



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 03 488 T2 2004.05.19**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 046 685 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C09D 11/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 03 488.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 303 234.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **17.04.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.10.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **25.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.05.2004**

(30) Unionspriorität:

**295665                      21.04.1999                      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(73) Patentinhaber:

**Hewlett-Packard Co., Palo Alto, Calif., US**

(72) Erfinder:

**Gore, Makarand P., Corvallis, US**

(74) Vertreter:

**Schoppe, Zimmermann, Stöckeler & Zinkler, 82049  
Pullach**

(54) Bezeichnung: **Herstellung von verbesserten Tinten für Tintenstrahldrucker durch Verwendung spezieller Polymere**

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 bezieht sich auf Drucktechnologie. Insbesondere bezieht sie sich auf eine verbesserte Tintenzusammensetzung zur Verwendung bei Tintenstrahldruckern. Noch spezifischer bezieht sie sich auf die Verwendung einer verbesserten Tintenzusammensetzung, einer verbesserten Ausrüstung sowie verbesserter Verfahren zum Erzeugen von permanenten gedruckten Bildern auf einer Vielzahl von Substraten durch einen Tintenstrahldrucker unter Verwendung bekannter wasserlöslicher Polymere.

## STAND DER TECHNIK

[0002] Zusammen mit der Computerisierung von Büros in den 80er Jahren kamen elektronisch gesteuerte anschlagfreie Drucker wie beispielsweise die Tintenstrahl- und Laserdrucker. Tropfen-auf-Aufforderung-Tintenstrahldrucker können Piezotintenstrahldrucker oder Thermotintenstrahldrucker (Bubble-Jet-Drucker) sein. Bei Piezotintenstrahlsystemen werden Tintentröpfchen durch ein oszillierendes Piezokristall ausgestoßen. Jedoch dominiert das Thermotintenstrahldrucken den Markt des Tropfen-auf-Aufforderung-Bürotintenstrahldruckens. Bei diesem System bewirkt ein schnelles Erhitzen hinter den Tintendüsen, daß sich eine Dampfblase in der Tinte bildet. Die sich ergebende Blasenausdehnung und der Tintenausstoß aus der Tintenstrahldruckerkassette bewirkt, daß auf dem Substrat ein Druck erscheint.

[0003] Vollfarben-Tintenstrahldrucker sind üblicher als Farblaser und sind viel wirtschaftlicher. Der Hauptvorteil von Tintenstrahldruckern gegenüber Lasern und anderen anschlagfreien Drucktechniken beinhaltet deren geringe Kosten und Einfachheit. Thermotintenstrahlsysteme sind in der Lage, Tinte rasch und präzise auszugeben. Die Technologie dieses und anderer Tintenstrahlsysteme ist in Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems, von P. Gregory herausgegeben und von Chapman & Hall 1996 veröffentlicht, beschrieben. Repräsentative Thermotintenstrahlsysteme und -kassetten sind in den U.S.-Patentschriften 4,500,895 an Buck u. a., 4,513,298 an Scheu und 4,794,409 an Cowger u. a., die alle durch Bezugnahme in das vorliegende Dokument aufgenommen sind, erläutert.

[0004] Die Technologie von Tintenstrahldruckern durchlief seit deren erstem Erscheinen bereits viele Veränderungen und Verbesserungen. Es wurde Forschung betrieben, um zu gewährleisten, daß die erzeugten Bilder eine gleichbleibend hohe Qualität aufweisen. Somit ist es wichtig, daß die Bilder wasserfest sind und sich nicht verwischen, schmieren, verlaufen oder dergleichen, wenn sie einem chemischen oder mechanischen Abrieb unterworfen werden. Ein Nichtverwischen des Bildes, wenn Abschnitte der gedruckten Seite mit bunten Markierern hervorgehoben werden, ist von besonderem Interesse. Oft ist das durch den Tintenstrahldrucker auf Papier erzeugte Bild nicht ausreichend fixiert und verwischt sich, wobei das gedruckte Bild unscharf wird, wenn es einem Markieren unterworfen wird. Diese Art Bild wird nicht als permanent bzw. dauerhaft betrachtet.

[0005] Die Dauerhaftigkeit eines Bildes ist als die Übertragung von Farbe von dem Substrat, wenn das auf dasselbe gedruckte Bild einem chemischen und mechanischen Abrieb unterworfen wird, definiert. Ein Markieren ist oft die praktizierte Form eines chemischen und mechanischen Abriebs. Diese Übertragung von Farbe wird anhand der optischen Dichte (mOD) gemessen. Dauerhaftere Bilder weisen niedrigere Werte der milli-optischen Dichte (mOD) auf.

[0006] Ein weiteres wünschenswertes Merkmal gedruckter Bilder ist die Lichteichtheit. Gemäß seiner Verwendung hierin bedeutet der Begriff „Lichteichtheit“, daß die Bilder nicht verblassen, wenn sie Licht ausgesetzt werden. Die Lichteichtheit ist ein weiteres Maß der Dauerhaftigkeit, wie es hierin verwendet wird. Die Lichteichtheit wird gemessen, indem gedruckte Bilder in Lichtkammern (Verblassungsmeßkammern) einem intensiven Licht ausgesetzt werden und indem die Druckdichte vor und nach der Belichtung verglichen wird.

[0007] Es gab bereits zahlreiche Versuche, die Dauerhaftigkeit von wasserbasierten Tintenstrahldrucksystemen zu verbessern. Diese Versuche umfassen die U.S.-Patentschrift Nr. 5,549,740 an Takahashi u. a., die U.S.-Patentschrift Nr. 5,640,187 an Kashiwakazi u. a. und die U.S.-Patentschrift Nr. 5,792,249 an Shirota u. a., die einen zusätzlichen oder „fünften“ Stift verwendet, um ein farbloses Fluid auf das Substrat aufzubringen. Wie beim Vergleichstesten zu erkennen sein wird, sind die mOD-Werte für die auf dasselbe gedruckten Bilder ziemlich hoch.

[0008] Ein weiteres hocheffizientes Drucksystem, das derzeit allgemein Verwendung findet, sind Laserdrucker. Bei einem Laserdrucker oder -kopierer wird Licht von einem Laserstrahl verwendet, um Bereiche eines Photorezeptors zu entladen, um ein elektrostatisches Bild der zu druckenden Seite zu erzeugen. Das Bild wird durch die Druckersteuerung, einen zweckgebundenen Computer in dem Drucker, erzeugt und an die Druckmaschine weitergeleitet. Die Druckmaschine schreibt ein Array von Punkten, die durch die Druckersteuerung erzeugt wurden, zu einem gedruckten Bild um. Die Druckmaschine umfaßt eine Laserabtastanordnung, einen Photorezeptor, einen Tonertrichter, eine Entwicklereinheit, Corotrons, eine Entladungslampe, einen Fixierer, einen Papiertransport, Papiereingangszufuhreinrichtungen sowie Papierausgabefächer.

[0009] Die letzte Stufe des Laserdruckens oder -kopierens besteht darin, Toner auf dem Papier zu fixieren. Toner ist ein sehr feines Kunststoffpulver, das von dem Photorezeptor transferiert wird. Nachdem es von dem Photorezeptor transferiert wurde, liegt es in einer sehr dünnen Beschichtung auf dem Papier, ohne daß es irgend etwas dort festhalten würde. Um den Toner auf das Papier zu fixieren, wird es durch ein Durchlaufen zwischen einem Paar von sehr heißen Rollen erhitzt, so daß der Kunststoff um die Fasern des Papiers herum schmilzt und in die richtige Position „geschmolzen“ wird. Das Bild ist nun dauerhaft auf dem Papier fixiert.

[0010] Der Fixierer eines typischen Laserdruckers ist für das Drucksystem dieser Erfindung von besonderem Interesse. Bei diesen Systemen wandelt ein Fixieren oder Schmelzen des polymeren Harzes, in dem das Farbmittel eingebettet ist, die einzelnen Tonerpartikel in einen amorphen Film um. Dieser Film wird zu dem permanenten Bild, das zu einer elektrophotographischen Kopie oder einer lasergedruckten Kopie wird. Jedoch sind die Laserdruckertoner mit Wasser nicht kompatibel. Da die meisten Tintenmaterialien wasserbasiert sind, ist es nicht möglich, Lasertoner bei Tintenstrahldruckern zu verwenden, und deshalb fand man auf dem Gebiet der Tintenstrahltechnologie bis jetzt noch keine Möglichkeit, das gedruckte Bild dauerhaft zu machen.

[0011] Eine weitere Drucktechnologie, die inhärent dauerhafter ist als wasserbasiertes Tintenstrahldrucken, sind Heißschmelztinten. Diese Materialien sind bei Raumtemperatur fest und weisen eine Ähnlichkeit mit Wachsmalkreide auf. Die bei diesen Materialien verwendeten Farbmittel sind Lösungsmittelfarbstoffe, die in dem Tintenbindemittel oder in Pigmentdispersionen löslich sind. Wie Lasertoner sind auch diese Materialien mit den Tinten, die beim Tintenstrahldrucken verwendet werden, nicht kompatibel.

