oder eine hochverzweigte Struktur.
2. Die Ladungsdichte des Fixierers muss hoch sein, 0,1 bis 0,3 Äquivalente pro L, um die Farbstoffe an das Polymer zu binden.

[0081] Bei anionischen Farbstoffen können die folgenden kationischen Polymere verwendet werden: Polyethylenimin, Polyallylamin, Polyvinylpyrrolidon und andere Polyamine, die durch eine Säure in die Salzform quaternisiert sind. Von den oben aufgelisteten Polymeren ist Polyethylenimin aufgrund der intrinsisch verzweigten Struktur desselben bevorzugt. Das Molekulargewicht (der Gewichtsdurchschnitt) muss innerhalb eines Bereichs von 500 bis 100000 liegen, vorzugsweise von 500 bis 50000. Polymere mit höherem Molekulargewicht verbessern die Wasserfestigkeit, aber erhöhen die Tintenviskosität.

Salz eines mehrwertigen Ions

[0082] Bei anionischen Farbstoffen können Salze von Kalzium, Magnesium, Barium und Aluminium als z. B. Chlorid- und Nitratformen verwendet werden.

Entgegengesetzt geladene, oberflächenaktive Mittel

[0083] Man kann verschiedene oberflächenaktive Mittel mit quaternisiertem Ammonium oder Pyridinium verwenden, wie beispielsweise Dodecyltrimethylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumbromid, Cetyltrimethylpyridiniumchlorid und andere.

Colösungsmittel und Feuchthaltemittel

[0084] Die gleichen Verbindungen, die oben als die Tintenkomponenten aufgelistet waren, können bei dem Fixierer verwendet werden, d. h. 2-Pyrrolidon, Polyole und Polyolether.

Ausbreitungsmittel

[0085] Es ist wichtig, dass der Fixierer vernünftig in das Papier eindringt. Aufgrund dessen muss der Fixierer Ausbreitungsmittel enthalten. Viele oberflächenaktive Mittel eines nichtionischen Typs mit kurzen und verzweigten Alkylschwänzen können zu diesem Zweck verwendet werden, wie beispielsweise Tergitol 15S7, Tergitol 1555 (Union Carbide) oder Surfynol 465 (Air Products). Es wurde herausgefunden, dass es günstig ist,

ein zweites, fluoriertes, oberflächenaktives Mittel in der Mischung mit dem oberflächenaktiven Mittel mit Kohlenwasserstoff aufzuweisen. Die beste Wirkung wurde mit polyethoxylierten, fluorierten Alkoholen gesehen, wie beispielsweise Fluorad FC 170C (3M), Fluorad FC 170 (3M) oder Zonyl FSN (DuPont de Nemours).

[0086] Die oberflächenaktiven Mittel müssen in dem System in der Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gewichtsprozent, vorhanden sein.

pH-Steuermittel

[0087] Um die Polyaminpolymere in die quaternisierte Form umzuwandeln, muss eine Säure zu dem System hinzugefügt werden. Bevorzugte Säuren sind organische Säuren, wie beispielsweise Zitronensäure, Bernsteinsäure und Essigsäure, oder anorganische Säuren, wie beispielsweise Salzsäure. Der bevorzugte pH-Wert liegt zwischen 3 und 6. Alternativ können die Amine durch Alkylsubstituenten quaternisiert sein, beispielsweise kann ein permethyliertes Polyethylenimin verwendet werden, wie dasselbe durch Polysciences, Warrington, PA, geliefert wird.

3. Druckmodus

[0088] Die Tinten und der Fixierer dieser Erfindung müssen in getrennten Stiften platziert sein und in dem gleichen Durchlauf auf Papier aufgebracht werden. Der Fixierer muss zuerst gedruckt werden, gefolgt durch die Farbstifte, normalerweise in der Reihenfolge C-M-Y. Der Fixierstift kann ferner für ein Überbeschichten der Tinten verwendet werden, um die Wasser- und Schmierfestigkeit derselben zu verbessern. Ferner kann das Drucken in mehreren Durchläufen durchgeführt werden, so dass die Tinten und der Fixierer (F) in der mehrschichtigen Weise aufgebracht werden, d. h. F-CMY-F-CMY-F-CMY etc.

BEISPIELE

Beispiel 1. Tinten- und Fixierervorbereitung.

[0089] Eine Tintenvorbereitung umfasst die folgenden Stufen.

1. Vorbereitung von 500 g Tintenkonzentraten für jede Farbe, die Colösungsmittel, Farbstoffe, einen Puffer und ein Antimikrobenmittel enthalten.
2. Hinzufügung von 15 g eines Bläschen bildenden, oberflächenaktiven Mittels und Vormischen mit einem T25 Ultratorrax (Janke & Kunkel, IKA Labortechnik) 10 Minuten lang. Eine typische Bläschengröße nach einem Mischen betrug etwa 1000 nm und die Tinten waren ziemlich trüb, insbesondere gelbe Tinten, die eine kennzeichnende „Orangensaft"-Erscheinung aufwiesen.
3. Hochdruckhomogenisierung mit einem APV-Rannie-Homogenisierer bei 14000 psi in sechs Durchläufen; die Tinten wurden durch eine in einem Wasserbad platzierte Spirale gekühlt. Die Flussrate des Homogenisierers betrug 30 ml/min. Nach einer Homogenisierung waren die Tinten nicht mehr trüb, aber etwas opalisierend.
4. Hinzufügung der Lösung eines polymeren Bindemittels und eines Ausbreitungsmittels und endgültiges Mischen.

[0090] Fixierer wurden durch ein direktes Mischen der Komponenten vorbereitet. Vorzugsweise wurden Polyethylenimin, Bernsteinsäure und Wasser zuerst gemischt und dann alle anderen Komponenten hinzugefügt.

Beispiel 2. Tinten- und Fixiererzusammensetzungen

[0091] Einige typische Zusammensetzungen sind in Tabellen IV–X gezeigt. Die Fixiererzusammensetzungen sind in Tabellen XI–XIIa gezeigt. Die Mengen an Farbstoffen in den Zusammensetzungen sind hinsichtlich optischer Dichten bei kennzeichnenden Wellenlängen bei einer Verdünnung von 1.10000 gezeigt.

Tabelle IV. Zusammensetzung von Farbtintensatz Nr. 1

Cyan		Magenta		Gelb	
1,5-Pentandiol (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	6,8 Gew.-%	1,5-Pentandiol (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	6,8 Gew.-%	Diethylenglykol (Aldrich)	3,4 Gew.-%
2-Ethyl-1,3-Propandiol (EHPD, Aldrich)	6,4 Gew.-%	EHPD (Aldrich)	6,4 Gew.-%	EHPD (Aldrich)	6,8 Gew.-%
2-Pyrrolidon (Aldrich)	6,4 Gew.-%	2-Pyrrolidon (Aldrich)	6,4 Gew.-%	2-Pyrrolidon (Aldrich)	3,4 Gew.-%
Trizma-Basis (Sigma)	0,17 Gew.-%	Trizma-Basis (Sigma)	0,17 Gew.-%	2-N-Morpholinethansulfonsäure (MES (Sigma))	0,17 Gew.-%
Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%	Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%	Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%
Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%	Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%	Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%
Eigelblecithin (60 Gew.-% Sigma)	2,6 Gew.-%	Eigelblecithin (60 Gew.-% Sigma)	2,6 Gew.-%	Eigelblecithin (60 Gew.-% Sigma)	2,6 Gew.-%
Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%	Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%	Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%

TMA-Direct Blue 199 (Verd. 1:10000) (Zeneca Specialist Colours, New Castle, DE)	D=0,14 (622 nm)	Reactive Red 180 (Verd. 1:10000) (Clariant Corp., Charlotte, NC)	D=0,14 (542 nm)	TMA-Acid Yellow 23 (Verd. 1:10000) (Hilton Davis Co., Cincinnati, OH)	D=0,20 (428 nm)
Na Acid Blue 9 (Verd. 1:10000) (Warner-Jenkinson Co., Inc., St. Louis, MO)	D=0,26 (630 nm)	Li-Acid Red 52 (Verd. 1:10000) (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	D=0,22 (566 nm)		
Wasser	Rest	Wasser	Rest	Wasser	Rest