[0012] In den U.S.-Patentschriften 5,817,169 und 5,698,017, die beide an Sacripante u. a. erteilt wurden, sind Heißschmelztintenzusammensetzungen offenbart, die Oxazolin als Bindemittel verwenden, das für das Farbmittel in einer nichtwäßrigen Heißschmelztintenstrahlntinte verwendet wird. Einer der Vorteile dieser Technologie besteht darin, daß die wachsartige Beschaffenheit der Heißschmelztinte Bilder erzeugt, die wasserfester sind und auf einfachen Papiersorten erfolgreich eingesetzt werden können. Diese Technologie steht im Gegensatz zu der vorliegenden Erfindung, die einen Stiftsatz mit gewöhnlichen, wäßrigen Tinten in vier Farben verwendet.

[0013] Dementsprechend besteht weiterhin ein Bedarf an einem Drucksystem, das eine wasserbasierte Tintenstrahltechnologie verwendet, die dauerhafte Bilder erzeugt. Diese dauerhaften Bilder sind bezüglich einer Vielzahl von bedruckten Substraten einheitlich und stabil. Eine ideale Situation wäre eine Kombination der Zweckmäßigkeit und Sicherheit von wäßrigen Tintenstrahlntinten mit der Dauerhaftigkeit von elektrophotographischen Kopien. Die vorliegende Erfindung erfüllt dies auf einzigartige Weise, die hierin beschrieben wird.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0014] Die Erfindung bezieht sich auf ein schmelzbares Material, das zu wäßrigen Tintenformulierungen hinzugegeben wird und ein verbessertes gedrucktes Bild liefert, was besonders zur Verwendung in der Tintenstrahltechnologie geeignet ist.

[0015] Ein weiteres Merkmal der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Drucken von dauerhaften Bildern unter Verwendung einer Tintenstrahltechnologie zu demonstrieren, das ein schmelzbares Material aufweist, das mit dem Vierstift-Tintensatz formuliert ist, der üblicherweise bei wasserbasierten Farbtinten, die beim Tintenstrahldrucken verwendet werden, angetroffen wird. Das schmelzbare Material der vorliegenden Erfindung kann als farbloses Fluid formuliert werden, das, entweder bevor oder nachdem die Farbtinten auf das Substrat aufgebracht werden, aufgebracht wird. Die durch die Verwendung eines derartigen schmelzbaren Materials in wasserlöslichen Tintenformulierungen erreichten Bilder sind in Bezug auf ihre Dauerhaftigkeit und Druckqualität mit denen von Laserdruckern und -kopierern vergleichbar. Diese Bilder, in Schwarz oder Farbe, sind dauerhaft und verwischen, schmieren, laufen usw. nicht, wenn sie einem mechanischen oder chemischen Abrieb unterworfen werden.

[0016] Die Erfindung bezieht sich ferner auf eine Druckvorrichtung, die den Ausstoß von Fluidtröpfchen auf ein Substrat umfaßt und eine gedruckte Seite mit einem permanenten Bild erzeugt. Bei diesem Ausführungsbeispiel ist der Tintenstrahldrucker mit einem Fixierer ausgestattet. Der Fixierer eines typischen Laserdruckers ist im Handel erhältlich und wurde zur Verwendung bei einem Tintenstrahldrucker modifiziert, um dem bedruckten Substrat eine überragende Bildqualität und Dauerhaftigkeit zu verleihen. Auf ähnliche Weise können Glühlampen oder andere geeignete Heizeinrichtungen verwendet werden.

[0017] Diese Erfindung schafft ferner ein verbessertes Drucksystem, das unabhängig von dem Typ oder der Qualität des Drucksubstrats, beispielsweise bei verschiedenen Sorten oder Qualitäten von Papier oder Transparentbögen, die zum Erstellen von Overhead-Projektionen verwendet werden (Transparente), gedruckte Bilder einer gleichmäßig hohen Qualität erzeugt.

[0018] Gemäß dem Vorstehenden bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein verbessertes Drucksystem zum Erzeugen stabiler, wasserfester, dauerhafter gedruckter Bilder. Das System kombiniert die Leichtigkeit und Vielseitigkeit der traditionellen wasserbasierten Tintenstrahltechnologie mit der Dauerhaftigkeit der Laserdruck- oder -kopiertechnologie (Elektrophotographie).

[0019] Diese und weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend in der ausführlichen Beschreibung beschrieben und in den Patentansprüchen, die sich daran anschließen, präzise dargestellt.

## AUSFÜHRLICHE OFFENBARUNG

[0020] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Drucksystem, das in der Lage ist, unter Verwendung eines auf Wasser basierenden Tintenstrahldrucks auf einer Vielzahl von Substraten permanente Bilder zu erzeugen. Die Erfindung ermöglicht den Einschluß schmelzbarer Materialien in wasserbasierte Tinten und demonstriert die erhöhte Dauerhaftigkeit der erzeugten Bilder.

[0021] Die bei Tintenstrahldruckern bekannten und verwendeten standardmäßigen Tintensatzkomponenten umfassen vier Tintenfarben, nämlich Gelb, Magenta, Cyan und Schwarz. Dieser Satz wird oft als „Vier-Stift“-System bezeichnet. Diese vier Stifte sind aus verschiedenen Materialien hergestellt und sind zu wäßrigen Tinten formuliert.

[0022] Jeder der standardmäßigen vier Stifte enthält einen wasserlöslichen oder -unlöslichen Farbstoff, der eine anionische Gruppe aufweist, oder wenn ein Pigment als Farbmittel verwendet wird, ist das Pigment entweder selbstdispersierend oder wird bezüglich seiner Löslichkeit durch ein Dispersionsmittel unterstützt. Bei vielen Anwendungen werden zum Färben der Tinte sowohl Pigmente als auch Farbmittel verwendet. Die Tintenformulierung enthält üblicherweise auch Wasser, ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel und andere Komponenten, beispielsweise ein Biozid, Mittel zur Veränderung der Viskosität, Mittel zur pH-Wert-Einstellung, Konservierungsstoffe, oberflächenaktive Substanzen und dergleichen.

## Schmelzbare Polymere

[0023] Die bei den vorliegenden Tintenformulierungen der Dauerhaftigkeit halber verwendeten schmelzbaren Materialien müssen mit den anderen wasserlöslichen Zusatzstoffen in der Tinte löslich oder mischbar gemacht werden. Man stellte fest, daß bestimmte Polymere, die sich in Bezug auf thermoplastische Eigenschaften ähnlich verhalten wie hydrophobe Toner, in einem wäßrigen Medium hergestellt und aufgelöst werden können. Die schmelzbaren Polymere wurden erfolgreich synthetisiert, und es wurde gezeigt, daß sie in wäßrigen Tintensystemen eine gute Leistung erbringen, um Bilder mit der Qualität und Dauerhaftigkeit zu erzeugen, die bis dahin nur in der Elektrophotographie erreicht wurde.

[0024] Die für eine Anwendung mancher dieser Polymere interessanten Eigenschaften umfassen die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) und den Schmelzindex (MI). Gemäß seiner Verwendung hierin bedeutet „Glasübergangstemperatur ( $T_g$ )“ den Übergang, der stattfindet, wenn eine Flüssigkeit zu einem amorphen oder glasartigen Feststoff abgekühlt wird. Sie kann auch die Veränderung, in einer amorphen Region, eines teilweise kristallinen Polymers von einem viskosen, gummiartigen Zustand zu einem harten oder brüchigen Zustand sein, die durch eine Temperaturveränderung bewirkt wird. Bei dieser Erfindung weisen die Materialien, die verwendet werden, um die Dauerhaftigkeit der durch ein Tintenstrahldruckfluid erzeugten Bilder zu verbessern, eine  $T_g$  auf, die zwischen etwa 40 und etwa 140 Grad C liegen kann. Eine stärker bevorzugte Bandbreite von Glasübergangstemperaturen liegt zwischen etwa 50 und etwa 90 Grad C. Schmelzindexwerte (MI-Werte) für die vorliegenden Materialien können von etwa 400 bis etwa 3.000 Gramm/10 Minuten betragen. Eine stärker bevorzugte Bandbreite kann zwischen etwa 1.800 und etwa 2.500 Gramm/10 Minuten liegen. Eine noch stärker bevorzugte Bandbreite liegt zwischen etwa 2.000 und 2.250 Gramm/10 Minuten.

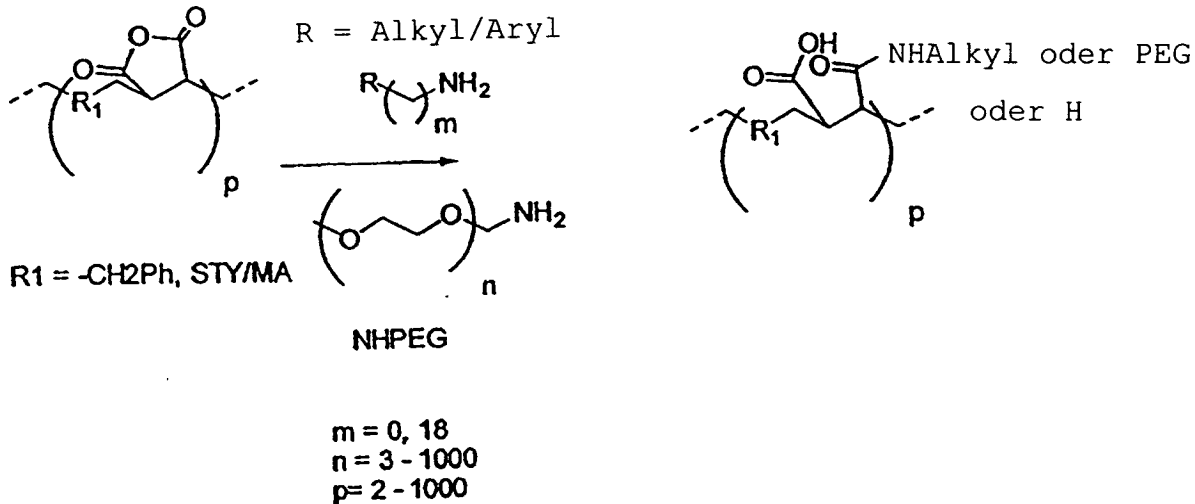
[0025] Hierin sind repräsentative Beispiele von Synthesen von schmelzbaren Polymeren präsentiert, die den durch die Materialien und Prozesse der vorliegenden Erfindung erzeugten Bildern Dauerhaftigkeit verleihen.

[0026] Die ersten Gruppen von Polymeren werden durch Kondensationsreaktionen synthetisiert, um Substitute auf eine „Rückgrat“-Polymerkette „aufzupfropfen“. Beispielsweise wird ein Polymer aus Styren/Maleinsäureanhydrid eines Molekulargewichts von 1.600 (Durchschnitt) mit Ammoniumhydroxid in auf Rückfluß gehaltenem Tetrahydrofuran, THF, behandelt, um ein Amidsäurederivat zu erzeugen; das Derivat wird dann mit weiterem Ammoniumhydroxid oder Ammoniumhydrogencarbonat und Wasser behandelt. Ein Verdampfen von THF ergibt das wäßrige Polymer. Das durchschnittliche Molekulargewicht der Polymere kann hierin zwischen etwa 900 und etwa 500.000, vorzugsweise zwischen etwa 1.000 und etwa 100.000, stärker bevorzugt zwischen etwa 1.000 und etwa 50.000 betragen.

[0027] Bei einem anderen Beispiel wird ein Polymer aus Styren/Maleinsäureanhydrid eines Molekulargewichts von 1.900 (Gewichtsmittel) mit PEG-Amin in auf Rückfluß gehaltenem wasserfreiem THF behandelt, um ein Amidsäurederivat zu erzeugen; wie zuvor wird das Derivat mit Butylamin behandelt, um das gewünschte Polymer zu ergeben. Bei einem weiteren Beispiel wird (Olefin-)Styren/Maleinsäureanhydridpolymer eines MW (Molekulargewicht, molecular weight) von 1.900 mit PEG 350-Methylether (0,5 äquivalent zu PEG/Anhydrid-Verhältnis) in auf Rückfluß gehaltenem THF behandelt, woraufhin Butylamin folgt, um die wäßrige Lösung des Polymers zu erzeugen. In allen Fällen weisen die sich ergebenden Polymere eine geeignete  $T_g$  auf, um

Filme zu bilden.

[0028] Somit können die obigen schmelzbaren Materialien aus Amidsäurederivaten von Alken-/Maleinsäureanhydrid- und Ammoniumhydroxid-Polymeren; Amidsäurederivaten von Alken-/Maleinsäureanhydrid- und Polyethylenglykolaminpolymeren (PEG-Aminpolymeren); Polymeren aus Alken-/Maleinsäureanhydrid und Addukten mit PEG-Monomethylethern (wobei das PEG ein Molekulargewicht von etwa 100 bis etwa 5.000 aufweist); und Gemischen oder Vorläufersubstanzen derselben ausgewählt sein. Die Strukturen und chemische Zusammensetzung, die bei der Praxis der Erfindung nützlich sind, lauten wie in **Fig. 1** gezeigt:

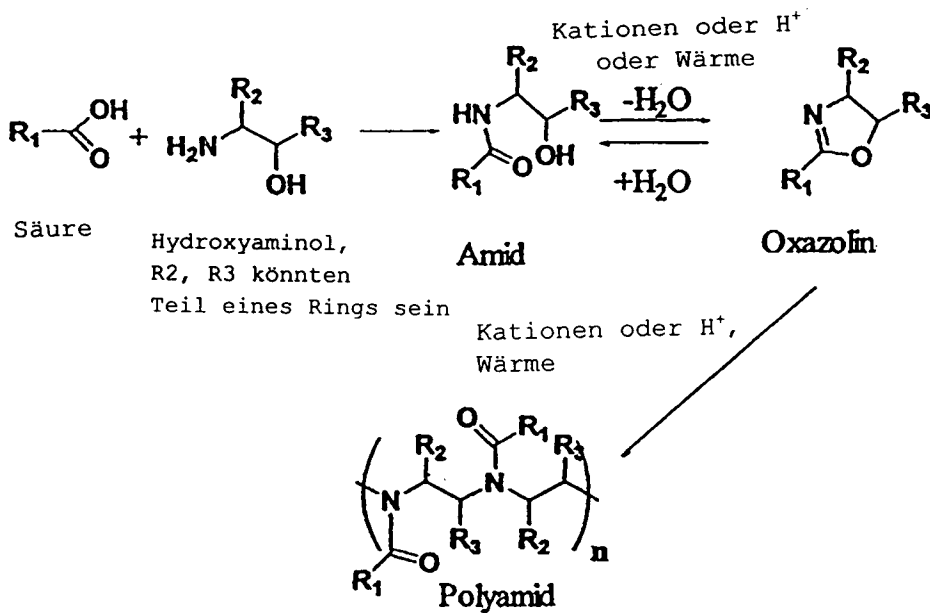


wobei m, n und p Wiederholungseinheiten darstellen, wobei m zwischen 0 und etwa 18 beträgt, n zwischen etwa 3 und etwa 1.000 beträgt und p zwischen ungefähr 2 und ungefähr 1.000 beträgt. R<sub>1</sub> kann eine verzweigte Alkylkette mit aromatischen oder aliphatischen Gruppen oder eine geradkettige Alkylgruppe entlang der Hauptpolymerkette mit zwischen ungefähr C2 und C50, vorzugsweise zwischen ungefähr C2 (Ethylen) und ungefähr C8 (Octyl) Kohlenstoffen sein; R kann eine Alkylkette, eine verzweigte Alkylkette oder ein Ring zwischen etwa C2 und etwa C50 sein, von denen einige Kohlenstoffe hydroxyliert sein können. Das Gegenion für Carboxylatgruppen in Wasserlösung kann eine Ammoniumspezies oder ein Metallkation sein.

[0029] Die zweite besondere Gruppe von Verbindungen, die für die Praxis der Erfindung nützlich sind, sind Polyoxazoline und Zwischenprodukte oder Vorläufersubstanzen derselben. Wie in

[0030] **Fig. 2** unten gezeigt und in der Literatur beschrieben ist (siehe beispielsweise U.S.-Patentschriften 5,817,169; 5,629,396; 5,644,006; 5,670,590; 5,240,744 und 4,658,011, die durch Bezugnahme in das vorliegende Dokument aufgenommen sind), werden Verbindungen dieser Serie durch die Wirkung von Hitze, Dehydrierung und katalytischer Polymerisierung umgewandelt. Ein Beispiel, das hierin nützlich ist, ist Poly-2-ethyl-2-oxazolin, das von Polymer Chemistry Innovations, Tucson, Arizona, erhältlich ist; Fachleute werden jedoch erkennen, daß bei der Praxis dieser Erfindung auch andere Amide, Oxazoline (man beachte, daß diese aufgrund der Art des chemischen Wirkens, dem sie unterzogen werden, in den Tinten als Gemische vorliegen können) und Polymere verwendet werden können, um gedruckten Tinten wärmehärtbare Eigenschaften zu verleihen.

Figur 2



wobei R1, R2 und R3 unabhängig voneinander H, Alkylketten, verzweigte Alkylketten oder -ringe von zwischen C2 und C50 sein können; wobei manche Kohlenstoffe in einer hydroxylierten Form vorliegen können.

[0031] Wie in den Beispielen zu sehen ist, sind die Bilder, die durch die Tintenformulierung dieser Erfindung dauerhaft gemacht wurden, gegenüber einem Verwischen sehr resistent. Dies erlaubt eine verbesserte Bildqualität, die durch den Transfer von weniger als 100 mOD demonstriert wird. Bei dieser Erfindung wird mOD dadurch gemessen, daß ein wasserbasierter gelber Markierer (ein mit der Bezeichnung „Fluorescent“ (fluoreszierend) versehener Hervorhebungsmarkierer mit einem hohen pH-Wert, der Marke „Major Accent“ von Sanford) über auf weißes Bond-Papier gedruckte schwarze Zeilen geführt wird. Die Tintenmenge, die von den Zeilen verwischt, ist direkt auf die Dauerhaftigkeit der Tintenstrahlntinte bezogen.