Tabelle V. Zusammensetzung von Farbtintensatz Nr. 2

Cyan		Magenta		Gelb	
1,5-Pentandiol (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	6,8 Gew.-%	1,5-Pentandiol (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	6,8 Gew.-%	Diethylenglykol (Aldrich)	3,4 Gew.-%
2-Ethyl-1,3-Propandiol (EHPD, Aldrich)	6,4 Gew.-%	EHPD (Aldrich)	6,4 Gew.-%	EHPD (Aldrich)	6,8 Gew.-%
2-Pyrrolidon (Aldrich)	6,4 Gew.-%	2-Pyrrolidon (Aldrich)	6,4 Gew.-%	2-Pyrrolidon (Aldrich)	3,4 Gew.-%
Trizma-Basis (Sigma)	0,17 Gew.-%	Trizma-Basis (Sigma)	0,17 Gew.-%	2-N-Morpholinethansulfon-säure (MES (Sigma))	0,17 Gew.-%
Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%	Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%	Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%

Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%	Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%	Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%
Eigelblecithin (60 Gew.-% Sigma)	2,6 Gew.-%	Eigelblecithin (60 Gew.-% Sigma)	2,6 Gew.-%	Eigelblecithin (60 Gew.-% Sigma)	2,6 Gew.-%
Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%	Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%	Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%
TMA-Direct Blue 199 (Verd. 1:10000) (Zeneca Specialist Colours, New Castle, DE)	D=0,09 (622 nm)	Magenta 377 (Ilford AG, Fribourg, Schweiz)	0,09 (518 nm)	Direct Yellow 132 (Clariant Corp., Charlotte, NC)	0,14 (402 nm)
Na Acid Blue 9 (Verd. 1:10000) (Warner-Jenkinson Co., Inc., St. Louis, MO)	D=0,16 (630 nm)	Li-Acid Red 52 (Verd. 1:10000) (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	D=0,14 (566 nm)	TMA-Acid Yellow 23 (Verd. 1:10000) (Hilton Davis Co., Cincinnati, OH)	D=0,04 (428 nm)
Wasser	Rest	Wasser	Rest	Wasser	Rest

Tabelle VI. Zusammensetzung von Farbtintensatz Nr. 3

Cyan		Magenta		Gelb	
1,5-Pentandiol (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	6,8 Gew.-%	1,5-Pentandiol (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	6,8 Gew.-%	Diethylenglykol (Aldrich)	3,4 Gew.-%

2-Ethyl-1,3-Propandiol (EHPD, Aldrich)	6,4 Gew.-%	EHPD (Aldrich)	6,4 Gew.-%	EHPD (Aldrich)	6,8 Gew.-%
2-Pyrrolidon (Aldrich)	6,4 Gew.-%	2-Pyrrolidon (Aldrich)	6,4 Gew.-%	2-Pyrrolidon (Aldrich)	3,4 Gew.-%
Trizma-Basis (Sigma)	0,17 Gew.-%	Trizma-Basis (Sigma)	0,17 Gew.-%	2-N-Morpholinethansulfonsäure (MES (Sigma))	0,17 Gew.-%
Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%	Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%	Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%
Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%	Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%	Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%
Natriumperfluornonanoat (Fluka)	0,7 Gew.-%	Natriumperfluornonanoat (Fluka)	0,7 Gew.-%	Natriumperfluornonanoat (Fluka)	0,7 Gew.-%
Dodecyltrimethylammonium-bromid (Sigma)	0,48 Gew.-%	Dodecyltrimethylammonium-bromid (Sigma)	0,48 Gew.-%	Dodecyltrimethylammonium-bromid (Sigma)	0,48 Gew.-%
Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%	Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%	Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%
TMA-Direct Blue 199 (Verd. 1:10000) (Zeneca Specialist Colours, New Castle, DE)	D=0,14 (622 nm)	Reactive Red 180 (Verd. 1:10000) (Clariant Corp., Charlotte, NC)	D=0,14 (542 nm)	TMA-Acid Yellow 23 (Verd. 1:10000) (Hilton Davis Co., Cincinnati, OH)	D=0,20 (428 nm)

Na Acid Blue 9 (Verd. 1:10000) (Warner-Jenkinson Co., Inc., St. Louis, MO)	D=0,26 (630 nm)	Li-Acid Red 52 (Verd. 1:10000) (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	D=0,22 (566 nm)		
Wasser	Rest	Wasser	Rest	Wasser	Rest

Tabelle VII. Zusammensetzung von Farbtintensatz Nr. 4

Cyan		Magenta		Gelb	
1,5-Pentandiol (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	6,8 Gew.-%	1,5-Pentandiol (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	6,8 Gew.-%	Diethylenglykol (Aldrich)	3,4 Gew.-%
2-Ethyl-1,3-Propandiol (EHPD, Aldrich)	6,4 Gew.-%	EHPD (Aldrich)	6,4 Gew.-%	EHPD (Aldrich)	6,8 Gew.-%
2-Pyrrolidon (Aldrich)	6,4 Gew.-%	2-Pyrrolidon (Aldrich)	6,4 Gew.-%	2-Pyrrolidon (Aldrich)	3,4 Gew.-%
Trizma-Basis (Sigma)	0,17 Gew.-%	Trizma-Basis (Sigma)	0,17 Gew.-%	2-N-Morpholinethansulfonsäure (MES (Sigma))	0,17 Gew.-%
Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%	Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%	Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%
Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%	Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%	Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%

Natriumperfluornonanoat (Fluka)	0,48 Gew.-%	Natriumperfluornonanoat (Fluka)	0,48 Gew.-%	Natriumperfluornonanoat (Fluka)	0,48 Gew.-%
Dodecyltrimethylammonium-bromid (Sigma)	1,5 Gew.-%	Dodecyltrimethylammonium-bromid (Sigma)	1,5 Gew.-%	Dodecyltrimethylammonium-bromid (Sigma)	1,5 Gew.-%
Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%	Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%	Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%
TMA-Direct Blue 199 (Verd. 1:10000) (Zeneca Specialist Colours, New Castle, DE)	D=0,14 (622 nm)	Reactive Red 180 (Verd. 1:10000) (Clariant Corp., Charlotte, NC)	D=0,14 (542 nm)	TMA-Acid Yellow 23 (Verd. 1:10000) (Hilton Davis Co., Cincinnati, OH)	D=0,20 (428 nm)
Na Acid Blue 9 (Verd. 1:10000) (Warner-Jenkinson Co., Inc., St. Louis, MO)	D=0,26 (630 nm)	Li-Acid Red 52 (Verd. 1:10000) (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	D=0,22 (566 nm)		
Wasser	Rest	Wasser	Rest	Wasser	Rest

Tabelle VIII. Zusammensetzung von Farbtintensatz Nr. 5

Cyan		Magenta		Gelb	
1,5-Pentandiol (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	6,8 Gew.-%	1,5-Pentandiol (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	6,8 Gew.-%	Diethylenglykol (Aldrich)	3,4 Gew.-%