[0032] Eine der Möglichkeiten, das schmelzbare Material dieser Erfindung aufzunehmen, besteht darin, es in ein klares Fluid aufzunehmen, das nicht Bestandteil des Vierfarben-Tintensatzes ist. Diese Technologie wird manchmal als „fünfter“ Stift bezeichnet. Fünfter-Stift-Technologie wurde bisher verwendet, um die Bildqualität und Wasserfestigkeit zu optimieren, wurde jedoch bisher nicht erfolgreich verwendet, um die Dauerhaftigkeit zu verbessern. Wenn jedoch der 5. Stift verwendet wird, um die Schmelzbare-Material-Zusammensetzung dieser Erfindung auszustoßen, beschichtet die farblose, von Wasser getragene Flüssigkeit das Substrat und verleiht dem gedruckten Bild Dauerhaftigkeit.

[0033] Wenn das schmelzbare Material dieser Erfindung in einer Farbloses-Fluid-5.-Stift-Vorrichtung verwendet wird, kann die Menge an Fluid, die verwendet wird, um dem Bild Dauerhaftigkeit zu verleihen, zwischen einem etwa 0,1-fachen und einem etwa 4-fachen der Menge von Farbtinte(n), die beim Erzeugen des Bildes verwendet wird bzw. werden, betragen.

[0034] Mit anderen Worten würde für alle zehn Tropfen an aufgebrachter Tinte ein Minimum eines Tropfens an farblosem Fluid auf das Substrat aufgebracht. Die farblose Schicht kann entweder über oder unter der Farbtintensicht aufgebracht werden.

[0035] Diese klaren Fluide erhöhen die Dauerhaftigkeit der Farbtintenbilder, indem sie ein Pigment-/Polymer-Dispersionsmittel auf der Oberfläche des Substrats bilden. Dies verringert das Eindringen von Farbmittel in das Medium und trägt dazu bei, die Bildfarbe, die optische Dichte und die Helligkeit des gedruckten Bildes zu verbessern. Das schmelzbare Material kann ferner zu beliebigen oder allen der farbigen Tinten des standardmäßigen Vierfarben-Stiftsatzes hinzugefügt werden.

#### Pigmente

[0036] Wenn ein Pigment als Färbematerial in der Tintenzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet wird, liegt die Menge des verwendeten Pigments im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 20 Gewichtsprozent. Eine stärker bevorzugte Bandbreite von Pigment liegt zwischen etwa 1 und etwa 15 Gewichtsprozent, noch stärker bevorzugt ist eine Bandbreite von etwa 2 bis etwa 12 Gewichtsprozent.

[0037] Ein Beispiel eines für schwarze Tinte verwendeten Pigments ist Kohleschwarz. Das Kohleschwarz kann entweder durch ein Ofenverfahren oder ein Kanalußverfahren erzeugt werden. Die vorwiegende Partikelgröße dieses Materials liegt zwischen 15 und 40 µm, die spezifische Oberfläche beträgt 50 bis 300 m<sup>2</sup>/g und

weist eine Ölabsorption von 40 bis 150 ml/100 g auf, die flüchtige Komponente beträgt 0,5 bis 10 und der pH-Wert kann von 2 bis 9 betragen. Beispiele von geeignetem, im Handel erhältlichem Kohleschwarz umfassen Nr. 2300, Nr. 900, MCF88, Nr. 33, Nr. 40, Nr. 45, Nr. 52, MA&, MA8, Nr. 2200B, Raven 1255, Regal 400R, Regal 330R, Regal 660R, Mogul L, Color Black FW1, Color Black FW18, Color Black 5170, Color Black 5150, Printex 35 und Printex U.

[0038] Bei dieser Erfindung umfassen die schwarzen Farbmittel, die verwendet werden, Novofil Black BB-03 und Hostafine Black TS. Das Novafil-Material ist ein Pigment, das eine auf anionischen Dispersionsmitteln beruhende, ungefähr zu 27% aus Pigment bestehende Dispersion ist. Es enthält C.I. Pigment Black 7, Kohleschwarz und ist eine ultrafeine Pigmentdispersion, die für alle wasserbasierten Tintenstrahlanwendungen geeignet ist. Diese Pigmente sind von Clairiant Corp., Coventry, R.I., erhältlich.

[0039] Hostafine Black TS enthält ultrafeine hydrophile Pigmentdispersionen, die auf nicht-ionischen Dispersions- und Benetzungsmitteln beruhen. Es enthält Kohleschwarz und weist eine Pigmentkonzentration von 33% auf.

[0040] Andere schwarze Farbmittel, die verwendet werden können, umfassen diejenigen, die in dem Farbinde und in Referenzveröffentlichungen von Textile Chemist and Colorist aufgeführt sind. Wasserlösliche schwarze Farbmittel sind von Farbmittelverkäufern beispielsweise Cabot Corporation, Orient Chemical und anderen Herstellern im Handel erhältlich. Oberflächenmodifizierte Farbmittel von diesen Herstellern sind anfänglich wasserunlösliche Farbmittel, die durch gewisse Modifikationen als feine Dispersionen in Wasser löslich gemacht oder stabilisiert werden, um eine Agglomeration zu verhindern. In den U.S.-Patentschriften Nrn. 5,707,432; 5,630,868; 5,571,311 und 5,554,739 findet sich eine Erläuterung von modifizierten Kohleschwarz-Pigmenten und Verfahren zum Anhängen von funktionalisierten Gruppen, um sie bezüglich ihrer Löslichkeit zu unterstützen.

[0041] Beispiele von Pigmenten, die für eine gelbe Tinte verwendet werden, umfassen C.I. Pigment Yellow 1, C.I. Pigment Yellow 2, C.I. Pigment Yellow 3, C.I. Pigment Yellow 13, C.I. Pigment Yellow 16, C.I. Pigment Yellow 83 und dergleichen. Beispiele von Pigmenten, die für magentafarbene Tinte verwendet werden, umfassen C.I. Pigment Red 5, C.I. Pigment Red 7, C.I. Pigment Red 12, C.I. Pigment Red 48 (ca), C.I. Pigment Red 48 (mn), C.I. Pigment Red 57 (Ca), C.I. Pigment Red 112, C.I. Pigment Red 122 und dergleichen. Beispiele von Pigmenten, die für ein Cyan verwendet werden, umfassen C.I. Pigment Blue 1, C.I. Pigment Blue 2, C.I. Pigment Blue 3, C.I. Pigment Blue 15:3, C.I. Pigment Blue 16, C.I. Pigment Blue 22, C.I. Vat Blue 4, C.I. Vat Blue 6 und dergleichen. Pigmente, deren Verhaltenseigenschaften zufriedenstellend sind, wenn sie für die vorliegende Erfindung formuliert sind, gelten als in dem Schutzbereich derselben enthalten.

[0042] Bei der vorliegenden Erfindung umfassen verwendete Farbmittel Hostafine Rubine F6B und Hostafine Blue B2G, die von Clariant, Coventry, RI, erhältlich sind. Hostafine sind ultrafeine hydrophile Pigmentdispersionen, die auf nichtionischen Dispersions- und Benetzungsmitteln beruhen und in allen Farben erhältlich sind. Bei dieser Offenbarung ist Hostafine Rubine F6B Magenta mit einem Pigmentgehalt von 40%. Hostafine Blue B2G ist Blau mit ebenfalls 40% Pigment. Diese Farbmittel werden zum Zweck einer Eignung für wasserbasierte Tintenstrahlinten hergestellt.

[0043] Jegliches Pigment-, Farbstoff- oder Pigment/Harz-System, das erhältlich und mit den anderen formulierten Zusatzstoffen des schmelzbaren Materials dieser Erfindung kompatibel ist, kann als Farbmittel verwendet werden. Ein wichtiger Faktor, den die die Formulierung durchführende Person berücksichtigen muß, ist die thermische Instabilität, die gewisse Tri- und Tetrakisazofarbstoffe an den Tag legen. Eine derartige thermische Instabilität kann zu einer Carbonisierung von unlöslichen Ablagerungen führen (Kogation), was vermieden werden soll.

[0044] Farbstoffe – Farbstoffe, ob sie nun wasserlöslich oder wasserunlöslich sind, können bei der Praxis der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Beispiele von wasserlöslichen Farbstoffen umfassen die Sulfonat- und Carboxylatfarbstoffe, besonders diejenigen, die beim Tintenstrahldrucken üblicherweise eingesetzt werden. Spezifische Beispiele umfassen: Sulforhodamin B (Sulfonat), Acid Blue 113 (Sulfonat), Acid Blue 29 (Sulfonat), Acid Red 4 (Sulfonat), Rose Bengal (Carboxylat), Acid Yellow 17 (Sulfonat), Acid Yellow 29 (Sulfonat), Acid Yellow 42 (Sulfonat), Acridin Yellow G (Sulfonat), Nitro Blue Tetrazoliumchlorimonohydrat oder Nitro BT, Rhodamin 6G, Rhodamin 123, Rhodamin B, Rhodamin B Isocyanat, Safranin O, Azur B, Azur B Eosinat, Basic Blue 47, Basic Blue 66, Thioflavin T (Basic Yellow 1) und Auramin O (Basic Yellow 2), die alle von der Aldrich Chemical Company erhältlich sind. Beispiele von wasserunlöslichen Farbstoffen umfassen Azo-, Xanthen-, Methin-, Polymethin- und Anthrochinon-Farbstoffe. Spezifische Beispiele von wasserunlöslichen Farbstoffen umfassen Ciba-Geigy Orasol Blue GN, Ciba-Geigy Orasol Pink und Ciba-Geigy Orasol Yellow.