2-Ethyl-1,3-Propandiol (EHPD, Aldrich)	6,4 Gew.-%	EHPD (Aldrich)	6,4 Gew.-%	EHPD (Aldrich)	6,8 Gew.-%
2-Pyrrolidon (Aldrich)	6,4 Gew.-%	2-Pyrrolidon (Aldrich)	6,4 Gew.-%	2-Pyrrolidon (Aldrich)	3,4 Gew.-%
Trizma-Basis (Sigma)	0,17 Gew.-%	Trizma-Basis (Sigma)	0,17 Gew.-%	2-N-Morpholinethansulfonsäure (MES (Sigma))	0,17 Gew.-%
Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%	Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%	Proxel GXL (ICI America)	0,17 Gew.-%
Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%	Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%	Fluorad FC-99 (3M)	0,85 Gew.-%
Zelec NK (Stepan, Northfield, IL)	5 Gew.-%	Zelec NK (Stepan)	5 Gew.-%	Zelec NK (Stepan)	5 Gew.-%
Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%	Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%	Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	1,7 Gew.-%
TMA-Direct Blue 199 (Verd. 1:10000) (Zeneca Specialist Colours, New Castle, DE)	D=0,14 (622 nm)	Reactive Red 180 (Verd. 1:10000) (Clariant Corp., Charlotte, NC)	D=0,14 (542 nm)	TMA-Acid Yellow 23 (Verd. 1:10000) (Hilton Davis Co., Cincinnati, OH)	D=0,20 (428 nm)
Na Acid Blue 9 (Verd. 1:10000) (Warner-Jenkinson Co., Inc., St. Louis, MO)	D=0,26 (630 nm)	Li Acid Red 52 (Verd. 1:10000) (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	D=0,22 (566 nm)		
Wasser	Rest	Wasser	Rest	Wasser	Rest

Tabelle IX. Zusammensetzung von schwarzer Tinte Nr. 6

Glycerol (Sigma)	10 Gew.-%
Diethylenglykol (Aldrich)	4 Gew.-%
2-Pyrrolidon (Aldrich)	4 Gew.-%
Trizma-Basis (Sigma)	0,2 Gew.-%
Proxel GXL (ICI America)	0,2 Gew.-%
Fluorad FC-99 (3M)	1 Gew.-%
Eigelblecithin (60 % Sigma)	3 Gew.-%
Acrylpolymerbindemittel (DuPont de Nemours, Wilmington, DE)	2 Gew.-%
Food Black 2 (Verd. 1:10000) (Bayer, Rock Hill, SC)	D=0,2 (Durchschnitt über sichtbarem Bereich)
Wasser	Rest

Tabelle X. Zusammensetzung von Fixierer Nr. 1

LEG-1 (Lipo Chemicals, Inc., Paterson, NJ)	4 Gew.-%
1,5-Pentandiol (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	2 Gew.-%
2-Pyrrolidon (Aldrich)	10 Gew.-%
Tergitol 15S7 (Union Carbide)	2 Gew.-%
Fluorad FC 170C (3M)	2 Gew.-%
Polyethylenimin, M=2000 (Aldrich)	2,5 Gew.-%
Bernsteinsäure (Sigma)	5 Gew.-%

Tabelle XI. Zusammensetzung von Fixierer Nr. 2

Glycerol (Sigma)	15 Gew.-%
Zonyl FSN (DuPont de Nemours)	1 Gew.-%
Cethyltrimethylammoniumchlorid (Aldrich)	3 Gew.-%
Polyethylenimin, M=2000 (Aldrich)	2,5 Gew.-%
Bernsteinsäure (Sigma)	5 Gew.-%

Tabelle XII. Zusammensetzung von Fixierer Nr. 3

1,5-Pentandiol (Tricon Colors, Inc., Elmwood Park, NJ)	8 Gew.-%
2-Ethyl-1,3-Propandiol (EHPD) (Aldrich)	7,5 Gew.-%
2-Pyrrolidon (Aldrich)	7,5 Gew.-%
Bernsteinsäure (Sigma)	7 Gew.-%
Kalziumchlorid (Aldrich)	10 Gew.-%
Tergitol 15S5 (Union Carbide)	1,5 Gew.-%
Dowfax 8390 (Dow Chemical)	1 Gew.-%
Wasser	Rest

Beispiel 3. Typische physikalische Eigenschaften der Tinten und des Fixierers

[0092] Tabellen XIII und XIV zeigen die physikalischen Eigenschaften der Tinte Nr. 1, des Fixierers Nr. 1 und des Fixierers Nr. 2. Die Viskosität wurde durch ein Brookfield-Viscometer bei 60 U/min gemessen. Die Oberflächenspannung wurde durch ein K10ST-Kruss-Tensiometer durch das Plattenverfahren gemessen. Die Partikelgröße wurde durch einen Nicomp-Partikelgrößenanalysator (Particle Sizing Systems, Inc., Santa Barbara, Kalifornien, USA) bei einem Streuungswinkel von 90° und einer Verdünnung von ~ 1:10000 durch Wasser in einem Bläschenmodus gemessen. Die Messung einer Partikelgröße von magentafarbenen Tinten durch eine dynamische Lichtstreuung war aufgrund der Farbstofffluoreszenz nicht möglich. Es ist zu erwarten, dass die Größe Cyan ähnlich ist, weil die Tintenträgermittel von Magenta und Cyan identisch sind.

Tabelle XIII. Physikalische Eigenschaften von Tintensatz Nr. 1 bei 25°C

Farbe	Viskosität, cP	Oberflächenspannung, mN/m	pH	durchschnittlicher Durchmesser, nm	optische Dichte (Wellenlänge)	Gefrierpunkt, °C	Erscheinung
CYAN	2,7	34,8	8,77	62 ± 37	0,38 (628 nm) 0,16 (336 nm)	-5	normal
MAGENTA	2,6	34,1	7,92	unbekannt	0,26 (562 nm) 0,10 (314 nm)	-5	normal
GELB	2,2	34,8	7,97	66 ± 31	0,19 (428 nm)	-3	etwas opalisierend

Tabelle XIV. Physikalische Eigenschaften von Fixierern Nr. 1 und Nr. 2 bei 25°C

Fixierer	Viskosität, cP	Oberflächenspannung, mN/m	pH	Erscheinung
Fixierer Nr. 1	3,9	22,1	4,4	gelblich-bräunlich
Fixierer Nr. 2	2,6	31,3	4,3	gelblich

Beispiel 4. Drucktestbetten.

[0093] Das Drucken wurde mit einem Hewlett-Packard-Drucker HP 2000c durchgeführt. Der Fixierer war in dem Schwarzstift (Hewlett-Packard Teil Nr. HPC4800A) gefüllt und die Farbtinten waren in die Farbstifte (Hewlett-Packard Teil Nr. HPC4801A, HPC4802A und HPC4803A) gefüllt. Rechteckige Blöcke mit der Größe 2,5 × 3 cm oder 1,5 × 1,5 cm wurden gedruckt. Das Tintenvolumen pro Pixel mit 1/600 Zoll betrug 8 pL für Primärfarben (Cyan, Magenta und Gelb) und 16 pL für Binärfarben (Rot, Grün und Blau). Das Volumen des aufgebrachten Fixierers war gleich dem Volumen der Tinten. Der Fixierer und die Tinten wurden in dem gleichen Durchlauf aufgebracht und der Fixierer wurde immer zuerst aufgebracht.

[0094] Das Drucken wurde auf Champion-Data-Copy-Papier (Champion, Denver, CO) und Hewlett-Packard-Premium-Photopapier (Produkt Nr. C6039A) vorgenommen.

Beispiel 5. Farbmessung.

[0095] Die Farbmessungen wurden mit einem Minolta CM-503 C Spektrophotometer bei 2° und D65- (Tageslicht-) Bedingungen vorgenommen. Der Satz von drei Werten, d. h. Helligkeit, L*, Farbintensität, C*, und Farbton, h, wurde erzeugt. Die Lebendigkeit der Farbe wurde hinsichtlich der Farbintensitätswerte C* verglichen. Die typischen Farbtonwinkel für die untersuchten Primärfarben betrugen 90 – 100, 344 – 355 und 235–245 für Gelb, Magenta bzw. Cyan. Bei Binärfarben betrugen die Farbtonwinkel 25–35°, 145–155° und 285–295° für Rot, Grün bzw. Blau.

Beispiel 6. Vergleich von Farbintensitäten C* verschiedener Tinten auf Champion-Data-Copy-Papier.