[0045] Die Tintenformulierung weist ein Farbmittel plus ein Bindemittel auf. Eine typische Formulierung für eine Tinte, die bei der Praxis dieser Erfindung nützlich ist, umfaßt das Farbmittel, das in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 20 Gewichtsprozent vorliegt, ein oder mehrere Hilfsmittel, die in einer Menge von 0 bis 50 Gewichtsprozent vorliegen, ein oder mehrere wasserlösliche oberflächenaktive Substanzen, die in einer Menge von etwa 0,1 bis 40 Gewichtsprozent vorliegen, ein oder mehrere Kolloide mit hohem Molekulargewicht, die in einer Menge von 0 bis etwa 3 Gewichtsprozent vorliegen. Der Rest der Formulierung ist gereinigtes Wasser.

Das farblose Fluid ist ähnlich, mit der Ausnahme des Fehlens eines Farbmittels.

[0046] Ein oder mehrere Hilfslösungsmittel können zu der Formulierung der Tinte dieser Erfindung hinzugefügt werden. Klassen von Hilfslösungsmitteln umfassen aliphatische Alkohole, aromatische Alkohole, Diole, Glykolether, Polyglykolether, Caprolactame, Formamide, Acetamide und langkettige Alkohole, sind aber nicht auf dieselben beschränkt. Beispiele derartiger Verbindungen umfassen primäre aliphatische Alkohole, sekundäre aliphatische Alkohole, 1,2-Alkohole, 1,3-Alkohole, 1,5-Alkohole, Ethylenglykolalkylether, Propylenglykolalkylether, höhere Homologe von Polyethylenglykolalkylethern, N-Alkylcaprolactame, nichtsubstituierte Caprolactame, sowohl substituierte als auch nichtsubstituierte Formamide, sowohl substituierte als auch nichtsubstituierte Acetamide und dergleichen.

[0047] Eine Klasse von bevorzugten Hilfslösungsmitteln, die Polymeren eine Mischbarkeit mit Wasser verleihen, sind Glykole. Ein besonders bevorzugtes Glykol ist Polyethylenglykol, üblicherweise als PEG abgekürzt. Polyethylenglykol ist hydrophil.

[0048] Eine bevorzugte oberflächenaktive Substanz, die bei der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfaßt Noigen10™. Noigen10™ ist eine polymerisierbare oberflächenaktive Substanz, die im Handel von der Firma Montello, Tulsa, Oklahoma, erhältlich ist. Noigen10™ enthält Polyethylenglykol als hydrophile Gruppe und ein Octyl- oder Nonylphenol als hydrophobe Gruppe. Diese Art von oberflächenaktiver Substanz, die sowohl hydrophobe als auch hydrophile Anteile aufweisen kann, ist ein bevorzugter Zusatzstoff bei der Bildung des schmelzbaren Materials dieser Erfindung.

[0049] Bei der Formulierung des Bindemittels der Tinte dieser Erfindung können jedoch auch andere wasserlösliche oberflächenaktive Substanzen verwendet werden. Der Zweck von oberflächenaktiven Substanzen, wie sie hierin beschrieben sind, besteht darin, die Mischbarkeit der Zusatzstoffe der Tintenzusammensetzung zu erleichtern. Dies ist besonders dann wichtig, wenn das schmelzbare Material der Tintenzusammensetzung sowohl hydrophile als auch hydrophobe Gruppen enthält. Die verwendete(n) oberflächenaktive(n) Substanz(en) ist bzw. sind Fachleuten auf dem Gebiet der Tintenformulierung bekannt und können Alkylpolyethylenoxide, Alkylphenylpolyethylenoxide, Polyethylenoxid-Blockcopolymere, acetylenische Polyethylenoxide, Polyethylenoxid(di)ester, Polyethylenoxidamine, protonierte Polyethylenoxidamine, protonierte Polyethylenoxidamide, Dimethiconcopolyole, substituierte Aminoxide und dergleichen sein. Die Menge an oberflächenaktiver Substanz, die zu der Formulierung dieser Erfindung hinzugegeben wird, kann zwischen weniger als ein und etwa 10 Gewichtsprozent betragen. Eine stärker bevorzugte Menge beträgt zwischen 1 und etwa 3 Gewichtsprozent.

[0050] In Übereinstimmung mit der Formulierung dieser Erfindung können verschiedene andere Zusatzstoffe verwendet werden, um die Eigenschaften der Tintenzusammensetzung für spezifische Anwendungen zu optimieren. Beispiele dieser Zusatzstoffe sind diejenigen, die hinzugefügt werden, um das Wachstum schädlicher Mikroorganismen zu hemmen. Diese Zusatzstoffe können Biozide, Fungizide und andere mikrobielle Substanzen sein, die bei Tintenformulierungen routinemäßig verwendet werden. Beispiele geeigneter mikrobieller Substanzen umfassen Nuosept (Nudex, Inc.), Ucarcide (Union Carbide Corp.), Vancide (R.T. Vanderbilt Co.) und Proxel (ICI America), sind aber nicht auf dieselben beschränkt.

[0051] Maskierungsmittel, wie beispielsweise EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure), können enthalten sein, um die schädlichen Auswirkungen von Schwermetallverunreinigungen zu beseitigen, und Pufferlösungen können verwendet werden, um den pH-Wert der Tinte zu steuern. Mittel zur Veränderung der Viskosität können ebenfalls vorhanden sein, sowie auch andere Zusatzstoffe, die Fachleuten bekannt sind, um Eigenschaften der Tinte nach Wunsch zu modifizieren.

[0052] Jeder der Zusatzstoffe in dem schmelzbaren Material ist aus einem bestimmten Grund vorhanden. Beispielsweise werden Partikelgröße und -verteilung, Stabilität, Oberflächenspannung und verschiedene rheologische Eigenschaften vorwiegend durch die Art und Menge der verwendeten oberflächenaktiven Substanz gesteuert.

[0053] Der Begriff Kogation bezieht sich auf die Carbonisierung unlöslicher Ablagerungen auf den Heizelementen des Druckers. Dies verstopft die Tintenstrahl Druckköpfe und stellt ein Problem dar, das bei Thermotintenstrahl Druckern üblich ist. Damit die schmelzbaren Materialien resistent gegen eine Kogation sind, müssen sie bei höheren Temperaturen in den Tintenlösungsmitteln löslich oder mischbar sein, oder auch in überhitztem Lösungsmittel/Wasser-Dampf. Die Erfindung ermöglicht eine Aufnahme schmelzbarer Materialien in wasserbasierten Tinten, die beim Tintenstrahl drucken verwendet werden. Diese Materialien sind bei höheren Temperaturen in der Tintenzusammensetzung löslich oder auch in überhitztem Lösungsmittel/Wasser-Dampf. Gemäß seiner Verwendung hierin bedeutet der Begriff „Überhitzen“ das Erhitzen einer Substanz über die Temperatur, bei der normalerweise eine Zustandsänderung stattfinden würde, ohne daß die Zustandsänderung stattfindet.

#### Schmelzvorrichtung

[0054] Das Drucksystem dieser Erfindung umfaßt eine Druckvorrichtung, die mit einer geeigneten Heizein-



richtung ausgestattet ist. Wärmeschmelzung ist oft die einzige Möglichkeit, wie das Bild, das durch in der Elektrophotographie verwendete Tonerpartikel erzeugt wird, auf dem bedruckten Substrat fixiert wird. Die meisten Systeme verwenden eine erhitzte Rolle, um das Bild zu fixieren, obwohl beliebige andere Mittel eines Bereitstellens von Wärme in dem Schutzbereich dieser Erfindung enthalten sind.

[0055] Die erhitzte Rolle ist oft eine Gummirolle, die mit Siliziumöl imprägniert und auf etwa 90 Grad C vorerhitzt ist. Sie kann auch eine Metallrolle sein, die mit Glühlicht oder einer mit einem Reflektor ausgestatteten Lampe erhitzt wird. Bestimmte Laserdrucker verwenden in der Schmelzphase ein keramisches Heizelement. Wenn der Kopierer oder Drucker eingeschaltet wird, hängt die Wartezeit, bis die Maschine gebrauchsbereit ist, mit dem Erhitzen der Rolle zusammen.

[0056] Die Heizeinrichtung ist entworfen, um den Toner auf das Substrat zu schmelzen bzw. auf demselben zu fixieren. Bei Hochgeschwindigkeitssystemen kann ein Blitzschmelzen verwendet werden. Ein Blitzschmelzen beinhaltet die Verwendung erhitzter Lampen mit einer spezifischen Wärmeabgabe, um den Toner rasch zu erhitzen, der dann an dem Substrat anhaftet. Fixierer sind von Firmen, die Laserdrucker erstellen, im Handel erhältlich, beispielsweise Hewlett-Packard, Canon, Ricoh und Panasonic. In allen Fällen sind die in der Elektrophotographie verwendeten Tonerpartikel hydrophob.

[0057] Ein typischer Laserdrucker, der üblicherweise im Handel erhältlich ist, ist der Laser Jet 4L Printer von Hewlett-Packard. In der Schmelzphase wird Toner durch Wärme und Druck in das Substrat eingeschmolzen, um ein permanentes Bild zu erzeugen. Das Substrat (üblicherweise Papier) läuft zwischen einem keramischen Heizelement, das durch eine dünne Teflon-Hülse geschützt ist, und einer Weichdruckrolle durch. Dies bringt den Toner zum Schmelzen und preßt ihn in das Substrat. Andere Laserdrucker verwenden eine Halogenheizlampe und erfordern häufige Aufwärmphasen, um eine Mindest-Bereitschaftstemperatur aufrechtzuerhalten.

### Polymersynthese

[0058] Synthesen von substituierten Polymeren werden unter Verwendung von Styren-/Maleinsäureanhydridpolymeren eines Molekulargewichts von ungefähr 1.900, die von Polysciences, Warrington, PA, erhältlich sind, durchgeführt. Die Art und Menge von Amin/Alkohol für die Kondensationsreaktion kann ausgewählt werden, um gewünschte Eigenschaften wie beispielsweise T<sub>g</sub> (Glasübergangstemperatur), Schmelzindex, Härte usw. zu erzielen. Nachstehend sind spezifische Beispiele für Polymersynthesen beschrieben: Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele sollen die Erfindung in weiteren Einzelheiten veranschaulichen und die Erfindung in keiner Weise einschränken.

### BEISPIEL 1

#### Polymer A

[0059] Polystyren-/Maleinsäureanhydridpolymer, MW1900, von Polysciences, Warrington, PA, erhältlich, (18,0 g), wird zu einer Lösung aus Jeffamine M1000 (22,2 g) (EO/PO-Amin, MW100, EO/PO 19/3, von Huntsman Chemical erhältlich), Hexylamin (6,75 g) und Triethylamin (9,0 g) in trockenem THF hinzugefügt. Das Gemisch wird zwei Stunden lang unter Rückflußkühlung erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die sich ergebende Lösung wird in Wasser (400 g) gegossen, und die organischen Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck (10 mm) und bei 40°C entfernt, bis das Gewicht 200 g beträgt. Zusätzliches Wasser wird hinzugefügt, um das Gewicht auf 470,0 g aufzustocken, was zu einer 10%igen Nennkonzentration an Polymer A führt.

### BEISPIEL 2

#### Polymer B

[0060] Polystyren-/Maleinsäureanhydridpolymer, MW1900, von Polysciences, Warrington, PA, erhältlich, (19 g) wird in Wasser (75 g) suspendiert, und eine Lösung aus 30 Ammoniumhydroxid (6,6 g) wird hinzugefügt, und nach halbstündigem Rühren wird das Gemisch 30 Minuten lang auf 85°C erhitzt. Das Gemisch wird dann abgekühlt, und der pH-Wert wird unter Verwendung von Ammoniumhydrogencarbonat auf 8,5 eingestellt. Es wird Wasser hinzugegeben, um das Gewicht auf 200 g aufzustocken, um eine 10%ige Nennkonzentration an Polymer B zu erzeugen.

## BEISPIEL 3

## Polymer C

[0061] Polystyren-/Maleinsäureanhydridpolymer, MW1900, von Polysciences, Warrington, PA, erhältlich, (18 g) wird zu einer Lösung aus PEG350-Methylether (8,04 g) (von Aldrich Chemical Co., Milwaukee, erhältlich) hinzugefügt, und das Gemisch wird eine Stunde lang unter Rückflußkühlung erhitzt. Es wird Butylamin (6,75 g) hinzugefügt und nach 15minütigem Rückfluß wird das Gemisch über Nacht gerührt. Zuerst wird Wasser (170 g), anschließend Ammoniumhydrogencarbonat (3,65 g) hinzugefügt, und die organischen Komponenten werden unter vermindertem Druck bei 50°C verdampft. Weiteres Wasser wird hinzugefügt, um das Gewicht auf 270,0 g aufzustocken, was zu einer 10%igen Nennkonzentration an Polymer C führt.

## BEISPIEL 4

[0062] Synthese eines „Starterpolymers“, das nicht resistent gegen Verwischen ist, aber die Leistungsfähigkeit schmelzbarer Materialien verbessert. Siehe U.S.-Patentanmeldungen mit den Seriennummern 09/120,046 und 09/120,270, die beide am 21. Juli 1998 eingereicht wurden.

[0063] Ein Starterpolymer, das verwendet wird, um die Leistungsfähigkeit schmelzbarer Materialien zu verbessern, wird wie folgt hergestellt: 5.684,9 g Wasser und 24,0 g Kaliumperoxosulfat werden in einen Reaktor eingebracht. Der organische Teil der der Monomerbeschickung (747,0 g Methylmethacrylat (MMA), 1.073,7 g Hexylacrylat (HA), 280,1 g Methoxypolyethylenglykol (350) Methacrylat (von Polysciences, Inc.), 233,4 g (Acrylsäure) AA und 23,3 g Isooctylthioglycolat (von Zeneca, Inc.) wird zu dem Beschickungsbehälter zugefügt, woraufhin die Wasserphase der der Monomerbeschickung (1.082,2 g Wasser und 65,4 g Rhodcal) zugegeben wird. Die der Monomerbeschickung wird emulgiert, bis eine stabile der Monomerbeschickung erhalten wird. Nachdem die Reaktorphase 90°C erreicht, wird die Hinzufügung der Monomerbeschickung (150 min) begonnen. Direkt nach Beendigung der Monomerbeschickung 1 wird der Beschickungsbehälter mit 75,0 g Wasser ausgespült. Nach dieser Hinzufügung wird der Reaktor weitere 30 Minuten lang auf 90°C gehalten, wonach die Abbrandreaktion durchgeführt wird. Nach dem Abbrand wird die Reaktion auf 30°C abgekühlt, und es werden 28,7 g Proxel GXL in 30,0 g Wasser hinzugefügt. Zusätzliches Wasser sollte hinzugefügt werden, falls dies für eine Feststoffkorrektur notwendig ist. Ferner wird durch die Hinzufügung von 26,1 g einer wäßrigen 10%igen KOH-Lösung eine pH-Wert-Korrektur durchgeführt, um einen pH-Wert von 8,24 zu erhalten. Nach einer Filtrierung über ein 50-µm-Filter wird fast kein Ausscheidungsprodukt erhalten.

[0064] Synthesedaten und Ergebnisse des Verwischungsverhaltens, die sich aus der Synthese des Starterpolymers ergeben, lauten wie folgt:

Monomerenverhältnis MMA/HA/MPEG(350)MA/AA 32/46/12/10

Polymer bei 25% Feststoffen hergestellt

Kaliumperoxosulfat	1,03 % bezüglich Monomeren
Rhodacal RS710	2,80 % bezüglich Monomeren
BRIJ 92	1,55 % bezüglich Monomeren
Isooctylthioglycolat	1,00 % bezüglich Monomeren

## BEISPIEL 5

## Tintenformulierungsprozedur

[0065] Die nachstehende Tabelle gibt die Menge und den Typ von Zusatzstoffen an, die verwendet werden, um Tintenproben herzustellen, die mit den Polymeren, die anhand der obigen Prozeduren synthetisiert wurden, formuliert sind. Alle Tinten werden durch 5-Mikrometer-Nylonfilter, die von Micron Separations, Inc., erhältlich sind, gefiltert. Die Tinten werden in HP 850C-Stifte gefüllt und vor dem Drucken auf 60°C erwärmt.

## Tintenformulierung A

	Novofil Black BB-03	Hostafine Black TS	Hostfine Black TS
Pigmentkonzentrat	14,8 g	13,3 g	15 g
2-Pyrrolidin	10,0 g	10,0 g	10,0 g
1,5-Pentandiol	10,0 g	10,0 g	10,0 g
Polymer-A-Lösung	21,4 g		
Polymer-B-Lösung		21,4 g	
Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin)			5,0 g
Wasser	33,8 g	35,3 g	50,0 g
Multranol 4012	10,0 g	10,0 g	
Tetraethylenglykol			10,0 g

## Tintenformulierung B

Inhaltsstoff	Menge (Gew.-%)
Cabojet 300 (10 % Konz.) Black	27,01
Polymer-C-Lösung (10 %)	30,14
Starterpolymer	6,39
Leg-1	8
Surfanol-465	0,07
Kokosbetain	0,2
Dodecanol	0,14
Leg-7	1
2-Pyrrolidon	7,02
Neopentylalkohol	0,41
Wasser	19,87

[0066] Anmerkungen zu den Inhaltsstoffen der Tintenformulierung:

Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin) wird von Polymer Chemistry Innovations, Tucson, Arizona, erhalten. 2-Pyrrolidin wird als Eindringmedium verwendet, das verwendet wird, um eine Interaktion zwischen der Tinte und dem Substrat zu erleichtern.

[0067] 1,5-Pentandiol und Tetraethylenglykol werden als Benetzungsmittel verwendet, um Feuchtigkeit aufrechtzuerhalten und zu verhindern, daß der Stift austrocknet.

[0068] Multranol 4012, LEG 1, LEG 7, Kokosbetain, Surfanol 465 sind im Handel erhältliche oberflächenaktive Substanzen.