[0096] Tabelle XV vergleicht die Farbintensitätswerte des Tintensatzes Nr. 2 für Primär- und Binärfarben mit diesen der im Handel erhältlichen Tinte HP-2000c. Man kann erkennen, dass diese Tinten, die untergedruckt sind, viel lebendigere Farben als die im Handel erhältliche Tinte HP-2000c erzeugen. Ferner kann man erkennen, dass ein Unterdrucken die Farblebendigkeit des Tintensatzes Nr. 2 wesentlich verbessert, während dasselbe bei der vorgegebenen Tinte HP-2000c dieselbe nicht verbessert. Der spezielle Vorteil ist bei einer roten Farbe zu sehen.

Tabelle XV. Farbintensitätswerte von Tintensatz Nr. 2 auf Champion-Data-Copy-Papier.

Farben	Tintensatz Nr. 2, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tinten HP-2000c, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tintensatz Nr. 2, kein Unterdrucken	im Handel erhältliche Tinte HP-2000c, kein Unterdrucken
Cyan C*	51	48	47	46
Magenta C*	68	64	64	61
Gelb C*	83	78	79	78
Rot C*	63	57	55	58
Grün C*	64	61	62	62
Blau C*	45	40	39	40

Beispiel 7. Vergleich von Farbintensitäten C* verschiedener Tinten auf Hewlett-Packard-Premium-Photopapier

[0097] Tabelle XVI vergleicht die Farbintensitätswerte des Tintensatzes Nr. 2 für Primär- und Binärfarben mit diesen der im Handel erhältlichen Tinte HP-2000c. Man kann erkennen, dass diese Tinten, die untergedruckt sind, lebendigere Farben erzeugen als die im Handel erhältliche Tinte HP-2000c. Ferner kann man erkennen, dass ein Unterdrucken die Farblebendigkeit des Tintensatzes Nr. 2 wesentlich verbessert, während dasselbe

bei der vorgegebenen Tinte HP-2000c dieselbe nicht verbessert. Der spezielle Vorteil ist bei einer roten Farbe zu sehen.

Tabelle XVI. Farbintensitätswerte der Tinte Nr. 2 auf Hewlett-Packard-Premium-Photopapier.

Farben	Tintensatz Nr. 2, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tinten HP-2000c, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tintensatz Nr. 2, kein Unterdrucken	im Handel erhältliche Tinte HP-2000c, kein Unterdrucken
Cyan C*	58	52	53	51
Magenta C*	87	78	75	79
Gelb C*	99	83	86	83
Rot C*	85	76	75	82
Grün C*	88	77	84	77
Blau C*	77	70	69	72

Beispiel 8. Farbintensitätswerte C* von Tintensatz Nr. 1 auf Champion-Data-Copy-Papier.

[0098] Tabelle XVII vergleicht die Farbintensitätswerte des Tintensatzes Nr. 1 für Primär- und Binärfarben mit diesen der im Handel erhältlichen Tinte HP-2000c. Man kann erkennen, dass diese Tinten, die untergedruckt sind, lebendigere Farben erzeugen als die im Handel erhältliche Tinte HP-2000c, außer für Grün. Der spezielle Vorteil ist bei einer roten Farbe zu sehen. Fig. 3a zeigt das Farbraumdiagramm in a*b*-Koordinaten für Tintensatz Nr. 1, der durch Fixierer Nr. 1 untergedruckt ist, mit der vorgegebenen Tinte HP-2000c auf Champion-Data-Copy-Papier.

Tabelle XVII. Farbintensitätswerte von Tintensatz Nr. 1 auf Champion-Data-Copy-Papier.

Farben	Tintensatz Nr. 1, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tinten HP-2000c, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tintensatz Nr. 1, kein Unterdrucken	im Handel erhältliche Tinte HP-2000c, kein Unterdrucken
Cyan C*	49	47	48	47
Magenta C*	69	63	65	63
Gelb C*	86	78	85	78
Rot C*	67	55	63	55
Grün C*	54	60	59	61
Blau C*	45	39	43	38

Beispiel 9. Farbintensitätswerte C* von Tintensatz Nr. 1 auf Hewlett-Packard-Premium-Photopapier.

[0099] Tabelle XVIII vergleicht die Farbintensitätswerte des Tintensatzes Nr. 1 für Primär- und Binärfarben mit diesen der im Handel erhältlichen Tinte HP-2000c. Man kann erkennen, dass diese Tinten, die untergedruckt sind, lebendigere Farben erzeugen als die im Handel erhältliche Tinte HP-2000c, außer für Grün und Blau. Der spezielle Vorteil ist bei einer gelbroten Farbe zu sehen. Fig. 3b zeigt das Farbraumdiagramm in a*b*-Koordinaten für Tintensatz Nr. 1, der durch Fixierer Nr. 1 untergedruckt ist, mit der vorgegebenen Tinte HP-2000c auf Hewlett-Packard-Premium-Photopapier.

Tabelle XVIII. Farbintensitätswerte von Tintensatz Nr. 1 auf HP-Premium-Photopapier.

Farben	Tintensatz Nr. 1, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tinte HP-2000c, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	im Handel erhältliche Tinte HP-2000c, kein Unterdrucken
Cyan C*	55	52	51
Magenta C*	80	78	77
Gelb C*	96	83	76
Rot C*	83	76	77
Grün C*	66	77	74
Blau C*	67	70	69

Beispiel 10. Wirkung von Bläschen auf die Farblebendigkeit von Tintensatz Nr. 2.

[0100] Um den Beitrag eines Unterdruckens zu der Farblebendigkeitserhöhung auszuwerten, wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt. Tintensatz Nr. 2A wies die gleiche Zusammensetzung wie Tintensatz Nr. 2 auf, aber enthielt nicht das Bläschen bildende, oberflächenaktive Mittel und das Bindemittel. Man kann in Tabelle XVIX unten erkennen, dass ein Unterdrucken dieser Tinten die Farblebendigkeit nicht verbessert, außer einer Erhöhung um 2 bis 3 Farbintensitätseinheiten bei Cyan und Magenta. Bei Rot und Blau verringert sich die Farbintensität eigentlich.

[0101] Deshalb ist das Vorhandensein dieser Komponenten für die Farbintensitätserhöhung bei einem Unterdruckaufbau wesentlich.

Tabelle XVIX. Wirkungen von Bläschen und Bindemittel auf Unterdruckeffizienz

Farben	Tintensatz Nr. 2, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tintensatz Nr. 2A ohne Bläschen und Bindemittel, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1
Cyan C*	51	48
Magenta C*	68	64
Gelb C*	83	78
Rot C*	63	57
Grün C*	64	61
Blau C*	45	40

Beispiel 11. Wirkung von Bläschen und Bindemittel getrennt auf die Farblebendigkeit bei einem Unterdruckaufbau (Einzeldurchlaufdrucken)

[0102] Um die Beiträge des Bindemittels und der Bläschen zu unterscheiden, wurden die folgenden Kontrollexperimente durchgeführt. Tintensatz Nr. 1a wies die gleiche Zusammensetzung wie Tintensatz Nr. 1 auf, aber enthielt nicht das Bläschen bildende, oberflächenaktive Mittel und das Bindemittel. Tintensatz Nr. 1b enthielt keine Bläschen, aber enthielt das Bindemittel. Tintensatz Nr. 1c enthielt nicht das Bindemittel, aber enthielt Bläschen. Aus Tabelle XX kann man erkennen, dass sowohl das Bindemittel als auch die Bläschen getrennt eine vorteilhafte Wirkung auf die Farblebendigkeit aufweisen, aber die Wirkung ist verstärkt, wenn beide vorhanden sind.

Tabelle XX. Wirkungen von Bläschen und Bindemittel auf Farblebendigkeit bei Unterdruckaufbau.

Farben	Tintensatz Nr. 1, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tintensatz Nr. 1a ohne Bläschen und Bindemittel, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tintensatz Nr. 1b ohne Bläschen, aber mit Bindemittel, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tintensatz Nr. 1c mit Bläschen, aber ohne Bindemittel, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tintensatz Nr. 1a ohne Bläschen und Bindemittel, nicht untergedruckt
Cyan C*	47	42	45	45	45
Magenta C*	66	60	64	59	63
Gelb C*	85	67	73	77	79
Rot C*	64	50	58	56	52
Grün C*	56	50	52	51	54
Blau C*	45	40	43	41	40

Beispiel 12. Wirkung eines Unterdruckens auf Farblebendikeit einer Bläschentinte, basierend auf einer Mischung von anionischen und kationischen oberflächenaktiven Mitteln.

[0103] Bei diesem Beispiel ist die Effizienz eines unterschiedlichen, Bläschen bildenden Systems eines oberflächenaktiven Mittels präsentiert. Tintensatz Nr. 3 und Tintensatz Nr. 4 enthielten eine Bläschen bildende Mischung von anionischen und kationischen oberflächenaktiven Mitteln, Natriumperfluornonanoat und Dodecyltrimethylammoniumbromid. Das Verhältnis der Bläschen bildenden, oberflächenaktiven Mittel war in einer derartigen Weise eingestellt, dass die Bläschen insgesamt anionisch waren. In Tabelle XXI unten ist zu erkennen, dass ein Unterdrucken die Farblebendigkeit aller Farben etwas verbessert, außer Cyan und Gelb.

Tabelle XXI. Wirkung eines Unterdruckens auf Farblebendigkeit von Bläschen enthaltendem Farbtintensatz Nr. 3 und Tintensatz Nr. 4

Farben	Tintensatz Nr. 3, untergedruckt durch Fixierer Nr. 2	Tintensatz Nr. 3, kein Unterdrucken	Tintensatz Nr. 4, untergedruckt durch Fixierer Nr. 2	Tinte Nr. 4, kein Unterdrucken
Cyan C*	47	47	47	47
Magenta C*	66	65	66	66
Gelb C*	77	83	76	81
Rot C*	60	58	60	55
Grün C*	52	51	54	53
Blau C*	44	42	46	41

Beispiel 13. Wirkung eines Unterdruckens auf Farblebendikeit der Farbtinte, die Polyalkylphosphate als das Bläschen bildende Mittel enthält.

[0104] Bei diesem Beispiel 13 wird die Wirkung eines Unterdruckens auf eine Farblebendigkeit von Bläschentinten ausgewertet, die Polyalkylphosphate enthalten. Das Bläschen bildende oberflächenaktive Mittel, Zelec NK (Stepan, Northfield, IL), ist die Mischung aus Mono- und Diphosphaten von Fettalkoholen proprietärer Zusammensetzung. Tabelle XXII unten zeigt, dass die Farblebendigkeit für Magenta, Rot und Blau verbessert ist.

Tabelle XXII. Wirkung eines Unterdruckens auf Farblebendigkeit von Bläschen enthaltendem Farbtintensatz Nr. 5.

Farben	Tinte Nr. 5, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tinten Nr. 5, kein Unterdrucken
Cyan C*	47	47
Magenta C*	66	64
Gelb C*	81	84
Rot C*	58	55
Grün C*	56	58
Blau C*	44	41

[0105] Beispiel 14. Unterdrucken mit mehrwertigen Metallen Farbtintensatz Nr. 1 wurde modifiziert, so dass das oberflächenaktive Mittel FC-99 mit 1 % Ammoniumperfluoroctanoat (Fluka) ersetzt wurde. Die Tinte wurde mit dem Fixierer Nr. 3 untergedruckt. Die resultierende Farblebendigkeit ist in Tabelle XXIII unten gezeigt.

Tabelle XXIII. Wirkung eines Unterdruckens durch Fixierer Nr. 3 auf Farblebendigkeit von Bläschen enthaltendem, modifiziertem Farbtintensatz Nr. 1.

Farben	modifizierte Tinte Nr. 1, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	modifizierte Tinte Nr. 1, kein Unterdrucken
Cyan C*	48	46
Magenta C*	69	65
Gelb C*	81	80
Rot C*	58	54
Grün C*	59	56
Blau C*	47	43

[0106] Man kann die erhöhte Farblebendigkeit bei allen Primär- und Binärfarben erkennen.

Beispiel 15. Farbvariabilität von Tintensatz Nr. 1 unter unterschiedlichen Typen von Büropapier.

[0107] Die Farblebendigkeit von Tintensatz Nr. 1 wurde über unterschiedliche Typen von Büropapier verglichen. Insgesamt wurden 20 unterschiedliche Typen von Papier untersucht, einschließlich teurerer Produkte, wie beispielsweise Gilbert-Bond- (Mead), Champion-Data-Copy- (Champion) und Hewlett-Packard-Bright-White-Papier, und preisgünstigerer Produkte, wie beispielsweise Honshu-New-Yamayri-Papier. Die Ergebnisse sind in Tabelle XXIV gezeigt, die eine Farblebendigkeit von Tintensatz Nr. 1, der durch Fixierer Nr. 1 untergedruckt ist, mit der vorgegebenen Tinte HP-2000c über den gesamten Papiersatz vergleicht. Man kann erkennen, dass die Farblebendigkeit von Tintensatz Nr. 1 bei allen Farben außer Grün besser als diese der vorgegebenen Tinte HP-2000c ist. Ferner ist die Papier-zu-Papier-Variabilität der Farblebendigkeit bei Tintensatz Nr. 1 geringer.

Tabelle XXIV. Farbintensitätsvariabilität über 20 Typen von Büropapier.

Farbintensität über Büropapiersatz (Durchschnitt ± Standardabweichung)	Tinte Nr. 1 + Fixierer Nr. 1	vorgegebene Tinte HP-2000c ohne Unterdrucken
Cyan	49 ± 1,6 (3,4 %)	46 ± 1,9 (4,1 %)
Magenta	68 ± 2,1 (3,0 %)	62 ± 2,3 (3,7 %)
Gelb	86 ± 3,1 (3,5 %)	78 ± 3,1 (4,0 %)
Rot	67 ± 1,9 (2,8 %)	54 ± 1,9 (3,4 %)
Grün	55 ± 1,6 (3,4 %)	61 ± 1,7 (2,7 %)
Blau	44 ± 1,8 (4,1 %)	38 ± 2,1 (5,7 %)

Beispiel 16. Echtschwarze Bläschentinte Nr. 6.

[0108] Bläschen enthaltendes, farbstoffbasiertes Schwarz wurde vorbereitet, wie es in Tabelle 9 oben be-

schrieben ist. Tabelle XXV unten zeigt die optische Dichte der schwarzen Tinten auf Gilbert-Bond-Papier. Optische Dichten (OD) wurden mit einem RD918-Macbeth-Spektrophotometer gemessen. Es ist zu beachten, dass die optische Dichte von 1,24 bei einem ziemlich niedrigen Tintenvolumen erreicht ist, 8 pL pro Pixel mit 1/600 Zoll. Zum Vergleich benötigt die Echtschwarztinte des Druckers HP-2000c etwa viermal so viel der Tintenbedeckung. Folglich war die Trocknungszeit schneller und das Verschmieren war geringer bei der Bläschen enthaltenden, farbstoffbasierten, schwarzen Tinte.

Tabelle XXV. Optische Dichte von Echtschwarztinte Nr. 6.

	Tinte Nr. 6, untergedruckt durch Fixierer Nr. 1	Tinte Nr. 6, kein Unterdrucken
optische Dichte (OD) von Schwarz	1,24	1,07

Beispiel 17. Zusammengesetztes Schwarz von Farbtintensatz von Tintensatz Nr. 1.

[0109] Es wurde entdeckt, dass Bläschentinten der vorliegenden Erfindung ein gutes zusammengesetztes Schwarz liefern, das zusammengesetzten schwarzen Tinten überlegen ist, die auf dem Gebiet bekannt sind, wie es in Tabelle XXVI und Fig. 4 gezeigt ist. Dieser Vorteil ermöglicht, eine bessere Halbtongebung an photographischen Bildern ohne die Verwendung von Echtschwarz aufzuweisen. Ferner kann man möglicherweise schwarzen Text hoher Qualität als ein zusammengesetztes Schwarz drucken.

Tabelle XXVI. Optische Dichte von zusammengesetztem Schwarz auf Champion-Data-Copy-Papier.

Tintensatz	Tintensatz Nr. 1, Fixierer Nr. 1	Tintensatz Nr. 1, kein Fixierer	vorgegebene Farbtinte HP-2000, Fixierer Nr. 1	vorgegebene Farbtinte HP-2000, kein Fixierer
optische Dichte von zusammengesetztem Schwarz (OD)	1,37	1,13	1,16	1,03

Beispiel 18. Vergleichsergebnisse.

[0110] Um die Wirkung eines Unterdruckens auf die Farblebendigkeit einiger Tinten des Stands der Technik auszuwerten, wurde das folgende Experiment durchgeführt. Es ist bekannt, dass der Drucker Canon BCJ-7000 die Unterdrucktechnologie verwendet, wie es in dem US-Patenten 5,624,484 und 5,640,187 beschrieben ist. Durch ein Verwenden eines im Handel erhältlichen Druckers Canon BCJ-7000 wurde eine Sequenz von farbigen Blöcken in dem vorgegebenen Druckermodus auf Gilbert-Bond- (GB-) Papier gedruckt. Dann wurde der Fixiererstift abgeklebt und ein Drucken wurde ohne den Fixierer durchgeführt. Ein Unterdrucken verbesserte das Farbe-zu-Farbe-Verlaufen wesentlich. Dasselbe machte jedoch die Farblebendigkeit schlechter, wie es in Tabelle XXVII unten gezeigt ist, insbesondere für grüne, gelbe, rote und magentafarbene Farben. Lediglich cyanfarbene und blaue Farben wurden etwas verbessert. Es ist zu beachten, dass bei den besten Farbtinten der vorliegenden Erfindung die Farblebendigkeit aller Farben durch ein Unterdrucken verbessert wird; siehe Tabellen XV und XVI oben.

Tabelle XXVII. Wirkung eines Unterdruckens auf Farblebendigkeit des im Handel erhältlichen Druckers Canon BJC-7000.

Farben	Drucker Canon BCJ-7000 auf GB, vorgegebenes Unterdrucken	Drucker Canon BCJ-7000 auf GB, kein Unterdrukken
Cyan C*	48	44
Magenta C*	60	66
Gelb C*	72	82
Rot C*	55	64
Grün C*	40	53
Blau C*	40	37

Beispiel 19. Wirkung eines Unterdruckens auf eine Wasserfestigkeit von Tintensatz Nr. 1.

[0111] Um eine Wasserfestigkeit auszuwerten, wurde Wasser auf die Sequenz von Farbstreifen, die auf Papier gedruckt wurden, getropft. Die übertragene optische Dichte wurde zwischen den Streifen gemessen und wurde als das Maß der Wasserfestigkeit des Bildes betrachtet. Optische Dichten (OD) wurden mit einem RD918-Macbeth-Spektrophotometer gemessen. Tabelle XXVIII vergleicht die Wasserfestigkeit von Tintensatz Nr. 1, der durch Fixierer Nr. 1 untergedruckt ist, mit der Wasserfestigkeit der vorgegebenen Tinten HP-2000c. Man kann eine wesentliche Verbesserung einer Wasserfestigkeit von Cyan und Magenta erkennen.

Tabelle XXVIII. Wasserfestigkeit von Tintensatz Nr. 1, durch Fixierer Nr. 1 untergedruckt, und vorgegebener Tinten HP-2000c.

Farbe	Tintensatz Nr. 1 / Fixierer Nr. 1			vorgegebene Tinten HP-2000c		
	OD	OD übertragen	%	OD	OD übertragen	%
C	1,28	0,13	10	1,12	0,23	22
M	1,27	0,11	9	1,08	0,22	20
Y	1,19	0,19	16	1,03	0,18	18

Beispiel 20. Verlaufen, Kantenschärfe und Flächenfülleinheitlichkeit.

[0112] Ein Unterdrucken von Bläschentinten liefert eine hervorragende Reduzierung eines Farbe-zu-Farbe-Verlaufens und eine hervorragende Kantenschärfe. Der Vorteil bei der Kantenschärfe ist in Tabelle XXIX zu sehen, die den Linienrauhigkeitsfaktor gemittelt über alle Primär- und Sekundärfarben für den Tintensatz Nr. 1 der vorliegenden Erfindung und die im Handel erhältliche Tinte HP-2000c vergleicht.

Tabelle XXIX. Linienrauhigkeitsfaktor für Tintensatz Nr. 1 gegenüber diesem von vorgegebenen Tinten HP-2000c auf Champion-Data-Copy-Papier.

Tinte	Linienrauhigkeitsfaktor
Tintensatz Nr. 1 + Fixierer Nr. 2	1,6 ± 0,15
vorgegebene HP-2000c	1,9 ± 0,06

[0113] Ein anderer Vorteil von Bläschentinten, die gemäß der vorliegenden Erfindung untergedruckt sind, ist

die hervorragende Flächenfülleinheitlichkeit. Somit zeigen Tinten des Stands der Technik, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Tinten HP-2000c, eine wesentliche Eindringung in das Papier. Folglich sind Papierfasern durch die Farbblöcke zu sehen und das Bild enthält eine große Anzahl von weißen Stellen. Die Tinten der vorliegenden Erfindung jedoch liefern eine sehr einheitliche Flächenausfüllung und Papierfasern scheinen nicht durch. Dies weist einen speziellen Vorteil für die Farbtextqualität und für die Qualität von Bildern und Diagrammen auf.

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0114] Es wird erwartet, dass die Bläschen enthaltenden Tinten der vorliegenden Erfindung bei Tintenstrahldruckern Verwendung finden.

[0115] Es wurde somit eine farbstoffbasierte Tintenstrahltinte offenbart, die Bläschen eines elektrischen Ladungsvorzeichens enthält und die in Kombination mit einem Unterdrucken eines Fixierers des entgegengesetzten Ladungsvorzeichens eingesetzt wird. Fachleuten auf diesem Gebiet ist ohne weiteres ersichtlich, dass verschiedene Veränderungen und Modifikationen vorgenommen werden können, und alle derartigen Veränderungen und Modifikationen sollen in den Schutzbereich der Erfindung fallen, der durch die beigefügten Ansprüche definiert ist.

Patentansprüche

1. Eine wässrige, farbstoffbasierte Tinte, die zumindest einen wasserlöslichen Farbstoff, der eine Ladung eines ersten Vorzeichens aufweist, und Bläschen enthält, die aus zumindest einem oberflächenaktiven Mittel gebildet sind, wobei die Bläschen eine Doppelschichtwand aufweisen, die zwei oder eine gerade Anzahl von Monoschichten aufweist, die Rücken an Rücken verbunden sind, um eine Wand zu bilden, die ein Inneres und ein Äußeres derselben definiert, wobei der wasserlösliche Farbstoff primär zwischen dem Inneren und dem Äußeren der Bläschen verteilt ist.

2. Die wässrige, farbstoffbasierte Tinte gemäß Anspruch 1, bei der zumindest 5 % des wasserlöslichen Farbstoffs in dem Bläscheninneren gefangen ist.

3. Die wässrige, farbstoffbasierte Tinte gemäß Anspruch 1, bei der der Farbstoff eine Farbe von Cyan, Gelb, Magenta oder Schwarz aufweist.

4. Die wässrige, farbstoffbasierte Tinte gemäß Anspruch 1, bei der die Bläschen entweder keine Ladung oder eine Nettoladung eines ersten Vorzeichens wie Moleküle des Farbstoffs tragen.

5. Die wässrige, farbstoffbasierte Tinte gemäß Anspruch 1, bei der die Tinte zusätzlich zumindest eines von Folgendem enthält:
(a) ein polymeres Bindemittel, das eine Nettoladung des ersten Vorzeichens wie Moleküle des Farbstoffs trägt;
(b) Feuchthaltemittel und Kolösungsmittel, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Polyolen, Polyolethern und 2-Pyrrolidon besteht;
(c) ein Ausbreitungsmittel, das entweder nichtionisch ist oder eine Nettoladung des ersten Vorzeichens wie Moleküle des Farbstoffs trägt; und
(d) zumindest ein Biozid, einen Chelatbildner oder ein Antioxidationsmittel.

6. Die wässrige, farbstoffbasierte Tinte gemäß Anspruch 1, bei der das Bläschen bildende oberflächenaktive Mittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Folgendem besteht:
(a) Phospholipiden und einer Mischung von Phospholipiden;
(b) einem Monoalkylphosphat oder Polyalkylphosphat oder einer Mischung derselben; und
(c) einer Mischung aus einem anionischen oberflächenaktiven Mittel und einem kationischen oberflächenaktiven Mittel, die eine Nettoladung des ersten Vorzeichens wie Moleküle des Farbstoffs trägt.

7. Die wässrige, farbstoffbasierte Tinte gemäß Anspruch 1, bei der die Bläschen in einer Menge vorhanden sind, die zwischen etwa 1 und etwa 10 Gewichtsprozent liegt, während eine Viskosität der Tinte bei einem Wert von höchstens etwa 4 cp beibehalten ist.

8. Ein Tintenstrahldrucktintensystem, das im Wesentlichen aus (a) der wässrigen, farbstoffbasierten Bläschentinte gemäß Anspruch 1, die zumindest einen cyanfarbenen, magentafarbenen oder gelben Farbstoff aufweist, und (b) einem klaren Fixiererfluid besteht, das vor Farbtinten auf Papier aufgebracht wird, wobei das

Fixiererfluid ein Polymer oder ein mehrwertiges Ion oder beides enthält und eine elektrische Ladung aufweist, die entgegengesetzt zu der Ladung der Farbstoffe ist.

9. Das Tintenstrahldrucktintensystem gemäß Anspruch 8, (a) bei dem das Polymer ein kationisches Polymer ist, das aus Polyethylenimin, Polyvinylpyrrolidon und Polyalylamin oder einem anderen polymeren Amin in einer säurequaternisierten Form ausgewählt ist, oder (b) bei dem das mehrwertige Ion Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+} oder Ba^{2+} ist.

10. Das Tintenstrahldrucktintensystem gemäß Anspruch 8, bei dem das Fixiererfluid zusätzlich zumindest eines der Folgenden enthält:
(a) Feuchthaltemittel und Kolösungsmittel, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Polyolen, Polyolethern und 2-Pyrrolidon besteht; und
(b) oberflächenaktive Ausbreitungsmittel.

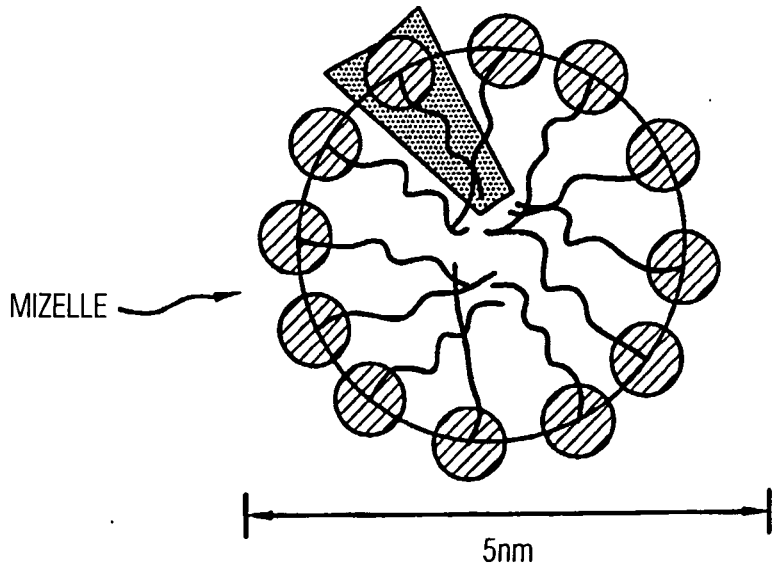
11. Ein Verfahren zum Verbessern einer Farbintensität, einem Farbe-zu-Farbe-Verlaufen und einer Kantenschärfe bei einer farbstoffbasierten Tintenstrahltinte, wobei das Verfahren folgende Schritte aufweist:
Bereitstellen des Tintensatzes, der die cyanfarbene, die gelbe und die magentafarbene Tinte gemäß Anspruch 8 aufweist, wobei jede Tinte in einem getrennten Stift enthalten ist und zumindest einen wasserlöslichen Farbstoff und Bläschen enthält, wobei die Bläschen in einer Menge vorhanden sind, die ausreichend ist, um einen wesentlichen Bruchteil der Farbstoffmoleküle innerhalb der Bläschen zu enthalten, wobei die Bläschen aus dem oberflächenaktiven Mittel gebildet sind, das ein erstes Ladungsvorzeichen aufweist;
Bereitstellen eines zusätzlichen Stifts, der das klare Fixiererfluid gemäß Anspruch 8 enthält, das ein zweites Ladungsvorzeichen aufweist, das zu dem ersten Ladungsvorzeichen entgegengesetzt ist;
Drucken des Fixierers auf ein Druckmedium; und Drucken zumindest einer Tinte auf den Fixierer.

12. Das Verfahren gemäß Anspruch 11, bei dem die Bläschen negativ geladen sind und der Fixierer ein kationisches Polymer aufweist.

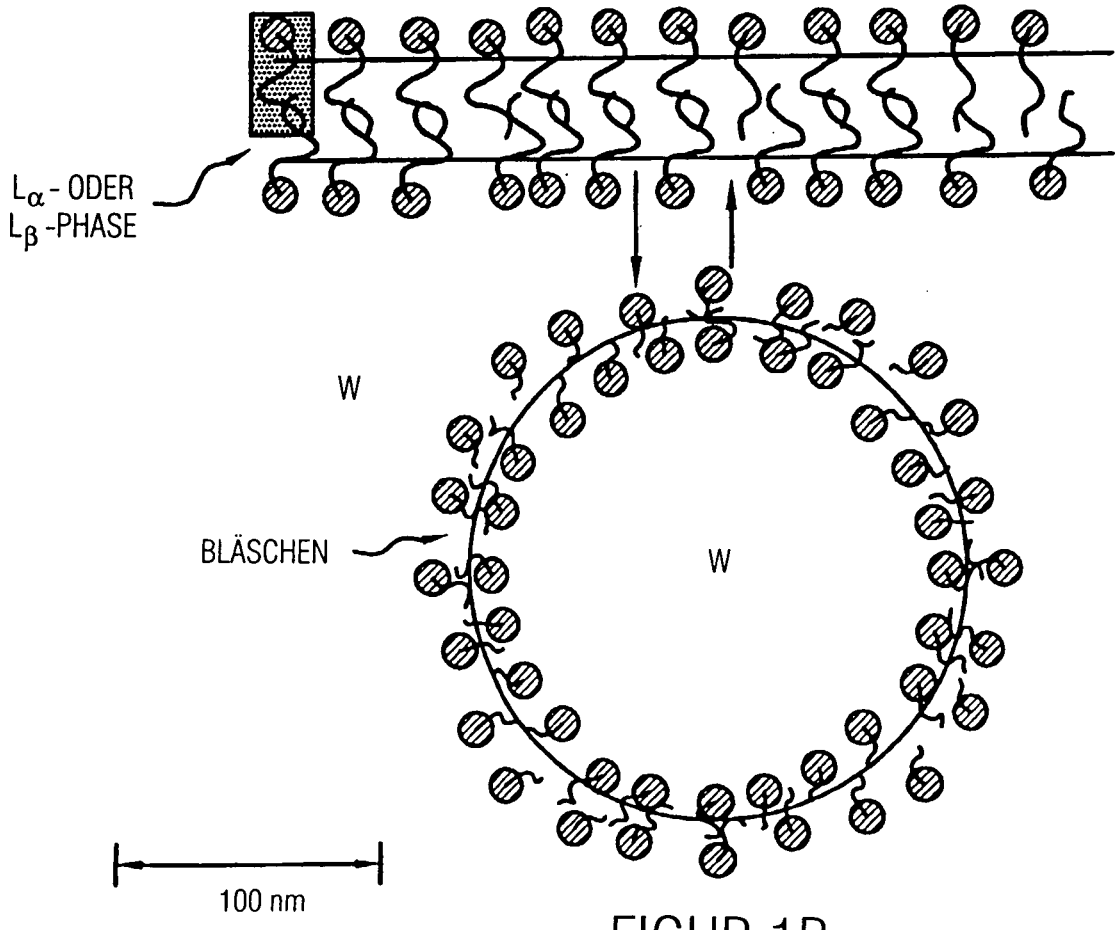
13. Das Verfahren gemäß Anspruch 11, bei dem der Fixierer und die zumindest eine Tinte in demselben Durchlauf gedruckt werden.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

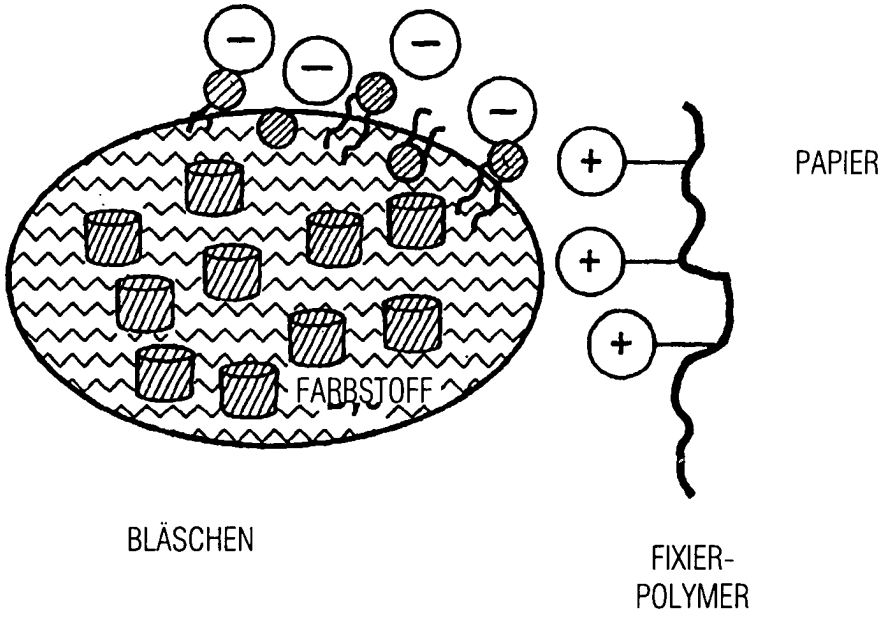
Anhängende Zeichnungen



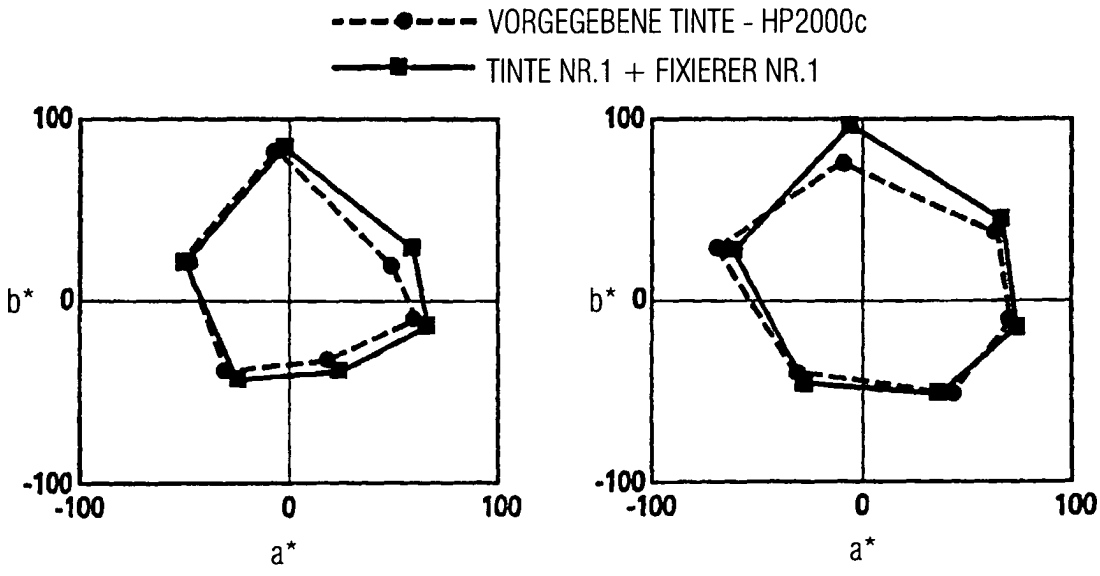
FIGUR 1A



FIGUR 1B

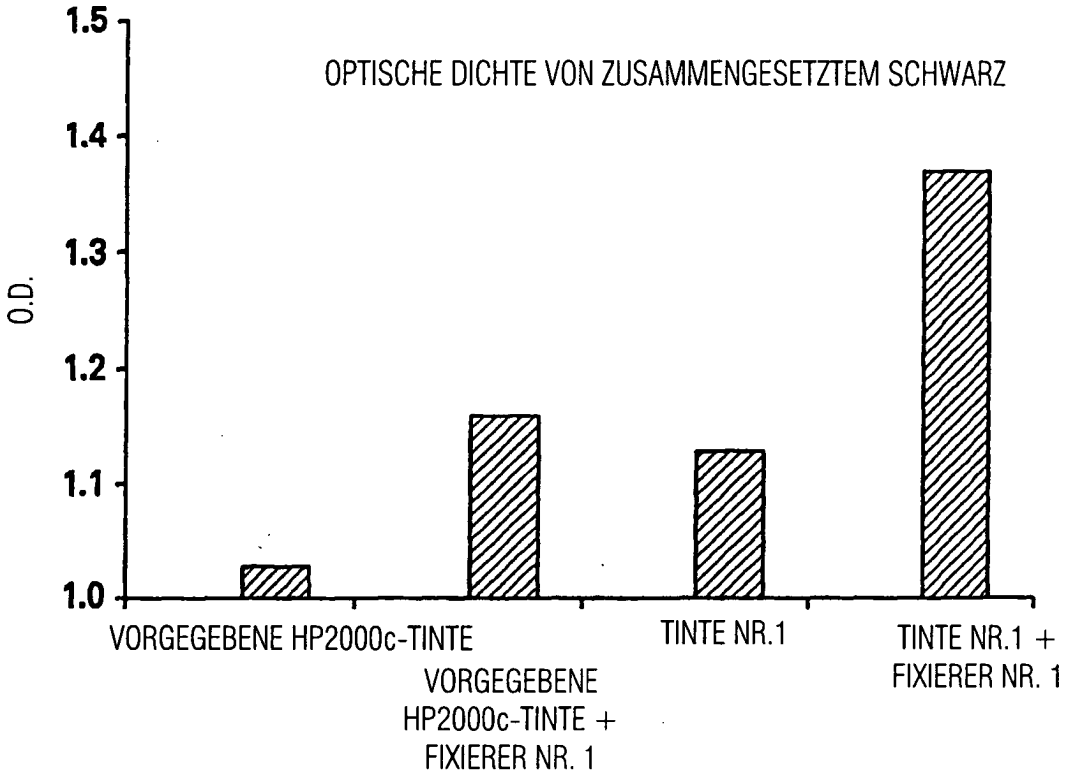


FIGUR 2



FIGUR 3A

FIGUR 3B


OPTISCHE DICHTE VON ZUSAMMENGESETZTEM SCHWARZ
O.D.
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
VORGEGEBENE HP2000c-TINTE
VORGEGEBENE HP2000c-TINTE + FIXIERER NR. 1
TINTE NR.1
TINTE NR.1 + FIXIERER NR. 1

FIGUR 4