## Testen bezüglich der Dauerhaftigkeit: Prozeduren

[0069] Die Widerstandsfähigkeit gegen Verwischen, die als Maßzahl des chemischen und mechanischen (Lösungsmittel-) Abriebs dient, wird durch einen Transfer einer Menge an Farbe in Einheiten von Milli-Optische-Dichte (mOD) gemessen, die unter Verwendung eines Optische-Dichte-Meßgeräts MacBeth RD918 (von MacBeth erhältlich, einer Abteilung von Kollmorgen Instruments Corporation, New Windsor, NY) gemessen werden, nachdem elementare (fluoreszierende) Marker zweimal über einen Satz von Balken geführt werden, die unter Verwendung eines Tintenstrahldruckers, der die jeweiligen Tinten enthält, gedruckt worden waren.

[0070] Die Dauerhaftigkeit von Bildern, die mittels Elektrophotographie (Laserdrucken oder -kopieren) demonstriert wird, zeigt den geringsten Transfer und niedrigste mOD-Zahlen. Da das MacBeth-Gerät bei diesem Experiment mOD-Einheiten von transferierter Farbe anzeigt, weist die niedrigere Zahl auf einen geringeren Transfer hin. Deshalb geben die niedrigeren Zahlen eine bessere Leistungsfähigkeit an. Die zu diesem Zweck verwendeten Marker sind von Sanford Corporation oder jedem Büromaterialzentrum unter dem Namen „Major Accent“-Durchlese-Hervorhebungsmarkierer und „fluoreszierend“ (alkalischer Hervorhebungsmarkierer) erhältlich.

[0071] Die nachstehenden Tabellen zeigen Vergleichswerte eines Teils des im Handel erhältlichen Transfers, die aus solchen Verwischungstests erhalten werden. Der Vorgang des „Schmelzens“ ist wichtig, um den Tinten der Erfindung Dauerhaftigkeit zu verleihen. Deshalb weist der Vergleich von Daten „vor der Verschmelzung“ und „nach der Verschmelzung“ auf die Effizienz des jeweiligen schmelzbaren Materials hin. Ein Verschmelzen gibt eine 3 Sekunden lang bei 190°C erfolgende Behandlung durch eine Heißpresse HIX N800 oder ein Durchlaufenlassen des Papiers durch einen Fixierer, der an einem Tintenstrahldrucker befestigt ist, so daß der Papierweg direkt mit der Fixiereraufnahme zusammentrifft, an. Der Fixierer wird bei 200°C und einer Verweilzeit von 3 Sekunden eingestellt. Es werden über einen Satz von fünf Papieren Experimente durchgeführt, um die Effektivität dieses Lösungsansatzes auf einer Vielzahl von Papiersubstraten zu beweisen.

[0072] Wie aus den Tabellen 1–3 ersichtlich ist, produzierten die Polymere A, B und C der vorliegenden Erfindung vergleichbare Ergebnisse. Die fünf verwendeten Papiere sind Champion Data Copy (CDCY), Gilbert Bond (GBND), Stora Papyrus MultiCopy (PMCY), Stora Papyrus Natura (PNAT) und Union Camp Jamestown (UCJT), die im Handel erhältlich sind.

[0073] Die Neigung von Papier, aufgrund der hydrophilen Natur der Zellulose, aus der es hergestellt ist, Feuchtigkeit zu absorbieren, hat beträchtliche Auswirkungen auf sein Verhalten bei verschiedenen Tintenformulierungen. Papier in einer relativen Umgebungsluftfeuchtigkeit von 50% kann bis zu acht Gewichtsprozent Wasser aufnehmen. Diese Feuchtigkeit kann zum steuernden Faktor bezüglich der Leistungsfähigkeit des Papiers als Substrat sowohl in der Elektrophotographie als auch beim Tintenstrahldrucken werden.

[0074] Ergebnisse des Testens bezüglich der Dauerhaftigkeit:

Tabelle 1

Zwei-Markerstriche-Verwischung 5 min nach Drucken											
Novofil Black BB-03 und Polymer A in Tintenformulierung											
Werte in mOD											
	alkalisch						sauer				
FIXIERER	CDCY	GBND	PMCY	PNAT	UCJT		CDCY	GBND	PMCY	PNAT	UCJT
vorher	243,3	330,0	117,6	220,0	280,0		220,0	280,0	96,7	197,0	266,7
nachher	68,0	75,0	86,7	70,0	40,0		53,3	63,3	30,0	50,0	23,3

Tabelle 2

Zwei-Markerstriche 5 min nach Drucken											
Hostafine Black TS und Polymer B in Tintenformulierung											
Werte in mOD											
	alkalisch						sauer				
FIXIERER	CDCY	GBND	PMCY	PNAT	UCJT		CDCY	GBND	PMCY	PNAT	UCJT
vorher	216,7	320,0	186,7	463,3	196,7		196,0	286,0	140,0	286,7	40,0
nachher	97,0	113,3	90,7	96,7	20,0		85,0	95,7	71,0	86,7	12,0

Tabelle 3

Verwischungsbeständigkeit von Poly(2-Ethyl-2-Oxazolin) mit Farbmittel Hostfine Black TS (Werte in mOD)

FIXIERER	GBND	CDCY	UCJT	PMCY	PNAT
vorher	400	384	353	544	516
nachher	147	118	98	138	128

Tabelle 4

Verwischungsbeständigkeit von Polymer C mit einem oberflächenmodifizierten Farbmittel (Werte in mOD)

FIXIERER	GBND	CDCY	UCJT	PMCY	PNAT
vorher	400	384	353	544	516
nachher	98	85	77	114	103

Tabelle 5

Vergleichsbeispiel A: Drucker HP 2000C, schwarze Tinte

Zwei-Markerstriche 5 min nach Drucken											
HP 2000C Black											
Werte in mOD											
	alkalisch						sauer				
FIXIERER	CDCY	GBND	PMCY	PNAT	UCJT		CDCY	GBND	PMCY	PNAT	UCJT
vorher	272, 50	249, 67	230, 67	389, 00	393, 50		237, 33	219, 00	207, 33	472, 00	277, 67
nachher	318, 50	275, 50	309, 50	479, 17	473, 67		157, 17	154, 00	212, 33	361, 17	317, 50

Tabelle 6

Vergleichsbeispiel B: Drucker Canon BJC 800 J, schwarze Tinte mit klarem Gegendruckfluid (5. Stift)

Zwei-Markerstriche 5 min nach Drucken Canon BJ F 800 Black, Werte in mOD											
	alkalisch						sauer				
FIXIERER	CDCY	GBND	PMCY	PNAT	UCJT		CDCY	GBND	PMCY	PNAT	UCJT
vorher	435	560	557	433	384		453	367	467	360	327
nachher	454	527	535	503	407		333	325	327	253	358

Tabelle 7

Vergleichsbeispiel C: mOD-Ergebnisse aus elektrophotographischem Drucken (Laserdrucker HP Laser Jet 4L Printer C2003A)

Zwei-Markerstriche 5 min nach Drucken Laserdrucker, Werte in mOD										
	alkalisch					sauer				
FIXIERER	CDCY	GBND	PMCY	PNAT	UCJT	CDCY	GBND	PMCY	PNAT	UCJT
vorher	NZ	NZ	NZ	NZ	NZ	NZ	NZ	NZ	NZ	NZ
nachher	1	4	0	2	0	0	0	0	0	0

Tabelle 8

Vergleichsbeispiel D: mOD-Ergebnisse aus elektrophotographischer Kopie, Kopiergerät Lanier 6765 Office Copier

Zwei-Markerstriche 5 min nach Drucken Laserdrucker, Werte in mOD										
	alkalisch					sauer				
FIXIERER	CDCY	GBND	PMCY	PNAT	UCJT	CDCY	GBND	PMCY	PNAT	UCJT
vorher	NZ	NZ	NZ	NZ	NZ	NZ	NZ	NZ	NZ	NZ
nachher	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0

[0075] Man kann erkennen, daß die Ergebnisse des Testens bezüglich der Dauerhaftigkeit der vorliegenden Erfindung, wobei eine Vielzahl von Pigmenten und mehr als ein schmelzbares Material verwendet werden (Tabellen 1–4) im Vergleich zu Bildern, die durch andere Tintenstrahldrucker erzeugt werden, eine viel bessere Dauerhaftigkeit zeigen. Die mOD-Werte vor einem Verschmelzen, wie sie in den obigen Tabellen zu sehen sind, betragen nur 40 und sind viel niedriger als diejenigen in den Tabellen 5 und 6. Die mOD-Werte in Tabelle 5 (Hewlett-Packard) und Tabelle 6 (Canon) gelten für aktuelle hochmoderne Tintenstrahldrucker. Sie sind durchgehend höher als 200.

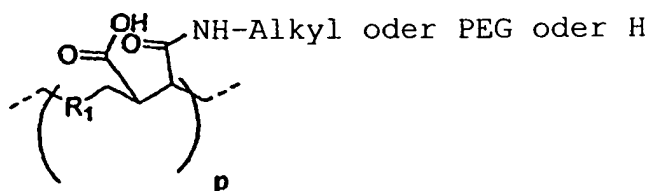
[0076] Die mOD-Werte für dieselben Beispiele und Vergleichsbeispiele in den obigen Tabellen nach einem Verschmelzen sind bemerkenswert. Die mOD-Werte für die Beispiele der Erfindung sinken auf nur 100 oder weniger. In den Vergleichsbeispielen bewegen sich die mOD-Werte zwischen 154 und 535. In vielen Fällen sind die mOD-Werte nach einem Verschmelzen sogar höher als vorher. Dies zeigt, daß die Tinten bei derzeit verwendeten und im Handel erhältlichen Tintenstrahldruckern keine Bilder erzeugen, die durch Verschmelzen dauerhaft gemacht werden.

[0077] Im Gegensatz dazu betragen die in Tabelle 7 gezeigten Werte für mOD (HP Laser Jet 4L Printer C2003A) und Tabelle 8 (Lanier 6765 Office Copier) weniger als 10.

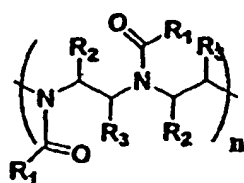
[0078] Es ist deutlich, daß diese Erfindung der Dauerhaftigkeit von Elektrophotographie weitestgehend entspricht und gleichzeitig die gewünschten Merkmale der Tintenstrahltechnologie aufweist.

### Patentansprüche

1. Eine wäßrige Tintenstrahl-tintenzusammensetzung, die zum Erzeugen eines permanenten Bildes auf einem Substrat geeignet ist; wobei diese Tintenstrahl-tinte ein oder mehrere schmelzbare Materialien aufweist; wobei die schmelzbaren Materialien aus den Gruppen ausgewählt sind, die aus folgenden bestehen: Amidsäurederivaten von Alken-/Maleinsäureanhydrid- und Ammoniumhydroxidpolymeren; Amidsäurederivaten von Al-ken-/Maleinsäureanhydrid- und Polyethylenglycol-Aminpolymeren (PEG-Aminpolymeren); und Polymeren aus Alken-/Maleinsäureanhydrid und Addukten mit PEG-Monomethylethern; Polyoxazolinen der allgemeinen Formel



wobei p Wiederholungseinheiten darstellt, wobei p zwischen ungefähr 2 und ungefähr 1.000 beträgt und R<sub>1</sub> eine verzweigte Alkylkette mit aromatischen oder aliphatischen Gruppen oder eine geradkettige Alkylgruppe entlang der Hauptpolymerkette mit zwischen ungefähr C2 und C50, vorzugsweise zwischen ungefähr C2 (Ethylen) und ungefähr C8 (Octyl) Kohlenstoffen darstellt; und Polyoxazolinen der allgemeinen Formel



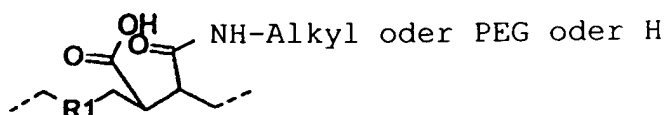
Polyamid

wobei n Wiederholungseinheiten darstellt, wobei n zwischen ungefähr 3 und ungefähr 1.000 beträgt und wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander H, Alkylketten, verzweigte Alkylketten oder -ringe mit zwischen C2 und C50 darstellen; wobei manche Kohlenstoffe optional in einer hydroxylierten Form vorliegen; und Gemischen oder Vorläufersubstanzen derselben.

2. Die Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der das schmelzbare Material eine Glasübergangstemperatur zwischen 40 und 140°C, vorzugsweise zwischen 50 und 90°C, aufweist.

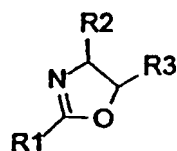
3. Die Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der die Tinte ferner Wasser, Farbmittel, ein Hilfslösungsmittel sowie Zusatzstoffe aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Bioziden, Mitteln zur Veränderung der Viskosität, Materialien zur pH-Einstellung, Maskierungsmitteln, Konservierungsstoffen, oberflächenaktiven Substanzen und Gemischen derselben besteht.

4. Die Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der das schmelzbare Material ein lösliches Polymer ist, das die folgende Wiederholungsstruktur aufweist:



wobei R<sub>1</sub> aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus folgenden besteht: Alkylketten; verzweigten Alkylketten mit aromatischen oder aliphatischen Gruppen mit zwischen C2 und C50 Kohlenstoffen; und Gemischen derselben.

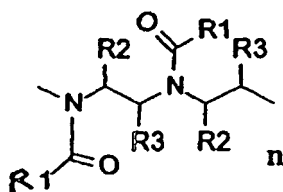
5. Die Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der das schmelzbare Material ein lösliches Polymer ist, das die folgende Struktur aufweist:



Oxazolin

wobei R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> und R<sub>3</sub> unabhängig voneinander H, Alkylketten, verzweigte Alkylketten, -ringe mit zwischen C2 und C50 und Gemische derselben sind.

6. Die Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei der das schmelzbare Material ein lösliches Polymer ist, das die folgende Struktur aufweist:



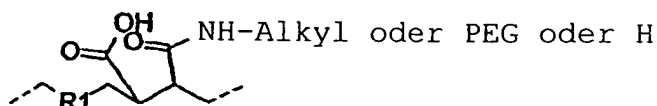
### Polyamid

wobei R1, R2 und R3 unabhängig voneinander H, Alkylketten, verzweigte Alkylketten, -ringe mit zwischen C2 bis C50 und Gemische derselben sind.

7. Eine 5.-Stift-Zusammensetzung zur Verwendung bei Tintenstrahl-tintenzusammensetzungen, die ein oder mehrere schmelzbare Materialien enthält, wobei die 5.-Stift-Zusammensetzung entweder vor oder nach einer eine Farbe enthaltenden Tinte auf ein Substrat aufgebracht wird und wobei die 5.-Stift-Zusammensetzung ein permanentes Bild auf dem Substrat erzeugt; wobei die schmelzbaren Materialien aus den Gruppen gemäß der Definition in Anspruch 1 ausgewählt sind.

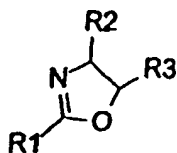
8. Eine 5.-Stift-Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, die in einer Menge, die zwischen einem 0,1-fachen bis zu einem 4-fachen der Menge einer eine Farbe enthaltenden Tinte beträgt, auf ein Substrat aufgebracht ist und bei der das schmelzbare Material eine Glasübergangstemperatur zwischen 40 und 140°C, vorzugsweise zwischen 50 und 90°C, aufweist.

9. Die 5.-Stift-Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, bei der das schmelzbare Material ein lösliches Polymer ist, das die folgende Wiederholungsstruktur aufweist:



wobei R1 aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus folgenden besteht: Alkylketten; verzweigten Alkylketten mit aromatischen oder aliphatischen Gruppen mit zwischen C2 und C50 Kohlenstoffatomen; und Gemischen derselben.

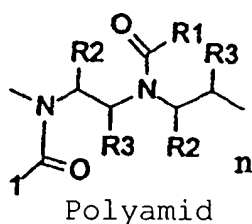
10. Die 5.-Stift-Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, bei der das schmelzbare Material ein lösliches Polymer ist, das die folgende Struktur aufweist:



### Oxazolin

wobei R1, R2 und R3 unabhängig voneinander H, Alkylketten, verzweigte Alkylketten, -ringe mit zwischen C2 und C50 und Gemische derselben sind.

11. Die 5.-Stift-Zusammensetzung gemäß Anspruch 7, bei der das schmelzbare Material ein lösliches Polymer ist, das die folgende Struktur aufweist:



wobei R1, R2 und R3 unabhängig voneinander H, Alkylketten, verzweigte Alkylketten, -ringe mit zwischen C2 und C50 und Gemische derselben sind.



12. Ein Verfahren zum Erzeugen permanenter Bilder auf einer Varietät von Substraten mit Tintenstrahldruckern, bei dem der Tintenstrahldrucker eine Zusammensetzung aus einer wässrigen, eine Farbe enthaltenden Tinte und eine Zusammensetzung aus einem schmelzbaren Material enthält und bei dem das Bild auf einen chemischen oder mechanischen Abrieb hin einen minimalen Farbübergang durchläuft, wie er durch mOD-Werte, die zwischen 0 und 50 betragen, gemessen wird; und bei dem die schmelzbaren Materialien aus den Gruppen gemäß der Definition in Anspruch 1 ausgewählt sind.

13. Das Verfahren gemäß Anspruch 12, bei dem das permanente Bild auf dem Substrat erzeugt wird, indem eine Zusammensetzung aus einer wässrigen, eine Farbe enthaltenden Tinte sowie ein schmelzbares Material aufgebracht werden; wobei das schmelzbare Material vor oder nach der eine Farbe enthaltenden Tinte aufgebracht wird oder in der Zusammensetzung aus einer eine Farbe enthaltenden Tinte enthalten ist und wobei eine Wärmequelle an das Substrat angelegt wird, die das Bild auf dem Substrat fixiert.

14. Das Verfahren zum Erzeugen permanenter Bilder auf einem Substrat gemäß Anspruch 12, bei dem das schmelzbare Material in zumindest einer wässrigen, eine Farbe enthaltenden Tinte enthalten ist.

15. Das Verfahren gemäß Anspruch 12, bei dem das schmelzbare Material in einer 5.-Stift-Zusammensetzung enthalten ist, die zusätzlich zu der Zusammensetzung aus einer wässrigen, eine Farbe enthaltenden Tinte vorliegt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen