



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 13 920 T2 2004.12.16**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 997 505 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C09D 11/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 13 920.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 308 352.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **22.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.05.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.01.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.12.2004**

(30) Unionspriorität:

182826 29.10.1998 US

(74) Vertreter:

Schoppe, Zimmermann, Stöckeler & Zinkler, 82049 Pullach

(73) Patentinhaber:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

Kasperchik, Vladek, Corvallis, US

(54) Bezeichnung: **Tintenstrahlinten mit verbesserter Leistung**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Tintenstrahlflüssigkeiten und insbesondere auf Flüssigkeiten mit verbesserter Leistungsfähigkeit für die Verwendung beim Tintenstrahldrucken.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Druckflüssigkeiten werden in vielen Anwendungen verwendet, wie z. B. Zeichnen, Gravur- und Preßdruck, xerographisches Drucken unter Verwendung flüssiger Toner und Tintenstrahldrucken. Druckflüssigkeiten umfassen typischerweise ein Farbmittel in einem flüssigen Medium oder Träger- bzw. Bindemittel. Beispiele umfassen Farben, flüssige Toner und Tinten. Das Bindemittel kann auf organischer Basis sein (auf Lösungsmittelbasis) oder auf Wasserbasis (wäßriger Basis). Das Farbmittel kann ein Farbstoff oder ein Pigment sein. Die Druckflüssigkeit kann ferner auf der Basis der speziellen Anwendung zusätzliche Inhaltsstoffe umfassen.

[0003] Tintenstrahldrucken ist ein Nicht-Aufschlag-Druckprozeß, bei dem Tintentröpfchen auf ein Druckmedium, wie z. B. Papier, einen transparenten Film oder Textilien aufgebracht werden. Im wesentlichen umfaßt das Tintenstrahldrucken das Ausstoßen von feinen Tintentröpfchen auf ein Druckmedium, ansprechend auf elektrische Signale, die durch einen Mikroprozessor erzeugt werden.

[0004] Es gibt zwei Grundeinrichtungen, die derzeit zum Erreichen von Tintentröpfchenausstoß in Tintenstrahldruckern verfügbar sind: thermisch und piezoelektrisch. Bei thermischem Tintenstrahldrucken wird die Energie für einen Tropfenausstoß durch elektrisch erwärmte Widerstandselemente erzeugt, die sich ansprechend auf elektrische Signale von einem Mikroprozessor schnell erwärmen, um eine Dampfblase zu erzeugen, was zu dem Ausstoß von Tinte durch Düsen führt, die den Widerstandselementen zugeordnet sind. Bei piezoelektrischem Tintenstrahldrucken werden die Tintentröpfchen aufgrund der Schwingungen piezoelektrischer Kristalle ausgestoßen, erneut ansprechend auf elektrische Signale, die durch den Mikroprozessor erzeugt werden. Der Ausstoß von Tintentröpfchen in einer speziellen Reihenfolge bildet alphanumerische Zeichen, Bereichsfüllungen und andere Muster auf dem Druckmedium.

[0005] Tintenstrahldrucker bieten kostengünstiges, qualitativ hochwertiges Drucken mit einem relativ rauschfreien Betrieb. Daher sind Tintenstrahldrucker zu einer beliebten Alternative zu anderen Druckertypen geworden.

[0006] Im allgemeinen sollte ein erfolgreicher Tintensatz für Farbtintenstrahldrucken die folgenden Eigenschaften aufweisen: guter Krustenbildungswiderstand, gute Stabilität, ordnungsgemäße Viskosität, ordnungsgemäße Oberflächenspannung, gute Farbe-zu-Farbe-Verlaufen-Verringerung, schnelle Trockenzeit, keine negative Reaktion mit dem Bindemittel, Verbrauchersicherheit, gute Beständigkeit (z. B. Schmierfestigkeit, Heligkeitsfestigkeit, Wasserfestigkeit) und geringes Durchschlagen. Wenn dieselbe in ein thermisches Tintenstrahlsystem plaziert wird, sollte die Tinte auch kogationsbeständig sein und eine stabile Tropfenausstoßleistungsfähigkeit aufweisen (z. B. kaum oder keine Tropfengeschwindigkeitsverschlechterungen im Verlauf der Zeit).

[0007] Unabhängig davon, ob eine Tinte auf Farbstoff oder Pigmenten basiert, stehen Tintenstrahl-tinten allgemein der Herausforderung von Farb-zu-Farb- oder Schwarz-zu-Farbe-Verlaufensteuerung gegenüber. Der Begriff „Verlaufen“ wie er hierin verwendet wird, ist definiert, um das Eindringen einer Farbe in die andere zu meinen, sobald die Tinte auf dem Druckmedium aufgebracht wurde, wie es durch eine gezackte Grenze zwischen denselben ersichtlich ist. Verlaufen tritt als Farbmischung sowohl auf der Oberfläche des Papiersubstrats als auch innerhalb des Substrats selbst auf. Das Auftreten von Verlaufen ist besonders zwischen einer schwarzen Tinte und einer benachbart gedruckten Farbtinte problematisch, weil das um so sichtbarer ist. Um eine gute Druckqualität zu erreichen, sollte Verlaufen somit wesentlich reduziert oder eliminiert werden, so daß Grenzen zwischen den Farben sauber und frei von Eindringen von einer Farbe in die andere sind. Mehrere Lösungsansätze wurden beim Steuern des Verlaufs zwischen gedruckten Bildern verwendet, von denen viele reaktive Tintenmechanismen verwenden.

[0008] Verschiedene Lösungen des Problems von Schwarz-zu-Farbe- und Farbe-zu-Schwarz-Verlaufen wurden angeboten. Einige Lösungen umfassen das Ändern der Tintenumgebung zum Reduzieren von Verlaufen. Beispielsweise wurden erwärmte Auflageplatten und andere Wärmequellen zusammen mit speziell zusammengesetztem Papier verwendet, um Verlaufen zu reduzieren. Erwärmte Auflageplatten erhöhe jedoch die Kosten des Druckers hinzu und speziell zusammengesetztes Papier ist aufwendiger als „einfaches“ Papier. Somit ist das Verwenden von externem Zubehör zum Reduzieren von Verlaufen in Tintenstrahlfarbdrukern im

allgemeinen nicht kosteneffektiv. Ein weiteres üblicherweise verwendetes Verfahren zum Reduzieren von Verlaufen umfaßt die Verwendung von Verlaufensteuralgorithmen in Tintenstrahldruckern zum Liefern von Grenzen zwischen Farben, die sauber und frei von Eindringen von einer Farbe in die andere sind; solche Algorithmen verlangsamen jedoch den Drucker.

[0009] Andere vorgeschlagene Lösungen für das Problem von Verlaufen umfassen das Ändern der Zusammensetzung einer Tintenstrahlntinte. Oberflächenaktive Mittel wurden beispielsweise effektiv verwendet, um Verlaufen in farbstoffbasierten Tintenzusammensetzungen zu reduzieren, siehe beispielsweise U.S.-Patent Nr. 5,106,416 mit dem Titel „Bleed Alleviation Using Zwitterionic Surfactants and Cationic Dyes“, erteilt an John Moffatt u. a., U.S.-Patent Nr. 5,116,409 mit dem Titel „Bleed Alleviation in Ink-Jet Inks“, erteilt an John Moffatt, und U.S.-Patent Nr. 5,133,803 mit dem Titel „High Molecular Weight Colloids Which Control Bleed“ erteilt an John Moffatt, die alle der gleichen Anmelderin übertragen sind wie die vorliegende Anmeldung. Oberflächenaktive Mittel erhöhen jedoch die Durchdringungsrate der Tinte in das Papier, was auch zu einer Reduzierung der Kantengenauigkeit führen kann. Darüber hinaus könnte das Hinzufügen von Tinten, die oberflächenaktive Mittel enthalten, Pfützen auf den Düsenplatten des Druckkopfs bilden und zu schlechten Tropfenausstoßcharakteristika führen. Andere spezifische Lösungen für farbstoffbasierte Tintenzusammensetzungen, die in Patenten offenbart sind, die der Anmelderin der vorliegenden Erfindung übertragen sind, befinden sich in dem U.S.-Patent Nr. 5,198,023, mit dem Titel „Cationic Dyes with Added Multi-Valent Cations to Reduce Bleed in Thermal Ink-Jet Inks“, erteilt an John Stoffel; dem U.S.-Patent Nr. 5,181,045 mit dem Titel „Bleed Alleviation Using pH Sensitive Dyes“, erteilt an James Shields et al.; und dem U.S.-Patent Nr. 5,428,383 mit dem Titel „Method and apparatus for preventing color bleed in a multi-ink printing system“ erteilt an Shields u. a.; die alle der gleichen Anmelderin übertragen sind wie die vorliegende Erfindung.

[0010] Shields u. a. 5,428,383 offenbart ein Verfahren zum Drucken von Mehrfarbenbildern auf einem Substrat, bei dem Farbverlaufen zwischen benachbarten gefärbten Regionen gesteuert wird durch Bereitstellen einer ersten Tintenzusammensetzung, die ein erstes Farbmittel umfaßt; Bereitstellen einer zweiten Tintenzusammensetzung, die ein zweites Farbmittel umfaßt und eines Fällungsmittels, das mit dem ersten Farbmittel in der ersten Tintenzusammensetzung reagiert, um daraus eine Fällung zu bilden; Aufbringen der ersten Tintenzusammensetzung auf das Substrat in einer ersten Region auf demselben; Aufbringen der zweiten Tintenzusammensetzung auf das Substrat in einer zweiten Region auf demselben, wobei die zweite Region direkt benachbart zu und in Kontakt mit der ersten Region ist; und Reagieren des Fällungsmittels in der zweiten Tintenzusammensetzung mit dem ersten Farbmittel in der ersten Tintenzusammensetzung an einer Position auf dem Substrat, wo die erste Region die zweite Region kontaktiert, so daß die Fällung an der Position gebildet wird, um Farbverlaufen zwischen der ersten Tintenzusammensetzung in der ersten Region und der zweiten Tintenzusammensetzung in der zweiten Region zu vermeiden.

[0011] Manchmal führt das Zusammensetzen von Flüssigkeiten mit verbesserter Druckqualitätsleistungsfähigkeit, wie z. B. Verlaufenleistungsfähigkeit, zu einer Verschlechterung bei der Druckbarkeits- und Zuverlässigkeits-Leistungsfähigkeit.

[0012] Daher besteht ein Bedarf an einer Tintenstrahlflüssigkeit mit verbesserter Verlaufenverringern, während eine gute Zuverlässigkeit und Stifteistungsfähigkeit beibehalten wird.

[0013] Die US-A-55534051 beschreibt einen Tintensatz für die Verwendung mit thermischen Tintenstrahldruckern. Die farbigen Tinten können ein anorganisches Salz, wie z. B. Kalziumsalz, als Fällungsmittel zum Reduzieren von Verlaufen zwischen der schwarzen Tinte und den farbigen Tinten enthalten. Die farbigen Tinten können optional Ammoniumnitrat als Zusatzstoff umfassen, um die Fällung der Kalziumsalze zu verhindern, wenn dieselben Kohlenstoffdioxid in der Luft ausgesetzt werden. Ähnliche Zusammensetzungen sind in der US-A-5536306 offenbart.

Zusammenfassung der Erfindung

[0014] Die vorliegende Erfindung liefert die Verwendung einer Verbindung, die von der Gruppe ausgewählt ist, die aus NH_4NO_3 , NH_4NO_2 , NH_4N_3 , $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, $\text{N}_2\text{H}_6(\text{NO}_3)_2$, und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ zusammengesetzt ist, als eine verzögerungsvermindernde Komponente in einer Tintenstrahlflüssigkeit, die ein wäßriges Bindemittel umfaßt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0015] Fig. 1(a) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine gelbe Tinte, die keine verzögerungsvermindernde Komponente umfaßt und eine Verzögerung zeigt.

[0016] Fig. 1(b) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine gelbe Tinte, die NH_4NO_3 mit einer effektiven Konzentration von 0,025, enthält, was eine Verbesserung bei der Verzögerungsverminderung darstellt.

[0017] Fig. 1(c) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine gelbe Tinte, die NH_4NO_3 mit einer effektiven Konzentration von 0,5% enthält, was eine Verbesserung bei der Verzögerungsverminderung darstellt.

[0018] Fig. 2(a) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für Magentatinte, die keine Verzögerungsverminderungskomponente enthält und eine Verzögerung zeigt.

[0019] Fig. 2(b) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine Magentatinte, die NH_4NO_3 mit einer effektiven Konzentration von 0,1% enthält, was eine Verbesserung bei der Verzögerungsverminderung darstellt.

[0020] Fig. 2(c) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine Magentatinte, die NH_4NO_3 mit einer effektiven Konzentration von 0,5% enthält, was eine Verbesserung bei der Verzögerungsverminderung darstellt.

[0021] Fig. 3(a) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine Cyantinte, die keine verzögerungsvermindernde Komponente enthält und Verzögerung zeigt.

[0022] Fig. 3(b) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine Cyantinte, die NH_4NO_3 mit einer effektiven Konzentration von 0,2% enthält, was eine Verbesserung bei der Verzögerungsverminderung darstellt.

[0023] Fig. 3(c) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine Cyantinte, die NH_4NO_3 mit einer effektiven Konzentration von 0,5% enthält, was eine Verbesserung bei der Verzögerungsverminderung darstellt.

[0024] Fig. 3(d) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine Cyantinte, die NH_4NO_3 enthält, mit einer effektiven Konzentration von 1,0%, was eine Verbesserung bei der Verzögerungsverminderung darstellt.

[0025] Fig. 4(a) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine Cyantinte, die keine verzögerungsvermindernde Komponente enthält und Verzögerung zeigt.

[0026] Fig. 4(b) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine Cyantinte, die keine verzögerungsvermindernde Komponente enthält und Verzögerung zeigt.

[0027] Fig. 4(c) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine Cyantinte, die keine verzögerungsvermindernde Komponente enthält und eine Verzögerung zeigt.

[0028] Fig. 4(d) ist ein Diagramm von Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine Cyantinte, die keine verzögerungsvermindernde Komponente enthält und eine Verzögerung zeigt.

[0029] Fig. 4(e) ist ein Diagramm einer Tropfengeschwindigkeit über der Zeit für eine Cyantinte, die NH_4NO_3 mit einer effektiven Konzentration von 1,07% enthält, was eine Verbesserung bei der Verzögerungsverminderung darstellt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0030] Die vorliegende Erfindung ermöglicht die Herstellung von qualitativ hochwertigem Drucken, während eine hohe Tintenstrahltropfenausstoßleistungsfähigkeit, insbesondere die Verminderung von Verzögerung, beibehalten wird.

[0031] Wie er hierin verwendet wird, bezieht sich der Begriff Flüssigkeit auf eine oder beide Tinten und klare Flüssigkeiten, die keine Farbmittel enthalten.

[0032] Die vorliegende Erfindung wird verwendet, um Tintenstrahlflüssigkeiten zusammenzusetzen, und ins-

besondere um eine verbesserte Tropfenausstoßleistungsfähigkeit zu liefern, wie z. B. Verlangsamung (schnelle Tropfengeschwindigkeitsverschlechterung während fortlaufendem Betrieb des Abfeuerungswiderstands), wenn die Flüssigkeit ein Fällungsmittel enthält, wie z. B. eine mehrwertige Verbindung, wie z. B. ein Metallsalz oder eine metallisch Koordinationsverbindung und insbesondere, wenn die Flüssigkeit sowohl ein mehrwertiges Metallsalz als auch ein Farbmittel enthält.

[0033] Wie es oben beschrieben wurde, kann die Verwendung von Fällungsmitteln neben anderen Formen von reaktiver Chemie verwendet werden, um jede einer Anzahl von Druckqualitätseigenschaften zu verbessern, wie z. B., aber nicht beschränkt auf: Verlaufensteuerung zwischen zwei benachbart gedruckten Bereichen, wenn ein Bereich mit zumindest der ersten Flüssigkeit gedruckt wird und der andere Bereich mit zumindest der zweiten Tinte gedruckt wird; oder wenn ein Bereich zumindest teilweise mit zumindest der ersten Flüssigkeit und zumindest der zweiten Tinte bedruckt wird. Es sollte auch klar sein, daß die Flüssigkeiten und Flüssigkeitssätze, die gemäß der vorliegenden Erfindung zusammengesetzt sind, und Verfahren, die dieselben verwenden, beim Drucken benachbarter Bereiche und bei Situationen verwendet werden können, wenn ein Bereich mit den Flüssigkeiten, die die vorliegende Erfindung verwendet, unter- oder überdruckt wird.

[0034] Wer hierin verwendet wird, umfaßt der Begriff Farbmittel Farbstoffe und Pigmente; und der Begriff Pigment bezieht sich auf ein Farbmittel, das in dem wäßrigen Bindemittel nicht lösbar ist, und umfaßt Dispersionsfarbstoffe, selbststabilisierende Pigmente und Pigmente, die mit der Hilfe eines Dispersionsmittels dispergiert sind.

[0035] Bei einer typischen Anwendung wird die Flüssigkeit, die das mehrwertige Metall enthält, auf eine erste Flüssigkeit, vorzugsweise eine Tinte, verwendet, um die Immobilisierung eines Farbmittels in einer zweiten Tinte zu bewirken, wobei das Farbmittel in der zweiten Tinte zumindest ein zweites Farbmittel umfaßt, das eine funktionelle Gruppe aufweist, das sich auf den Kontakt mit der ersten Flüssigkeit hin, beispielsweise auf dem Druckmedium, assoziieren kann, um ein unlösliches Salz, einen Komplex oder eine Verbindung zu bilden und dadurch das zweite Farbmittel in der zweiten Tinte zu immobilisieren.

[0036] Alle Konzentrationen hierin sind in Gewichtsprozent der Gesamtintenszusammensetzung angegeben, außer es ist anders angezeigt. Die Reinheit aller Komponenten ist diejenige, die bei der handelsüblichen Praxis für Tintenstrahlntinten angewendet wird.

[0037] Jede Flüssigkeit umfaßt ein wäßriges Bindemittel und optional zusätzliche Komponenten, wie es nachfolgend beschrieben ist.

WÄSSRIGES BINDEMITTEL

[0038] Das wäßrige Trägermedium ist Wasser oder eine Mischung aus Wasser und zumindest einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel. Die Auswahl einer geeigneten Mischung hängt von Anforderungen der spezifischen Anwendung, wie z. B. gewünschte Oberflächenspannung und Viskosität, dem ausgewählten Farbmittel, der Trockenzeit der Tinte und dem Substrattyp, auf den die Tinte gedruckt wird, ab. Beispielhafte wasserlöslich organische Lösungsmittel, die ausgewählt werden können, sind in dem US-Patent Nr. 5,085,698 offenbart. Eine Mischung aus Wasser und einem mehrwertigen Alkohol, wie z. B. Diethylenglykol, wird als das wäßrige Trägermedium bevorzugt.

[0039] In dem Fall einer Mischung aus Wasser und zumindest einem wasserlöslichen Lösungsmittel umfaßt das wäßrige Trägermedium normalerweise von etwa 30% bis etwa 95% Wasser. Die bevorzugten Zusammensetzungen sind etwa 60% bis etwa 95% Wasser auf der Basis des Gesamtgewichts des wäßrigen Trägermediums.

[0040] Die Menge an wäßrigem Trägermedium in der Tinte ist in dem Bereich von etwa 70 bis etwa 99,8%, vorzugsweise von etwa 94 bis etwa 99,8 auf der Basis des Gesamtgewichts der Tinte, wenn ein organisches Pigment ausgewählt wird; etwa 25 bis etwa 99,8, vorzugsweise von etwa 70 bis 99,8% auf der Basis des Gesamtgewichts der Tinte, wenn ein inorganisches Pigment ausgewählt wird; und von etwa 80 bis 99,8%, wenn ein Farbstoff als Farbmittel ausgewählt wird.

ERSTE FLÜSSIGKEIT

[0041] Die erste Flüssigkeit umfaßt ein wäßriges Bindemittel, eine verzögerungsvermindernde Komponente und vorzugsweise ferner zumindest ein Farbmittel.

Fällungsmittel

[0042] Das Fällungsmittel ist von einem Typ, der auf Kontakt hin (beispielsweise auf dem Druckmedium) mit der anionischen Gruppe reagiert (z. B. der anionischen Gruppe, wie z. B. Carboxyl oder Sulfonat), die einem Farbmittel (wie z. B. einem Farbstoff, einem selbst stabilisierenden Pigment oder der anionischen Gruppe auf einem Dispersant, der einem dispergierten Pigment zugeordnet ist) in einer Tintenzusammensetzung zugeordnet sind, um ein unlösliches Salz, einen Komplex oder eine Verbindung zu bilden. Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel umfaßt das Fällungsmittel eine mehrwertige Metallverbindung, wie z. B. Metallsalz oder eine metallische Koordinationsverbindung, vorzugsweise ein Metallsalz. Beispielhafte mehrwertige Metallkationen, die für die Verwendung in der mehrwertigen Metallverbindung geeignet sind, umfassen die folgenden Kationen, die nachfolgend in Tabelle 1 aufgelistet sind:

TABELLE I

Mehrwertige Metallkationen- gruppen	Mehrwertige Metallkationen
Übergangsmetall	Cr^{+3} , Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+3} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Y^{+3} , Cd^{+2}
Metalle der Gruppe IIA	Mg^{+2} , Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2}
Metalle der Gruppe IIIA	Al^{+3} , Ga^{+3} , In^{+3}
Lanthanoidmetalle	La^{+3} , Pr^{+3} , Nd^{+3} , Sm^{+3} , Eu^{+3} , Gd^{+2} , Tb^{+3} , Dy^{+2} , Ho^{+3} , Er^{+3} , Tm^{+3} , Yb^{+3} , Lu^{+3}

[0043] Bevorzugte Metallkationen, die für die Verwendung bei der mehrwertigen Metallverbindung geeignet sind, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf Zn^{+2} , Mg^{+2} , Ca^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , La^{+3} , Nd^{+3} , Y^{+3} und Al^{+3} . Beispielhafte Anionen, die mit diesen Kationen gekoppelt sein können, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf NO_3^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- und SO_4^{-2} .

[0044] Ferner kann die Metallverbindung eine metallische Koordinationsverbindung sein. Die metallische Koordinationsverbindung bezieht sich im allgemeinen auf Verbindungen, bei denen ein Metallion von einem Elektronendonator, d. h. einen Liganden, umgeben ist, der in der Lage ist, mit dem Metallion zu koordinieren. Elemente, die den Liganden zusammensetzen, die in der Lage sind, mit dem metallischen Ion zu koordinieren, sind auf die Elemente der Gruppe V und VI in der Periodentabelle beschränkt. Typische Elemente sind N, O, P und S. Metallische Koordinationsverbindungen, die Stickstoff und Sauerstoffatome in dem Liganden enthalten, werden bei der vorliegenden Erfindung bevorzugt verwendet.

[0045] Die Liganden, die aus diesen Elementen zusammengesetzt sind, werden in zwei Kategorien klassifiziert: einzählige Liganden mit einer Elektronendonatorgruppe pro Ligand oder Molekül und mehrzählige Liganden mit zwei oder mehr Elektronendonatorgruppen pro Ligand oder Molekül. Tabelle II zeigt Beispiel von Liganden, die durch die Koordinationszahl klassifiziert sind.

TABELLE II

Koordinationszahl	Ligand
1	Ammoniak
1	Wasser
1	Essigsäure
1	Halogen
2	Glycin
2	Ethylendiamin
2	Propylendiamin
2	Milchsäure
3	Iminodiessigsäure
3	Diethylentriamin
4	Dihydroxyethylglycin
4	Hydroxyethyliminodiessigsäure
4	Nitrilotriessigsäure
5	Ethylendiamintetraessigsäure
5	Hydroxyethylethylendiamintetraessigsäure
6	Diethylentriaminpentaessigsäure
7	Triethylentetraminhexaessigsäure

[0046] Von diesen werden metallische Koordinationsverbindungen mit Liganden einer Koordinationszahl von 2 oder mehr vorzugsweise bei der vorliegenden Erfindung verwendet. Bevorzugte metallische Koordinationsverbindungen haben Liganden einer Koordinationszahl von 3 oder mehr. Jede andere metallische Koordinationsverbindung mit einem Liganden einer Koordinationszahl von 2 oder mehr, der sich von den in Tabelle 2 gezeigten Verbindungen unterscheidet, kann jedoch ohne Einschränkungen ebenfalls passend verwendet werden.

[0047] Folglich umfassen bevorzugte mehrwertige Metallsalze, die von den oben beschriebenen Kationen und Anionen abgeleitet werden: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuCl_2 , CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , MgBr_2 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, sind aber nicht darauf beschränkt. Es sollte angemerkt werden, daß andere mehrwertige Metallsalze, die von den oben aufgelisteten Kationen abgeleitet werden, auch auf die hierin beschriebene Weise vorbereitet und verwendet werden können. Wenn jedoch das geeignete mehrwertige Metallsalz ausgewählt wird, bestimmt die Ausübung von chemischen Grundtechniken, welche Verbindungen am geeignetsten sind und welche dies nicht sind. Beispielsweise ist es in der Technik gut bekannt, daß AlCl_3 eine heftige Reaktion erzeugt, wenn es mit Wasser kombiniert wird (z. B. die Erzeugung von HCl -Gas). Somit würde ein vernünftiger und fähiger Chemiker schließen, daß dieses Material für die Verwendung bei der vorliegenden Erfindung nicht besonders wünschenswert ist. Gleichartig dazu kann die Erwünschtheit anderer mehrwertiger Metallsalze oder Koordinationsverbindungen ebenfalls auf diese Weise bestimmt werden. Es sollte ferner angemerkt werden, daß bei bestimmten Fällen der pH der ersten Flüssigkeit eingestellt werden kann, abhängig von der spezifischen Metallverbindung, z. B. dem Metallsalz, das in der ersten Flüssigkeit verwendet wird. Insbesondere kann eine Nebenreaktion auftreten, bei der die Metallkationen in der ersten Flüssigkeit lösliche Metallhydroxide bilden, falls der pH der ersten Flüssigkeit zu hoch ist. Vorläufige Vortests mit den ausgewählten Flüssigkeitszusammensetzungen liefern eine Anzeige, ob diese Situation auftreten wird. Falls notwendig, kann die Nebenreaktion durch Abwärts-Einstellen des pH der ersten Flüssigkeit unter Verwendung einer ausgewählten Säure (z. B. HNO_3) gesteuert werden. Die Menge und der Typ des pH-Einstellmittels, und die allgemeine Notwendigkeit für pH-Einstellungen bezüglich der ersten Flüssigkeit, werden alle unter Verwendung von Vortests bestimmt, wie es oben angemerkt ist, in Verbindung mit der Ausübung routinemäßiger chemischer Prozeduren, die in der Technik gut bekannt sind.

[0048] Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel umfaßt die erste Flüssigkeit von etwa 0,3 bis etwa 40 Gewichtsprozent mehrwertiger Metallverbindung, vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 15% und noch bevorzugter von etwa 0,5 bis etwa 5%.

Verzögerungsvermindernde Komponente

[0049] Das Vorliegen einiger mehrwertiger Metalle, z. B. Mg^{2+} , in der ersten Flüssigkeit kann die Tropfenausstoßleistungsfähigkeit (z. B. „Verzögerung“ bzw. „decel“) dieser Flüssigkeit beeinträchtigen. Der Begriff „Verzögerung“ bezieht sich auf eine schnelle Reduzierung bei der Tropfengeschwindigkeit des abgefeuerten flüssigen Tropfens, die vermutlich an dem fortlaufenden Abfeuern des thermischen Tintenstrahlwiderstands liegt, und bei höheren Tropfenausstoßfrequenzen noch verstärkt wird. **Fig. 1(a)** bis **4(e)** stellen Beispiele von Flüssigkeiten dar, die Verzögerung zeigen, und die Tinten, die als Folge der Anwendung der vorliegenden Erfindung eine reduzierte oder eliminierte Verzögerung aufweisen. Da die Nachfrage nach einem schnelleren Durchsatz von Tintenstrahl Drucksystemen und somit dem Ausstoßen der Tintenstrahl Tropfen bei höheren Frequenzen größer wird, ist es wichtiger geworden, Verzögerung zu vermindern.

[0050] Die vorliegenden Tintenstrahlflüssigkeiten vermindern die Verzögerung durch Zusammensetzen der ersten Flüssigkeit so, daß dieselbe eine „verzögerungsvermindernde Komponente“ umfaßt. Die verzögerungsvermindernde Komponente umfaßt eine flüssigkeitslösliche Verbindung, die in der Lage ist, auf eine Erwärmung hin eine schnelle, vorzugsweise exothermische, thermische Zersetzung durchzumachen, wobei die Zersetzungsprodukte der verzögerungsvermindernden Komponente vorzugsweise ein Gas und/oder eine Flüssigkeit und keine feste Verbindung sind.

[0051] Die verzögerungsvermindernden Komponenten sind ausgewählt aus : NH_4NO_3 , NH_4NO_2 , NH_4N_3 , $N_2H_5NO_3$, $N_2H_6(NO_3)_2$, $(NH_4)_2S_2O_8$, vorzugsweise NH_4NO_3 .

[0052] Die kationischen und anionischen Komponenten der verzögerungsvermindernden Komponente können von verschiedenen unabhängigen Quellen in der Flüssigkeit vorliegen. Beispielsweise kann in dem Fall von Ammoniumnitrat das Ammoniumkation in die Flüssigkeit eingebracht werden als: das Kation, das einigen anionischen Farbstoffen zugeordnet ist, das pH-Einstellmittel (z. B. NH_4OH -Zusatz), das Kation, das einem anionischen oberflächenaktiven Mittel zugeordnet ist, das Kation, das einem inorganischen oder einfachen organischen Anion zugeordnet ist, das der ersten Tinte als komplementäres auslaufverminderndes Mittel hinzugefügt ist (beispielsweise NH_4Cl , $(NH_4)_2SO_4$, CH_3COONH_4) oder von hinzugefügtem Ammoniumnitrat; während das Nitrat anion in die Flüssigkeit eingebracht werden kann als: das Anion, das einigen kationischen Farbstoffen zugeordnet ist, das pH-Einstellmittel (HNO_3 -Zusatz), das Anion, das einem kationischen oberflächenaktiven Mittel zugeordnet ist, das Anion, das einem Metallsalz zugeordnet ist (z. B. ein Verlaufensteueradditiv) oder von hinzugefügtem Ammoniumnitrat.

[0053] Ohne den Schutzbereich der Erfindung zu beschränken, wird die folgende Theorie als Mechanismus für die Leistungsfähigkeit der verzögerungsverminderten Additive der vorliegenden Erfindung in Erwägung gezogen:

[0054] Die meisten Farbstoffe, die in Tintenstrahl tinten verwendet werden, sind Na^+ , Li^+ oder TMA^+ Gegenionen zugeordnet. Diese Gegenionen werden zumindest teilweise mit Mg^{2+} oder Ca^{2+} Gegenionen ersetzt, wenn ein Salz aus Mg^{2+} oder Ca^{2+} , wie z. B. $MgCl_2$ oder $CaCl_2$ der Tinte hinzugefügt wird (beispielsweise in einem Verlaufensteuerwerkzeug).

[0055] Obwohl bestimmte Metallsalze (z. B. Mg^{2+}) einiger Farbstoffe löslicher sind in wäßrigen Lösungen und eine höhere Toleranz gegenüber anionischen Kontaminanten, wie z. B. SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$ und CO_3^{2-} aufweisen als andere Metallsalze (z. B. Ca), wurde herausgefunden, daß dieselben mehr Verzögerung zeigen. Es wurde auch herausgefunden, daß die Verzögerung verwandt sein kann mit der geringen thermischen Stabilität dieser Metallsalze (z. B. Mg), die in der Tintenzusammensetzung gebildet sind, und daß die Zersetzungsprodukte dieser Metallsalze (z. B. Mg) als Prenukleierungszentren auf das Abfeuerungswiderstandselement des Tintenstrahl Druckkopfs wirken können und somit Verzögerung bewirken.

[0056] Falls das Metallsalz während dem Betrieb des Abfeuerungswiderstands einen thermischen Durchbruch erfährt (beispielsweise bei Temperaturen die bis zu 300° oder etwa 450° hoch sind), wurde ferner herausgefunden, daß dies zu der Bildung des Oxids dieses Metalls führen kann.

[0057] Wenn Salze von bestimmten Metallen, wie z. B. Mg, als das mehrwertige Metallsalz verwendet wer-

den, kann die MgO-Ansammlung auf dem Abfeuerungswiderstand wiederum die Nukleierungseigenschaften der Antriebsblase beeinträchtigen. Diese Magnesiumoxidstellen können Mikroblasen einfangen, was die Prenukleierung der Antriebsblase bewirkt. Es wird davon ausgegangen, daß dies problematischer ist, wenn Salze von Metallen (z. B. Mg^{2+} -Salze) verwendet werden, die eine geringere thermische Stabilität aufweisen als Salze anderer Metalle (z. B. Ca^{2+} -Salze). Außerdem ist die Lösbarkeit der Oxide von bestimmten Metallen, wie z. B. Magnesium, in Wasser, um einige Größenordnungen geringer als diejenige von einigen anderen Metallen, wie z. B. Kalzium, ein weiterer Grund dafür, daß Flüssigkeiten, die die erstgenannten Metalle enthalten, mehr Verzögerung zeigen können als Flüssigkeiten, die die letztgenannten Metalle enthalten.

[0058] Es wird daher davon ausgegangen, daß die verzögerungsvermindernde Komponente, wie z. B. Ammoniumnitrat, bei Temperaturen von mehr als 200°C eine schnelle exotherme Zersetzung erfährt. Das Auftreten dieser Mikroexplosionen an dem Abfeuerungswiderstand trägt dazu bei, die Widerstandsoberflächen von Fremdmaterial zu reinigen, die die Antriebsblasennukleierung negativ beeinflussen können. Das Vorliegen einer gesunden einheitlichen Antriebsblase eliminiert oder reduziert die Verzögerung wesentlich und verbessert die Düsenrichtwirkung.

[0059] Obwohl das Oxid einiger Metalle (z. B. CaO) nicht so problematisch war (z. B. löslicher war) als andere (z. B. MgO), wurde auch herausgefunden, daß, das Vorliegen der verzögerungsvermindernden Komponenten der vorliegenden Erfindung die Verzögerungsleistungsfähigkeit dieser Flüssigkeiten ebenfalls verbessert hat.

[0060] Die verzögerungsvermindernde Komponente liegt vorzugsweise in ausreichend wirksamer Konzentration vor, um die ordnungsgemäße Reinigung der Abfeuerungswiderstände zu ermöglichen. Vorzugsweise liegt die verzögerungsvermindernde Komponente in der Flüssigkeit in ausreichender Konzentration vor, um eine effektive Konzentration für etwa 0,05 bis 0,1 Gewichtsprozent verzögerungsvermindernder Komponente auf der Basis des Anfangsgewichts der Tinte zu liefern, noch bevorzugter von etwa 0,5 bis etwa 1,5%. Vorzugsweise umfaßt die Flüssigkeit ausreichende Konzentration von: dem Kation, das gleich ist wie für die verzögerungsvermindernde Komponente in einem Bereich von etwa 0,01 bis etwa 10%, vorzugsweise von etwa 0,02 bis etwa 3% und am bevorzugtesten von etwa 0,1 bis etwa 1%; dem Anion, das gleich ist wie für die verzögerungsvermindernde Komponente, in einem Bereich von etwa 0,03 bis etwa 20%, vorzugsweise von etwa 0,06 bis etwa 10% und am bevorzugtesten von etwa 0,2 bis 6%.

[0061] Es sollte angemerkt werden, daß die einzelnen ionischen Komponenten (d. h. kationisch und anionisch) der verzögerungsvermindernden Komponente in der Flüssigkeit vorliegen können, unabhängig von den anfänglichen jeweiligen Quellen derselben. Die Konzentration der verzögerungsvermindernden Komponente kann unter Verwendung einer vereinfachten Gleichung 1, wie sie nachfolgend beschrieben ist, grob berechnet werden. Es sollte angemerkt werden, daß die Gleichung 1 eine vereinfachte Möglichkeit zum Schätzen der Menge der verzögerungsverminderten Komponente, als ein erster Versuch ist, und daß dieselbe nicht alle Terme umfaßt, die sich auf alle Ionen bezieht, die potentiell in einer Flüssigkeit vorliegen:

GLEICHUNG 1

[0062]

% effektive DAC = (M. W. DAC) * [(Molarinhalt der kationischen Komponente von DAC pro 100 g Tinte) * (Molarinhalt der anionischen Komponente von DAC pro 100 g Tinte)] / [Summe des Molarinhalts aller Anionen pro 100 g Tinte]

wobei:

DAC = decel-alleviating component = verzögerungsvermindernde Komponente

M. W. = molecular weight = Molekulargewicht

[0063] Wie aus Gleichung 1 ersichtlich ist, hängt die Effizienz von NH_4NO_3 , das der Flüssigkeit hinzugefügt wird, von dem Vorliegen anderer ionischer Spezies in der Flüssigkeit ab, falls es welche gibt. Beispielsweise wäre das Hinzufügen von 1 Gewichtsprozent NH_4NO_3 zu einer Flüssigkeit, die Nitrate von anderen Quellen enthält (wie z. B. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) effizienter als das Hinzufügen der gleichen Menge an NH_4NO_3 zu einer Flüssigkeit, die weniger Gewichtsprozent eines Materials enthält, das keine Nitrate enthält (wie z. B. Magnesiumacetat).

[0064] Vorzugsweise ist in der Flüssigkeit das Verhältnis der Gesamtkationen, die gleich sind wie die kationische Komponente der verzögerungsverminderten Komponente, zu den Gesamtanionen, die gleich sind wie

die anionische Komponente der verzögerungsvermindernden Komponente, etwa 1 zu etwa 4. Beispielsweise ist in dem Fall von NH_4NO_3 als der verzögerungsverminderten Komponente das bevorzugte Verhältnis für gesamt NH_4^+ zu gesamt NO_3^- , unabhängig von der Ionenquelle, etwa 1 zu etwa 4.

Erstes Farbmittel

[0065] Die erste Flüssigkeit kann eine Tinte oder eine klare Flüssigkeit sein. Wenn die erste Flüssigkeit als eine Tinte verwendet wird, enthält dieselbe ferner zumindest ein Farbmittel.

[0066] Das Farbmittel der ersten Tinte muß aus einer Vielzahl von Gründen sorgfältig ausgewählt werden. Zunächst sollte das Farbmittel von einem Typ sein, der vorzugsweise in der Farbe heller ist als das Farbmittel, das in der zweiten Tintenzusammensetzung verwendet wird. Falls in der zweiten Tintenzusammensetzung ein schwarzes Farbmittel verwendet wird, dann kann beinahe jede andere Farbe für das Farbmittel in der ersten Tinte passend ausgewählt werden. Als nächstes muß das Farbmittel in der ersten Tinte von einem Typ sein, der nicht mit dem Fällungsmittel reagiert, wenn diese beiden Materialien in der gleichen Tinte gemischt werden. Genauer gesagt, das Farbmittel in der ersten Tinte muß von einem Typ sein, der löslich bleibt, wenn er mit dem Fällungsmittel gemischt wird. Dies ergibt sich normalerweise, wenn ein Farbmittel verwendet wird, das seine Löslichkeit nicht hauptsächlich von Carboxyl und/oder Carboxylatgruppen gewinnt, und in Lösungen mit mittlerer bis hoher Ionenstärke lösbar bleibt. Das Farbmittel kann ein Farbstoff, oder ein Pigment sein, wobei das Pigment selbst stabilisiert ist oder mit der Hilfe eines Dispersionsmittels dispergiert; wobei das Farbmittel vorzugsweise ein Farbstoff ist.

[0067] Diesbezüglich sollen beispielhafte und bevorzugte Farbstoffe, die für die Verwendung in der ersten Tinte geeignet sind, die folgenden Materialien, die nachfolgend in Tabelle III präsentiert werden, umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt.

TABELLE III

Farbindexnummer	Name
42090	Acid Blue 9
45100	Acid Red 52
19140	Acid Yellow 23
45110	Acid Red 289
Nicht verfügbar	Direct Blue 199
Nicht verfügbar	Direct Blue 189
	Reactive Red 180
	AR52
	M377*

M377*, erhältlich von Ilford AG, Rue de l'Industrie, CH-1700 Fribourg, Schweiz.

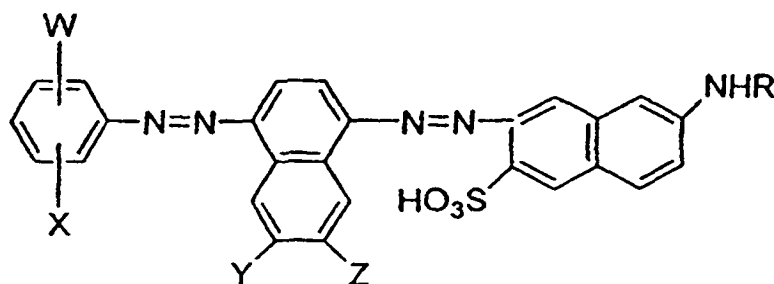
[0068] Viele dieser Materialien sind in dem obigen Farbindex auf den Seiten 4132, 4385 und 4419 aufgelistet, die hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind. Ferner können gemäß der Definition von „Farbmittel“, die hierin gegeben ist, auch verschiedene Pigmentdispersionsmaterialien in der ersten Tinte verwendet werden. Solche Pigmentdispersionsmaterialien sollen von einem Typ sein, der nicht mit den vorhergehenden Fällungsmitteln reagiert. Geeignete Zusammensetzungen für diesen Zweck würden beispielsweise nicht-ionische Pigmentdispersionen, Lignosulfonatdispersionen und/oder Amindispersionen umfassen, die in der Technik bekannt sind, und die, wie es durch vorhergehende Vortests bestimmt wurde, nicht mit den hierin beschriebenen Fällungsmitteln reagieren würden.

[0069] Wenn das Farbmittel in der Tinte als Farbstoff, ein Pigment oder eine Kombination von beidem vorliegt, kann dasselbe von etwa 0,05 bis etwa 20 Gewichtsprozent vorliegen, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 8 Gewichtsprozent und noch bevorzugter von etwa 0,5 bis etwa 5 Gewichtsprozent auf der Basis des Gesamtgewichts der Tinte.

ZWEITE TINTE

Zweites Farbmittel

[0070] Die zweite Tinte umfaßt zumindest ein zweites Farbmittel mit einer funktionellen Gruppe, die auf Kontakt mit der ersten Flüssigkeit hin, beispielsweise auf dem Druckmedium, assoziieren kann, um mit dem Metall in der ersten Flüssigkeit ein unlösliches Salz, einen Komplex oder eine Verbindung zu bilden, und dadurch das zweite Farbmittel in der zweiten Tinte zu immobilisieren. Das zweite Farbmittel weist zumindest eine oder vorzugsweise zwei oder mehr Carboxyle und/oder Carboxylatgruppen auf. Beispielhafte carboxylierte Farbstoffmaterialien, die für die Verwendung bei der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind in dem US-Patent Nr. 4,963,189 an Hindagolla aufgelistet, das hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist. Solche Materialien sind schwarz und umfassen die folgende Grundstruktur:



wobei

W COOH ist,

X H oder COOH ist,

Y H, COOH, oder SO₃H ist,

Z H, COOH, oder SO₃H ist, und

R H, CH₂COOH, oder CH₂CH₂COOH ist.

[0071] Bei dieser Struktur wird bevorzugt, daß es zumindest zwei -COOH-Gruppen gibt, wie es oben angezeigt ist, und daß die Anzahl von -COOH-Gruppen gleich oder größer ist als die Anzahl von -SO₃H-Gruppen. Spezifische und beispielhafte Farbstoffstrukturen sind in der nachfolgenden Tabelle IV vorgesehen:

TABELLE IV

Farbstoffnummer	X	W	Y	Z	R
1	3-COOH	5-COOH	H	H	H
2	3-COOH	5-COOH	COOH	H	H
3	3-COOH	5-COOH	H	COOH	H
4	3-COOH	5-COOH	H	SO ₃ H	H
5	3-COOH	5-COOH	SO ₃ H	H	H
6	H	4-COOH	H	COOH	H
7	3-COOH	4-COOH	H	H	CH ₂ COOH
8	2-COOH	5-COOH	H	SO ₃ H	CH ₂ COOH
9	3-COOH	5-COOH	SO ₃ H	H	CH ₂ COOH
10	3-COOH	5-COOH	H	H	CH ₂ CH ₂ COOH
11	3-COOH	5-COOH	H	COOH	CH ₂ COOH

[0072] Zusätzliche carboxylierte Farbstoffmaterialien, die für die Verwendung bei der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind in dem Farbindex Band 4, 3. Ausgabe, veröffentlicht von The Society of Dyers and Colourists, Yorkshire, England (1971), beschrieben, der hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist und eine Standardreferenz ist, die in der Technik gut bekannt ist. Beispielhafte carboxylierte Farbstoffmaterialien, die in dem Farbindex aufgelistet sind, die für die Verwendung hierin geeignet sind, sind nachfolgend in der Tabelle V aufgelistet:

TABELLE V

Farbindexnummernname
14045 Mordant Yellow 12
14055 Mordant Yellow 14
23640 Direct Yellow 2
23645 Triazol Red 10B (By)
23660 Direct Yellow 48
36040 Dianil Fast Brown B (MLB)
36210 Oxydiamine Brown RN (C)
36220 Columbia Catechine O (A)
43550 Mordant Violet 11
43555 Mordant Violet 10
43560 Mordant Violet 15
43565 Mordant Violet 1
43570 Mordant Violet 28
43810 Mordant Violet 39
43820 Mordant Blue 3
43825 Mordant Blue 29
43830 Mordant Blue 1
43835 Mordant Blue 55
43840 Chromoxane Green GG (By)
43845 Mordant Green 21
43850 Chromoxane Brl't Blue GM
43855 Mordant Blue 47
43860 Mordant Violet 27
43865 Mordant Violet 16
43866 Mordant Violet 17
43870 Mordant Violet 33

[0073] Weitere Informationen bezüglich der vorhergehenden Zusammensetzungen werden auf den Seiten 4059, 4193, 4194, 4340 und 4406–4410 des obigen Farbindex geliefert, wobei solche Seiten hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind. Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel umfaßt die zweite Tinte eine Farbmittelkonzentration, die von etwa 0,5% bis zu der Lösbarkeitsgrenze des Farbmittels in der Tintenzusammensetzung reicht. Der Lösbarkeitspegel des Farbmittels variiert notwendigerweise, abhängig von dem spezifischen Farbmittel, das verwendet wird, und anderen Zutaten in der Tintenzusammensetzung. Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel umfaßt die zweite Tinte von etwa 2 bis etwa 7% Farbmittel.

[0074] Wenn das Farbmittel ein Pigment ist, kann das Farbmittel ein carboxyliertes Pigmentdispersionsmaterial sein, das hauptsächlich ein wasserunlösliches Farbmittel (z. B. ein Pigment) enthält, das durch die Assoziation mit einem Dispersant lösbar gemacht wird, der die geeignete Ionengruppe (z. B. carboxyliert, sulfoniert), vorzugsweise eine Carboxylatlösbarkeitsgruppe (z. B. ein Acryldispersant) aufweist. Alternativ kann ein Pigment durch das Vorliegen von funktionellen Gruppen auf der Pigmentoberfläche selbst stabilisiert sein, ohne die Hilfe irgendwelcher Dispersanten. Farbmittel in Kombination mit den Dispersanten, die verwendet werden, um die vorhergehenden Pigmentdispersionen zu erzeugen, umfassen normalerweise anorganische und organische Farbstoffzusammensetzungen (z. B. Pigmente), die in der Technik bekannt sind. Beispiele solcher Pigmente umfassen die folgenden Kompositionen, die in dem oben genannten Farbindex aufgelistet sind, sind

aber nicht darauf beschränkt: Pigment Black 7 (C. I. Nr. 77266), Pigment Blue 15 (C. I. Nr. 74160), Pigment Red 2 (C. I. Nr. 12310), und Disperse Red 17 (C. I. Nr. 11210). Alle diese Materialien sind auf den Seiten 4018, 4035, 4618 und 4661 des obigen Farbindex aufgelistet, die erneut hierin durch Bezugnahme aufgenommen sind. Wie es oben angemerkt ist, werden die vorhergehenden Pigmente mit Dispersanten kombiniert, die zumindest eine und vorzugsweise mehrere Carboxylgruppen aufweisen, die grundsätzlich aus Acrylmonomeren und Polymeren bestehen, die in der Technik bekannt sind. Ein beispielhafter Dispersant umfaßt ein Produkt, das von V. R. Grace and Co. of Lexington Mass., USA unter dem Handelsnamen DAXAD 30-30 verkauft wird. Oder alternativ kann das Pigment selbst dispergiert sein, wie diejenigen, die unter dem Handelsnamen Cabojet von der Cabot Company geliefert werden. Andere chemisch vergleichbare Materialien können verwendet werden, von denen durch vernünftige Forschung bestimmt wird, daß sie für die hierin aufgeführten Zwecke geeignet sind.

[0075] Das Farbmittel, das in der zweiten Tinte vorliegt, reicht von etwa 0,05 bis etwa 20%, vorzugsweise von etwa 0,1 bis etwa 8% und noch bevorzugter von etwa 0,5 bis etwa 5%.

[0076] Es sollte auch angemerkt werden, daß die zweite Tinte eventuell auf einen geeigneten pH, vorzugsweise über 3, noch bevorzugter über 5 und am bevorzugtesten auf einen pH von etwa 8 bis 9, durch die Hinzufügung von pH-Einstellverbindungen, wie z. B. NH_4OH , eingestellt ist. Unter bestimmten Umständen kann es wünschenswert und notwendig sein, den pH der zweiten Tinte zu erhöhen, um sicherzustellen, daß das Farbmittel in Auflösung bleibt. Dies wird typischerweise durch Vortests mit einer zweiten Tinte erreicht, wobei eine direkte Beobachtung der fertiggestellten Tintenzusammensetzung anzeigt, ob eine Fällung des Farbmittels aufgetreten ist. Um diese Situation zu steuern bzw. zu verhindern, daß dieselbe stattfindet, wird vorzugsweise eine Basis (z. B. NH_4OH) der Tintenzusammensetzung hinzugefügt, um das Farbmittel zurück in Auflösung zu plazieren. Die Menge an Base, die zu diesem Zweck geeignet ist, und der resultierende pH der Zusammensetzung wird dann notiert und in nachfolgenden Mischungen verwendet. Im allgemeinen hängt die Verwendung eines pH-Einstellmittels (falls notwendig) von dem Farbmitteltyp ab, der verwendet wird. Außerdem kann die Menge an pH-Einstellagent und der Typ desselben ohne weiteres unter Verwendung von Vortests in Verbindung mit der Ausübung routinemäßiger chemischer Prozesse bestimmt werden, die in der Technik gut bekannt sind.

ZUSÄTZLICHE KOMPONENTEN

[0077] In Übereinstimmung mit den Anforderungen für diese Erfindung können verschiedene Typen von Additiven in den Flüssigkeiten verwendet werden, um die Eigenschaften der Flüssigkeitszusammensetzung für spezifische Anwendungen zu optimieren. Wie es für einen Fachmann auf diesem Gebiet gut bekannt ist, können beispielsweise ein oder mehrere Biozide, Fungizide und/oder Schleimverhütungsmittel (mikrobielle Mittel) in der Flüssigkeitszusammensetzung verwendet werden, wie es üblicherweise in der Technik praktiziert wird. Beispiele von geeigneten verwendeten mikrobiellen Mitteln umfassen, sind aber nicht beschränkt auf NUOSEPT (Nudex, Inc.), UCARCIDE (Union Carbide), VANCIDE (RT Vanderbilt Co.), und PROXEL (ICI America). Anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Mittel können ebenfalls verwendet werden. Eine detaillierte Liste von nichtpolymeren oberflächenaktiven Mitteln und auch einigen polymeren oberflächenaktiven Mittel sind auf den Seiten 110–129 von 1990 McCutcheon's Functional Materials, North American Edition Manufacturing Confection Publishing Co., Glen Rock, N. J. aufgelistet. Die Auswahl eines spezifischen oberflächenaktiven Mittels hängt sehr stark von der speziellen Flüssigkeitszusammensetzung und dem Typ von Mediensubstrat ab, auf dem gedruckt wird. Colösungsmittel können aufgenommen werden, um die Durchdringung von Flüssigkeit in das Drucksubstrat und/oder die Leistungsfähigkeit des Tintenstrahldruckmechanismus (z. B. Tropfengenerator) zu verbessern. Solche Colösungsmittel sind in der Technik gut bekannt. Darstellende Colösungsmittel, die verwendet werden können, sind beispielhaft in dem US-Patent 5,272,201 dargestellt. Andere bekannte Additive, wie z. B. Viskositätsmodifizierer oder andere Acryl- oder Nichtacryl-Polymere können hinzugefügt werden, um verschiedene Eigenschaften der Flüssigkeitszusammensetzungen nach Wunsch zu verbessern.

BEISPIELE

TINTEN

[0078] Um die Effektivität der vorliegenden Erfindung zu zeigen, wurden Tinten hergestellt, die die Zusammensetzungen umfassen, die in der nachfolgenden Tabelle VI aufgelistet sind:

TABELLE VI

Flüssig- keit Nr. /Figur	* ¹ Farbmit- tel	% Fällungsmit- tel	* ² % hinzu- gefügte verzöge- rungsver- mindernde Komponente „Kandidat“	* ³ Ge- wichtspro- zent Ef- fektive verzöge- rungsvermi- nendernde Komponente und die entspre- chenden Ionen der- selben
1 (a)	AY17+Y104	6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0% NH_4NO_3	NH_4NO_3 0% NH_4^+ 0,0% NO_3^- 2,9%
1 (b)	AY17+Y104	6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,25% NH_4NO_3	NH_4NO_3 0,25% NH_4^+ 0,06% NO_3^- 3,1%
1 (c)	AY17+Y104	6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5% NH_4NO_3	NH_4NO_3 0,5% NH_4^+ 0,12% NO_3^- 3,28%
2 (a)	AR52+M377	6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0% NH_4NO_3	NH_4NO_3 0% NH_4^+ 0,0% NO_3^- 2,9%

2 (b)	AR52+M377	6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1% NH_4NO_3	NH_4NO_3 0,1% NH_4^+ 0,023% NO_3^- 2,98%
2 (c)	AR52+M377	6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5% NH_4NO_3	NH_4NO_3 0,5% NH_4^+ 0,12% NO_3^- 3,28%
3 (a)	AB9+DB199	6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0% NH_4NO_3	NH_4NO_3 0% NH_4^+ 0,0% NO_3^- 2,9%
3 (b)	AB9+DB199	6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,25% NH_4NO_3	NH_4NO_3 0,25% NH_4^+ 0,06% NO_3^- 3,1%
3 (c)	AB9+DB199	6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,5% NH_4NO_3	NH_4NO_3 0,5% NH_4^+ 0,12% NO_3^- 3,28%
3 (d)	AB9+DB199	6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1,0% NH_4NO_3	NH_4NO_3 1,0% NH_4^+ 0,23% NO_3^- 3,7%
4 (a)	AB9+DB199	6% $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$		NH_4NO_3 0% NH_4^+ 0% NO_3^- 0%
4 (b)	AB9+DB199	6% $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1% $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$	NH_4NO_3 0% NH_4^+ 0,234% NO_3^- 0%
4 (c)	AB9+DB199	6% $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1% NaClO_4	NH_4NO_3 0% NH_4^+ 0% NO_3^- 0%
4 (d)	AB9+DB199	6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1% $\text{TMA}(\text{NO}_3)$	NH_4NO_3 0% NH_4^+ 0% NO_3^- 3,4%
4 (e)	AB9+DB199	6% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1% NH_4Cl	NH_4NO_3 1,07% NH_4^+ 0,336% NO_3^- 2,9%

¹AB-9 = Acid Blue 9 AR-52 = Acid Red 52 DB199 = Direct Blue 199 AY17 = Acid Yellow 17 Y104 = Yellow 104 erhältlich von Ilford AG, Rue de l'Industrie, CH-1700 Fribourg, Schweiz, Patent Nr. US 5721344 und EP 0755984 A1 M377 = erhältlich von Ilford AG, Rue de l'Industrie, CH-1700 Fribourg, Schweiz.

²Material, das der Flüssigkeit als verzögerungsvermindernder Komponenten kandidat hinzugefügt wird.

³In den Beispielen von Tabelle VI war die verzögerungsvermindernde Komponente von Interesse NH_4NO_3 , somit die entsprechenden NH_4^+ und NO_3^- Ionen. Wenn eines der beiden Ionen, die der verzögerungsvermindernden Komponente zugeordnet sind, nicht vorliegt, gibt es keine verzögerungsvermindernde Komponente in der Flüssigkeit.

[0079] Die Flüssigkeit 4(e) wird nun verwendet, um die Berechnung der effektiven Konzentration der verzögerungsvermindernden Komponente anhand der obigen vereinfachten Gleichung I näher darzustellen. Wie angemerkt werden kann, nimmt dies an, daß es keine weiteren Anionen von Interesse in der Flüssigkeit gibt:

% effektive DAC = (M. W. DAC)*[(Molarinhalt der kationischen Komponente von DAC pro 100 g Tinte)*(Molarinhalt der anionischen Komponente von DAC pro 100 g Tinte)]/[Summe des Molarinhalts aller Anionen pro 100 g Tinte]

wobei:

DAC = decel-alleviating component = verzögerungsvermindernde Komponente

M. W. = molecular weight = Molekulargewicht

1. M. W. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 256,4

M. W. NH_4Cl = 53,5

2. Molarinhalt von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 100 g der Tinte = $6/256,4 = 0,0234 \text{ M}$

Molarinhalt von NH_4Cl in 100 g der Tinte = $1/53,5 = 0,0187 \text{ M}$

3. Molarinhalt von NH_4^+ Kation in der Lösung = $0,0187 \text{ M}$ (gleich wie NH_4Cl).

4. Molarinhalt von Cl^- Anion in der Lösung = $0,0187 \text{ M}$ (gleich wie NH_4Cl).

5. Molarinhalt von NO_3^- Anion in der Lösung = $0,0234 \text{ M} \cdot 2 = 0,0468 \text{ M}$ (Molarinhalt von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2$).

6. Angenommen, NH_4^+ Kationen sind zwischen NO_3^- und Cl^- Anionen in den Lösungen verteilt, gemäß Molenbruch der NO_3^- und Cl^- Anionen, dann ist der Molarinhalt des resultierenden NH_4NO_3 in der Lösung gleich dem Molarinhalt von NH_4^+ -Kation mal dem Molenbruch von NO_3^- -Anion in der Lösung.

7. Molenbruch von NO_3^- -Anion in der Lösung ist gleich $[\text{NO}_3^-]/([\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-])$.

8. Somit ist der Molarinhalt des resultierenden NH_4NO_3 in der Lösung gleich: $[\text{NH}_4^+][\text{NO}_3^-]/([\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-]) = 0,0187 \text{ M} \cdot 0,0468 \text{ M} / (0,0468 \text{ M} + 0,0187 \text{ M}) = 0,0134 \text{ M}$.

9. Molekulargewicht von NH_4NO_3 ist gleich 80.

10. Resultierender Gewichtsinhalt von NH_4NO_3 in der Tinte ist $80 \cdot 0,0134 = 1,0686 \text{ g}$ pro 100 g der Tinte oder 1,07 Gewichtsprozent.

[0080] Berechnungen für die effektive Konzentration der verzögerungsvermindernden Komponente anhand Gleichung 1 für das Beispiel 1(c):

1. Tintengewicht = 100 g

2. $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0,0234 \text{ M}$

$[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 0,0063 \text{ M}$

$[\text{NH}_4^+] = 0,0063 \text{ M}$

3. Gesamt $[\text{NO}_3^-] = 0,0063 + 0,0234 \cdot 2 = 0,05305 \text{ M}$

4. Gesamtanionen (ohne anionische Farbstoffe) = Gesamt $[\text{NO}_3^-] = 0,05305 \text{ M}$

5. Resultierendes $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = [\text{NH}_4^+] \cdot \text{Gesamt } [\text{NO}_3^-] / [\text{Gesamtanionen}] = 0,0063 \cdot 0,05305 / 0,05305 = 0,0063$

6. Gewichtsprozent von $\text{NH}_4\text{NO}_3 = 80 \cdot 0,0063 = 0,5$

VERZÖGERUNGSLEISTUNGSFÄHIGKEIT

[0081] Dieser Test maß die Auswirkung der Zeit auf die Tropfengeschwindigkeit. Der Begriff „Verzögerung“ bezieht sich auf eine schnelle Reduzierung bei der Tropfengeschwindigkeit des abgefeuerten Flüssigkeitstropfen, wobei davon ausgegangen wird, daß dies an dem fortlaufenden Abfeuern der thermischen Tintenstrahldüse liegt und bei höheren Tropfenausstoßfrequenzen verstärkt wird. Die gemischten Tinten wurden in Tintenstrahldruckkassetten gefüllt, die von Hewlett-Packard Co., mit Sitz in Wilmington, Delaware erhältlich sind. Alle tintengefüllten Stifte wurden getestet, um sicherzustellen, daß alle Düsen funktionieren. Die Stifte wurden dann bei einer konstanten aber hohen Tropfenabfeuerungsfrequenz von 12 kHz oder höher abgefeuert, und die ausgestoßene Tropfengeschwindigkeit wurde als eine Zeitfunktion gemessen und die Daten sind in den **Fig. 1(a)** bis **4(e)** dargestellt. Wie es von den Daten in den Figuren ersichtlich ist, zeigten Tinten, die die verzögerungsvermindernden Komponenten der vorliegenden Erfindung enthielten, eine wesentliche Verbesserung bei der Tropfengeschwindigkeitsleistungsfähigkeit. Obwohl die verzögerungsvermindernden Komponenten der vorliegenden Erfindung in „Tinten“ und nicht klaren Flüssigkeiten bewertet wurden, sollte klar sein, daß die Erfindung, so wie sie oben beschrieben ist, gleichermaßen auf klare Flüssigkeiten anwendbar ist.

[0082] Somit wurde gezeigt, daß Flüssigkeiten und Flüssigkeitssätze, die gemäß der vorliegenden Erfindung und Verfahren, die dieselbe verwenden, gemischt wurden, die Herstellung von Drucken mit hoher Qualität ermöglichen, während eine hohe Tintenstrahl-tropfenausstoßleistungsfähigkeit, insbesondere die Verminderung von Verzögerung, beibehalten wird.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Verbindung, die von der Gruppe ausgewählt ist, die aus NH_4NO_3 , NH_4NO_3 , NH_4N_3 ,

$\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, $\text{N}_2\text{H}_6(\text{NO}_3)_2$, und $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ besteht, als eine verzögerungsvermindernde Komponente in einer Tintenstrahlflüssigkeit, die ein wäßriges Bindemittel umfaßt.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, bei der die verzögerungsvermindernde Komponente NH_4NO_3 ist.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, bei der die verzögerungsvermindernde Komponente in einer effektiven Konzentration von 0,05 bis 0,01 Gewichtsprozent auf der Basis des Gesamtgewichts der Tintenstrahlflüssigkeit in der Flüssigkeit vorliegt.
4. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, bei der die Gesamtkonzentration des Kations in der Flüssigkeit, die gleich ist wie diejenige, die der verzögerungsvermindernden Komponente zugeordnet ist, in einem Bereich von 0,01 bis 10% liegt.
5. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, bei der die Gesamtkonzentration des Anions in der Flüssigkeit, die gleich ist wie diejenige, die der verzögerungsvermindernden Komponente zugeordnet ist, in einem Bereich von 0,03 bis 20% liegt.
6. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, bei der das Verhältnis der Gesamtkationen in der Flüssigkeit, die gleich sind wie die kationische Komponente der verzögerungsvermindernden Komponente zu den Gesamtanionen, die gleich sind wie die anionische Komponente der verzögerungsvermindernden Komponente, von 1 bis 4 ist.
7. Verwendung gemäß Anspruch 1, bei der die Flüssigkeit ferner ein Fällungsmittel umfaßt.
8. Verwendung gemäß Anspruch 7, bei der das Fällungsmittel eine mehrwertige Metallverbindung ist, wobei die Metallverbindung ein Metallsalz oder eine metallische Koordinationsverbindung ist.
9. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, bei der die Flüssigkeit ferner ein Farbmittel umfaßt.
10. Verwendung gemäß Anspruch 7, die ferner das Bereitstellen einer zweiten wäßrigen Tinte umfaßt, wobei die zweite Tinte zumindest ein Farbmittel mit einer funktionellen Gruppe umfaßt, der sich auf den Kontakt mit Fällungsmittel hin in der Flüssigkeit assoziieren kann, um ein unlösliches Salz, einen Komplex oder eine Verbindung zu bilden und dadurch das Farbmittel zu immobilisieren.

Es folgen 15 Blatt Zeichnungen

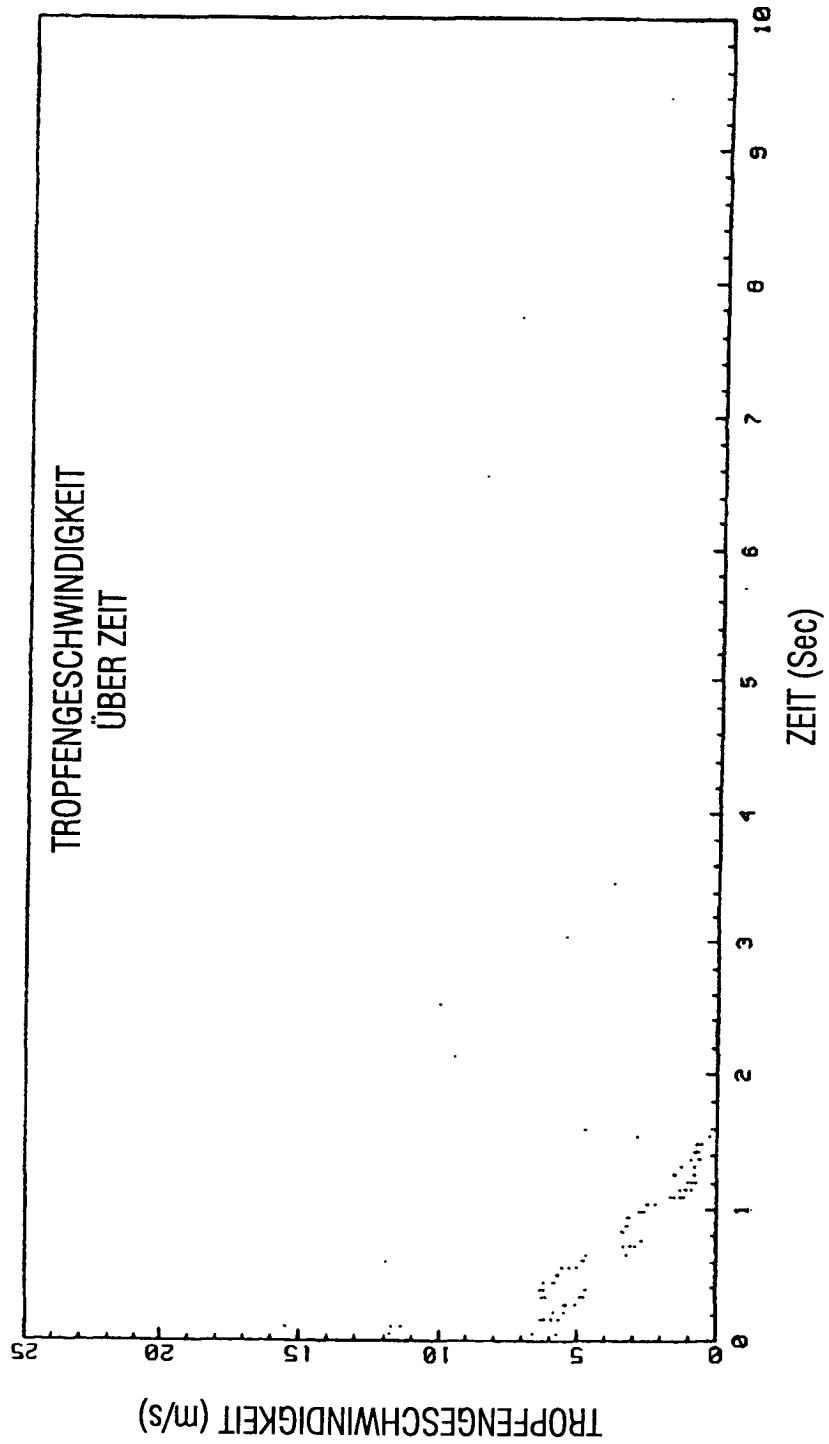


Fig. 1(a)

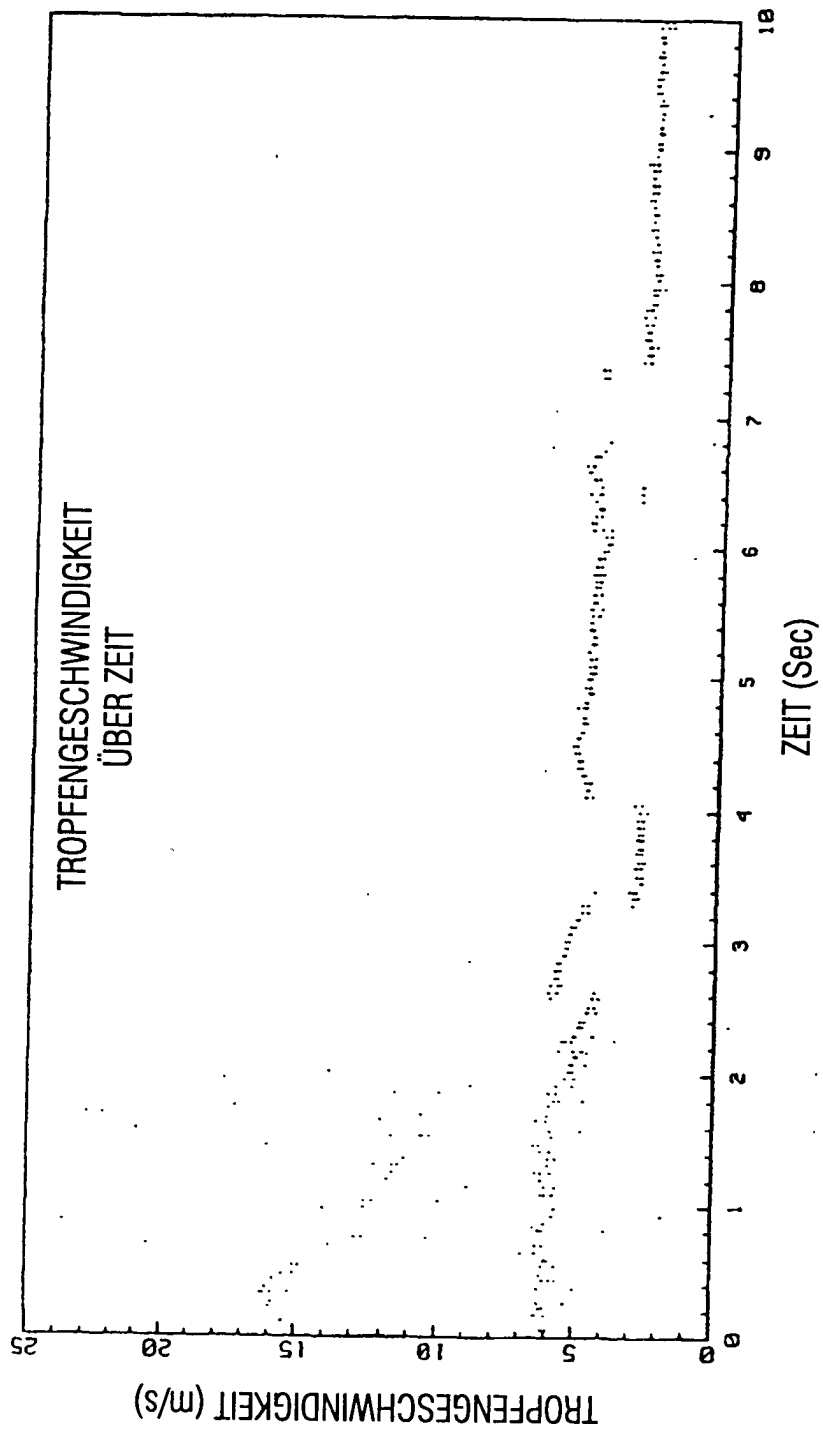


Fig. 1(b)

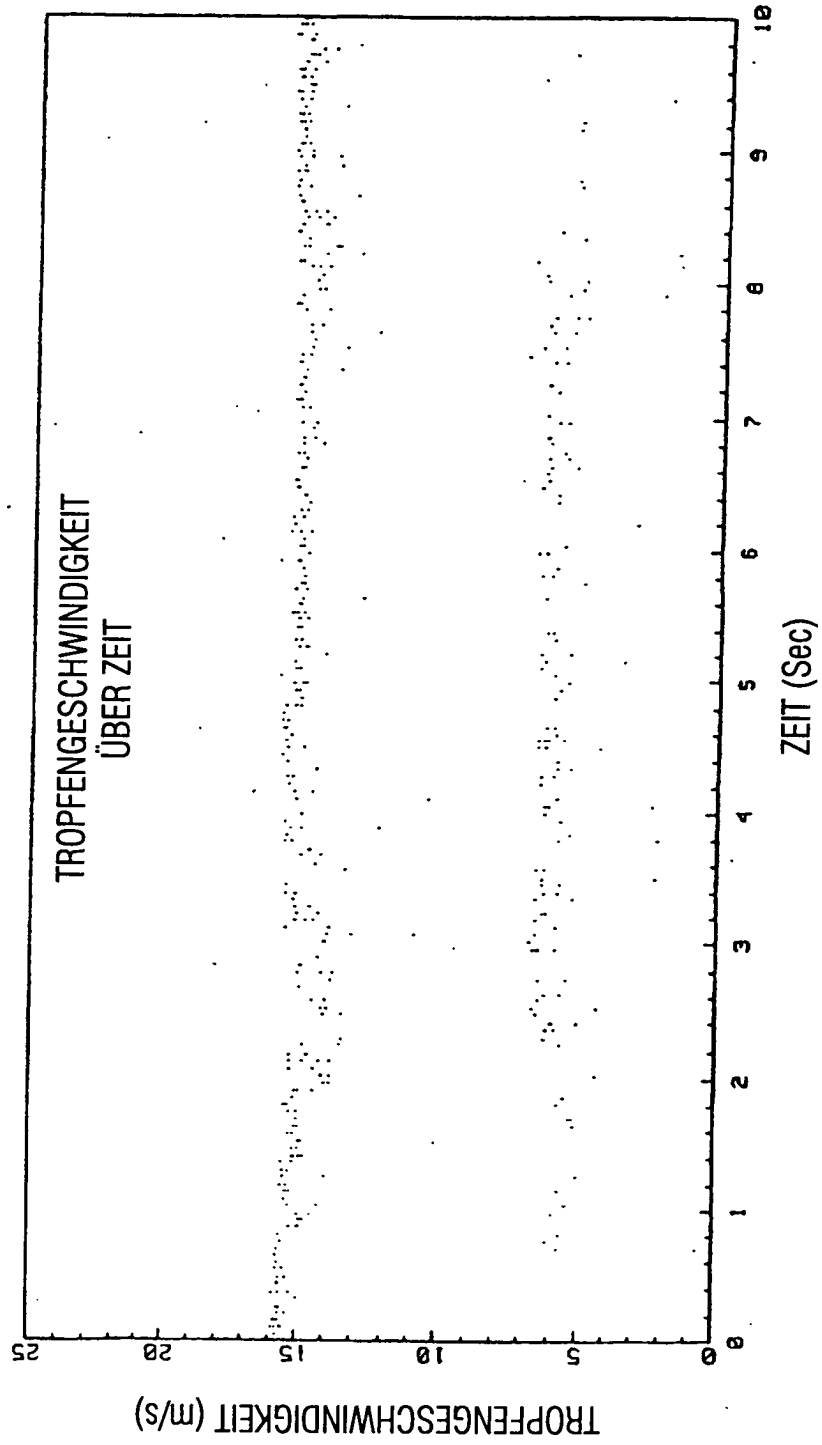


Fig. 1(c)

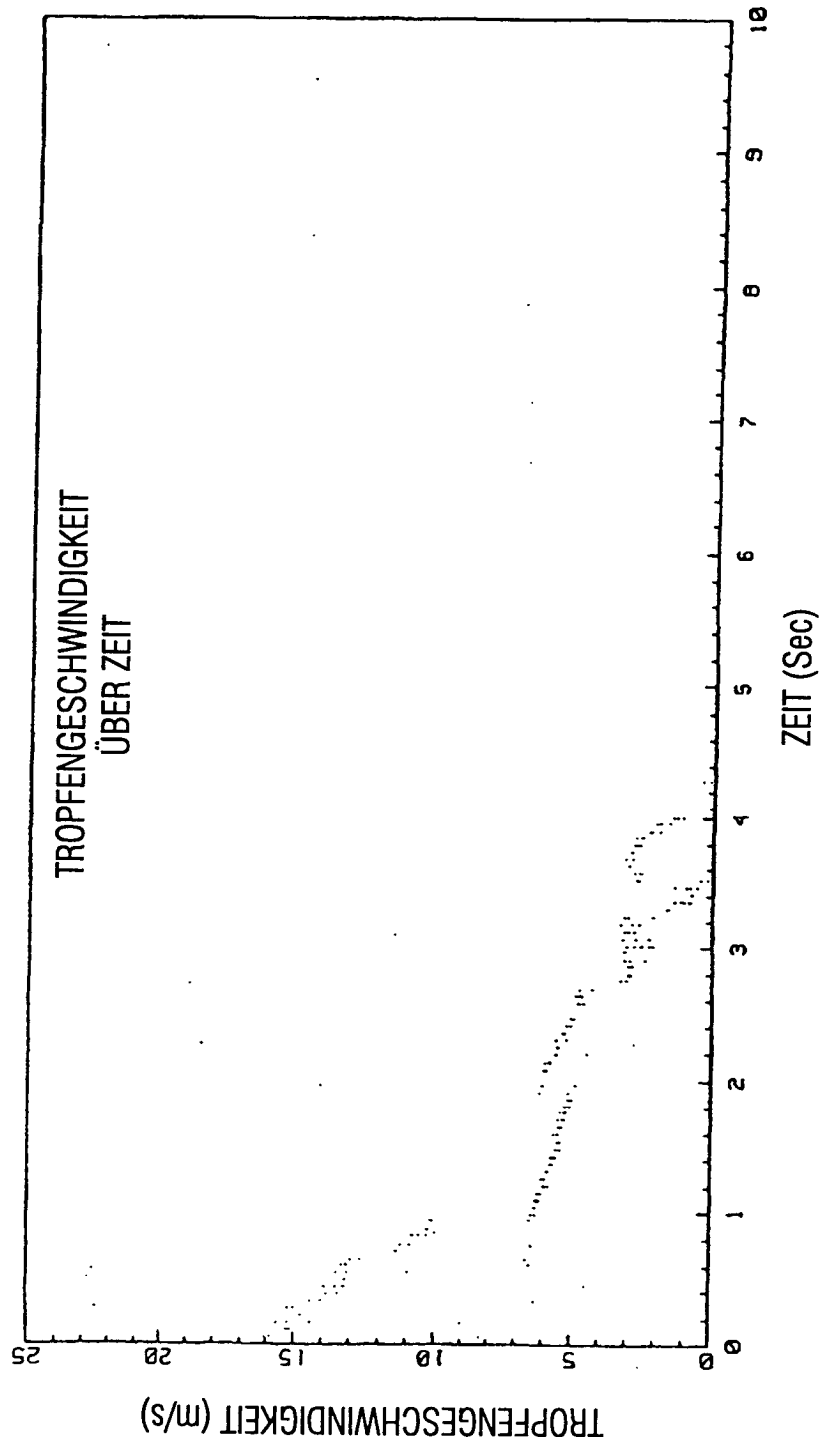


Fig. 2(a)

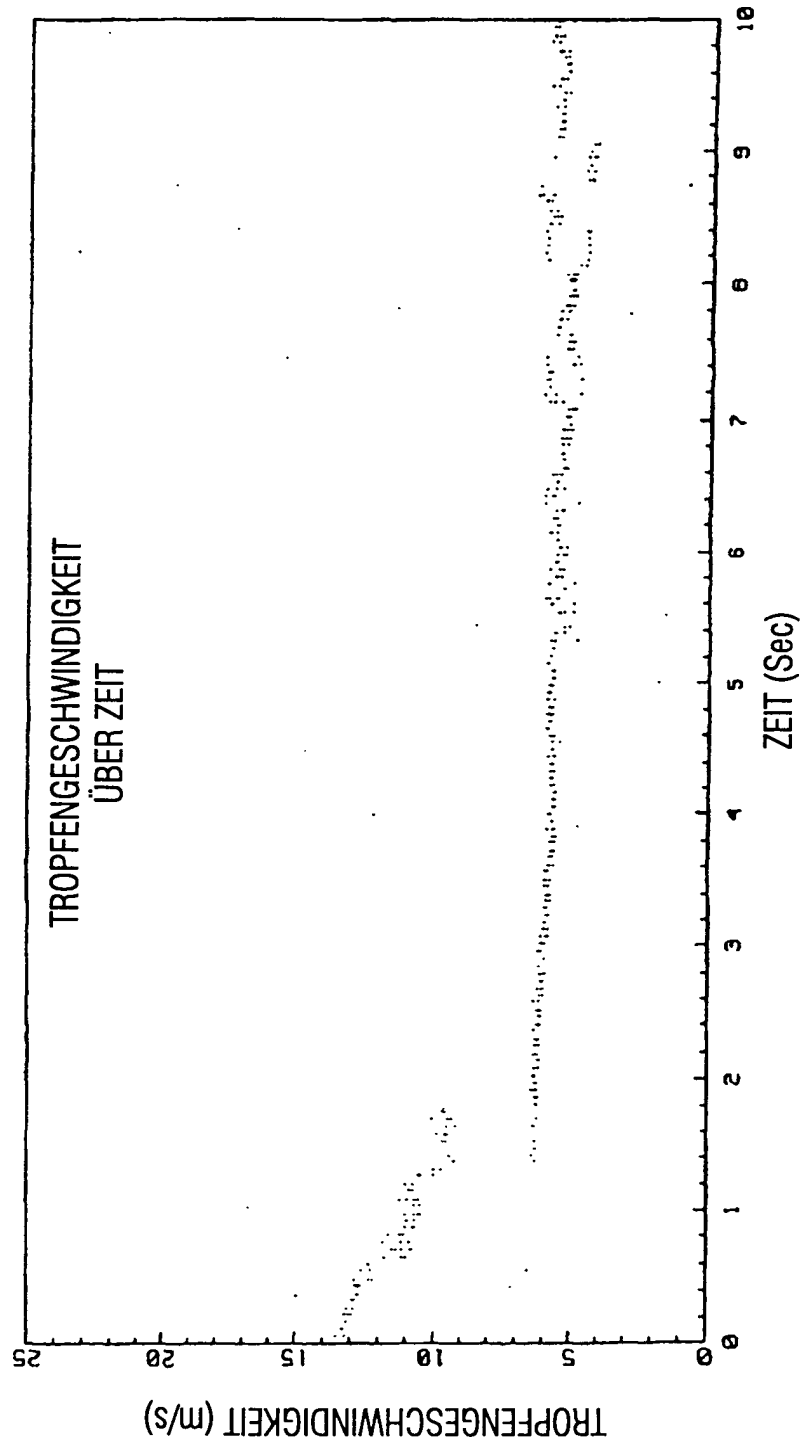


Fig. 2(b)

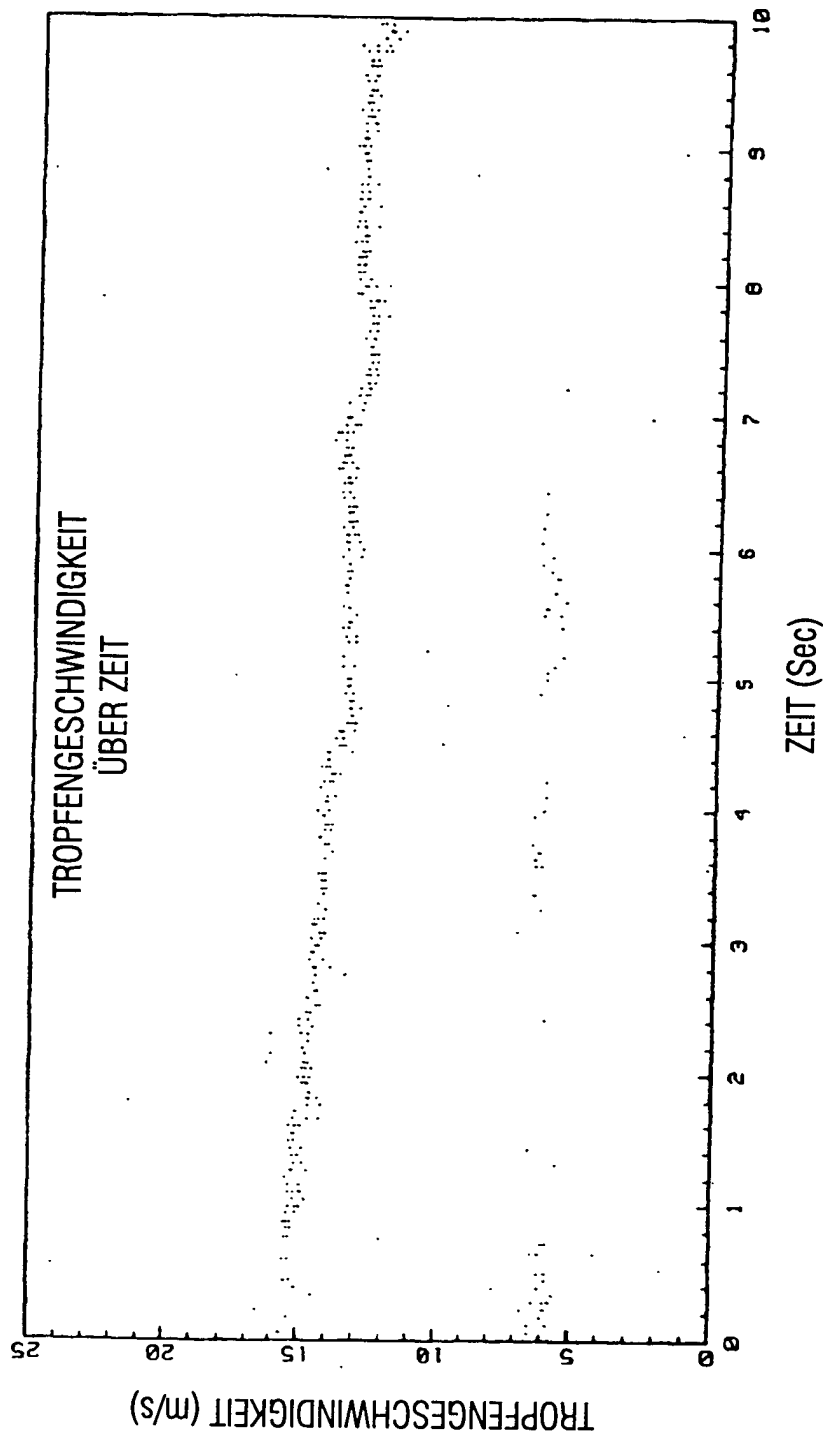


Fig. 2(c)

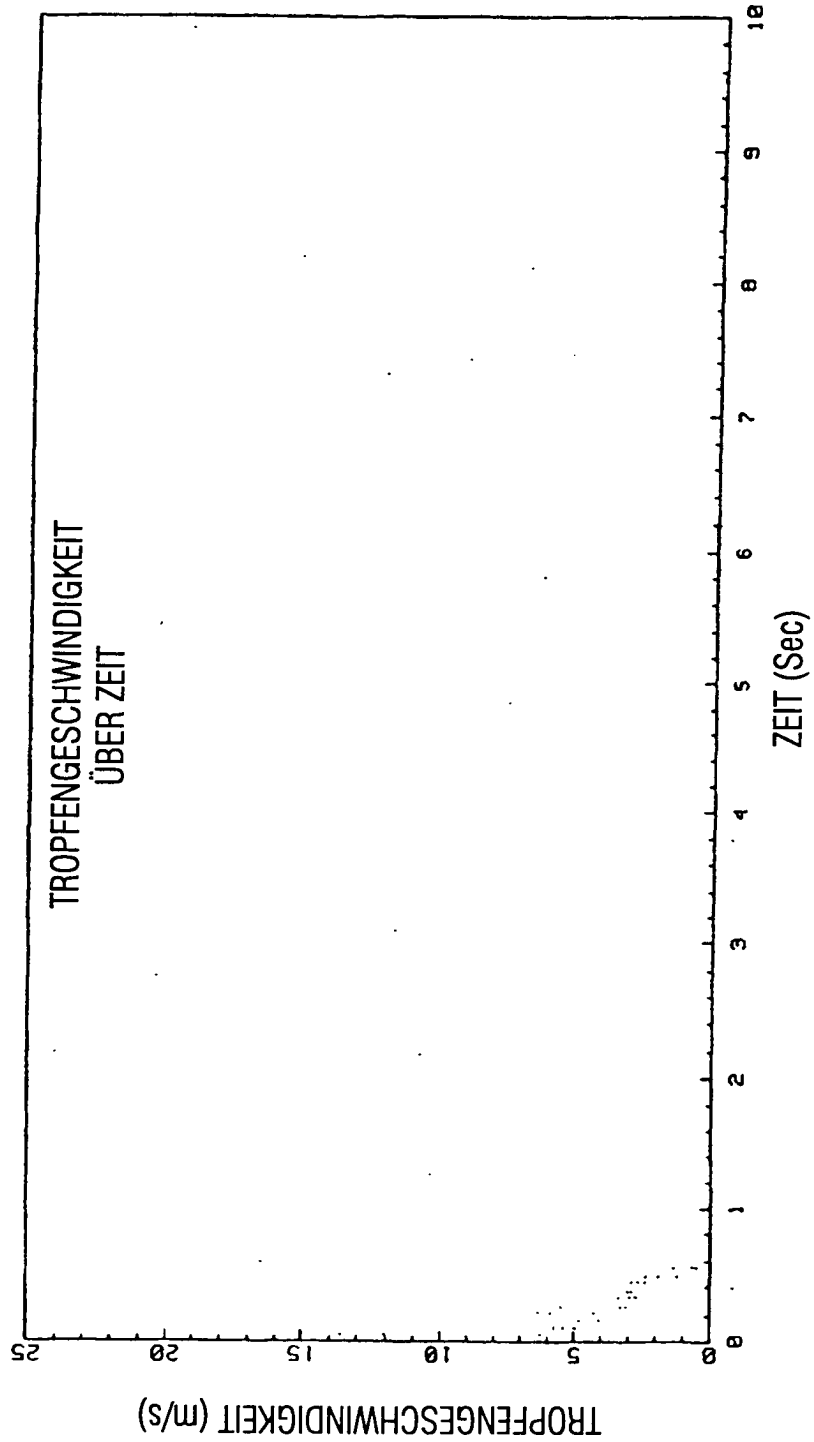


Fig. 3(a)

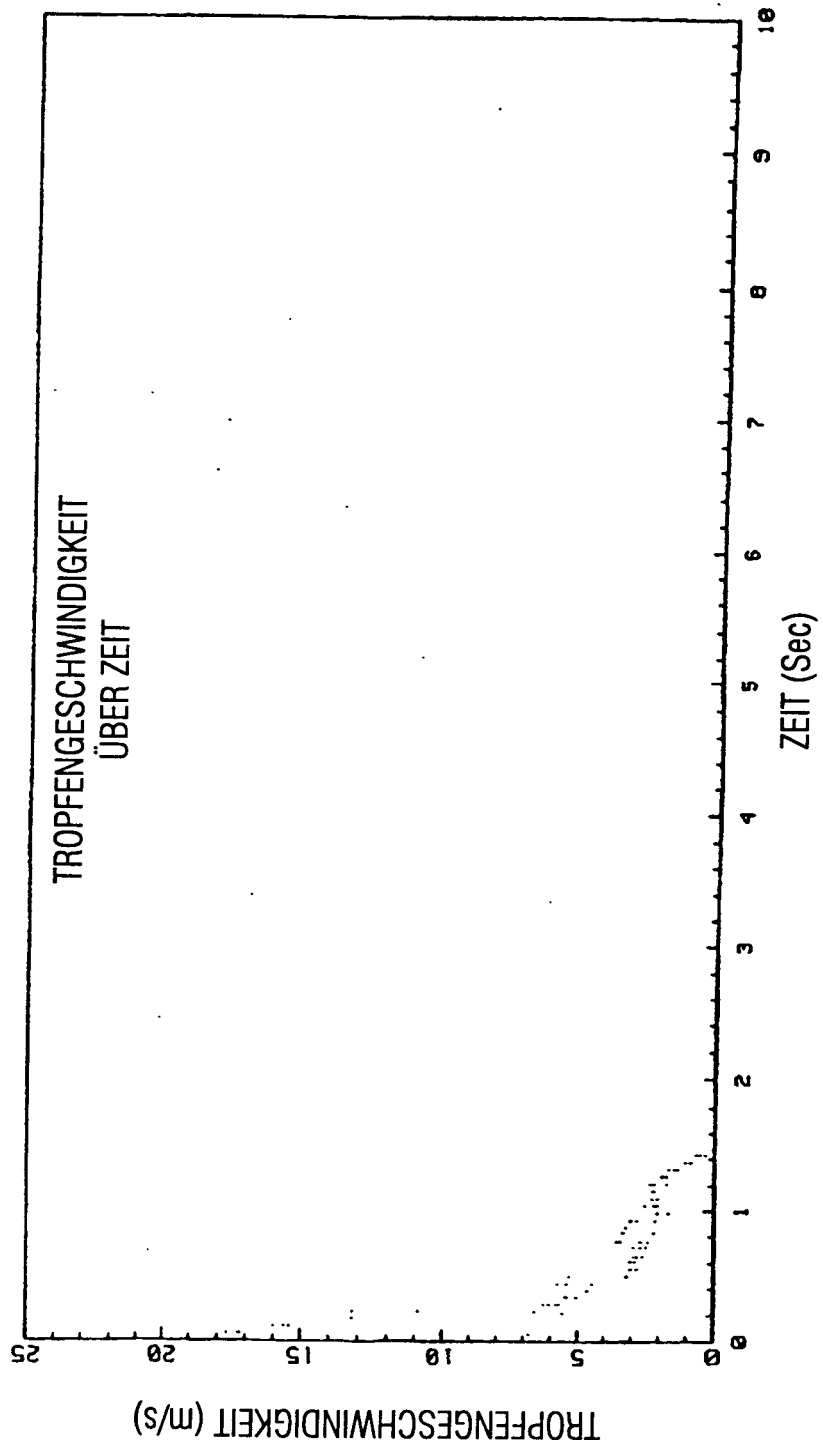


Fig. 3(b)

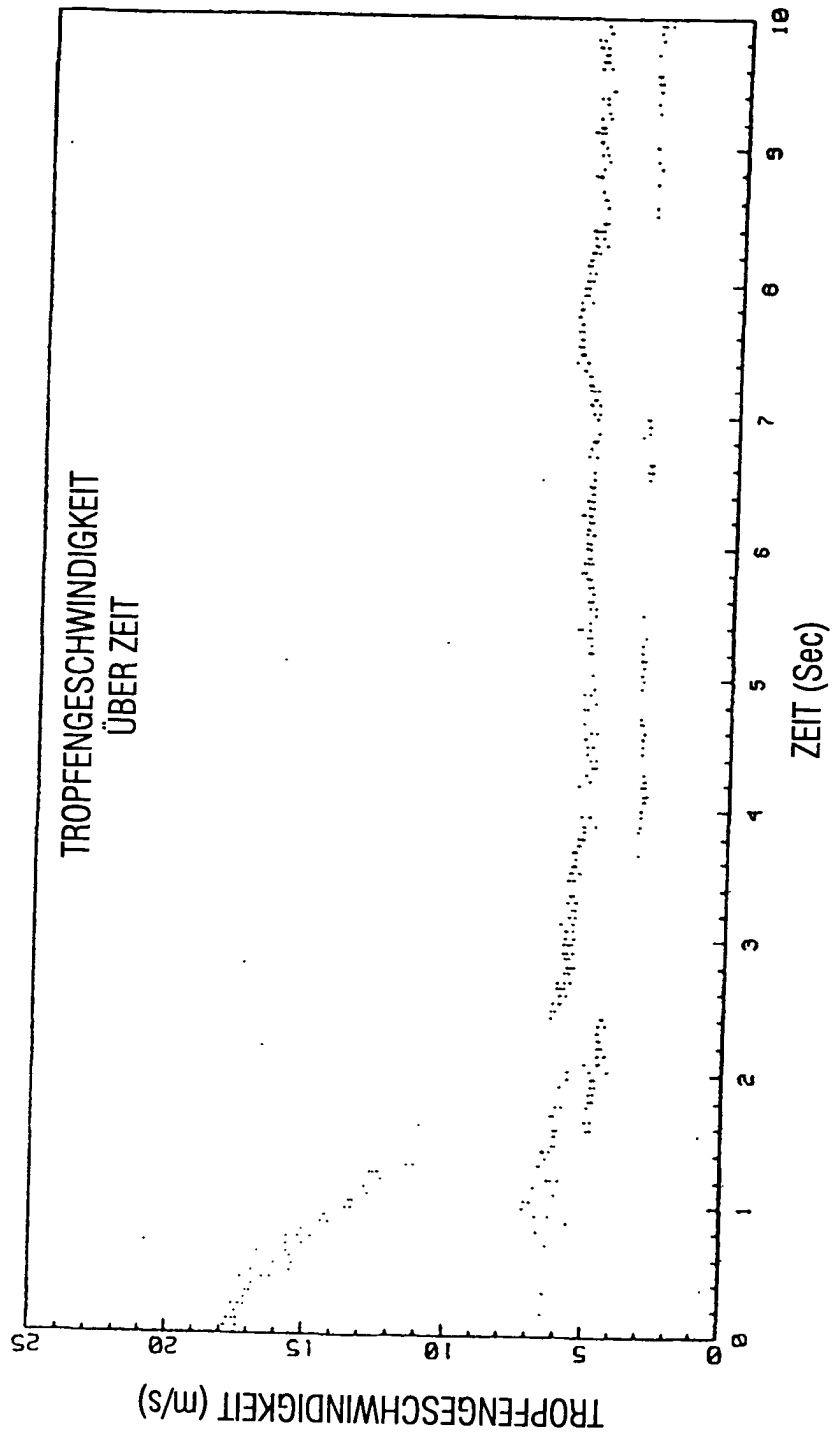


Fig. 3(c)

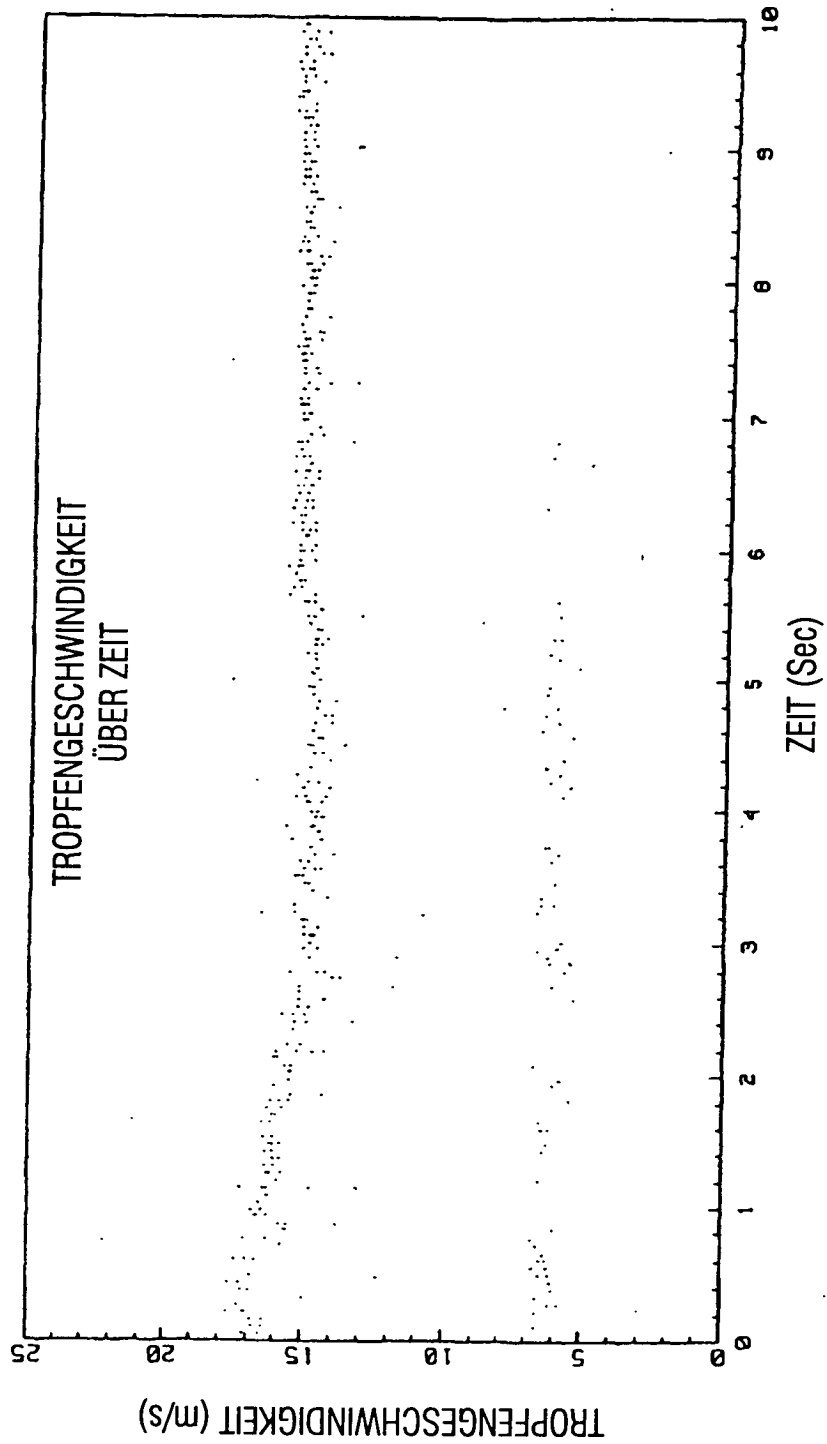


Fig. 3(d)

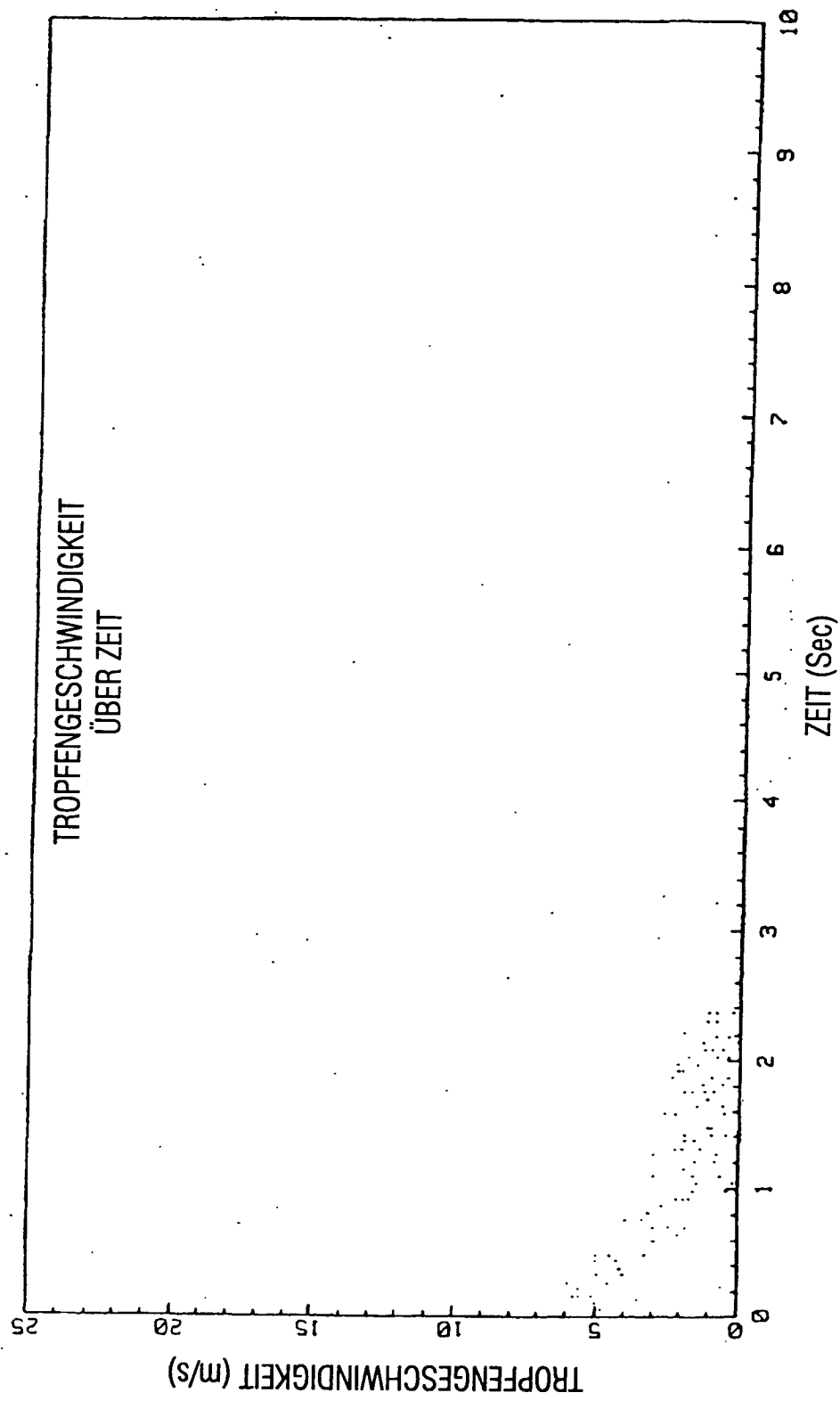


Fig. 4(a)

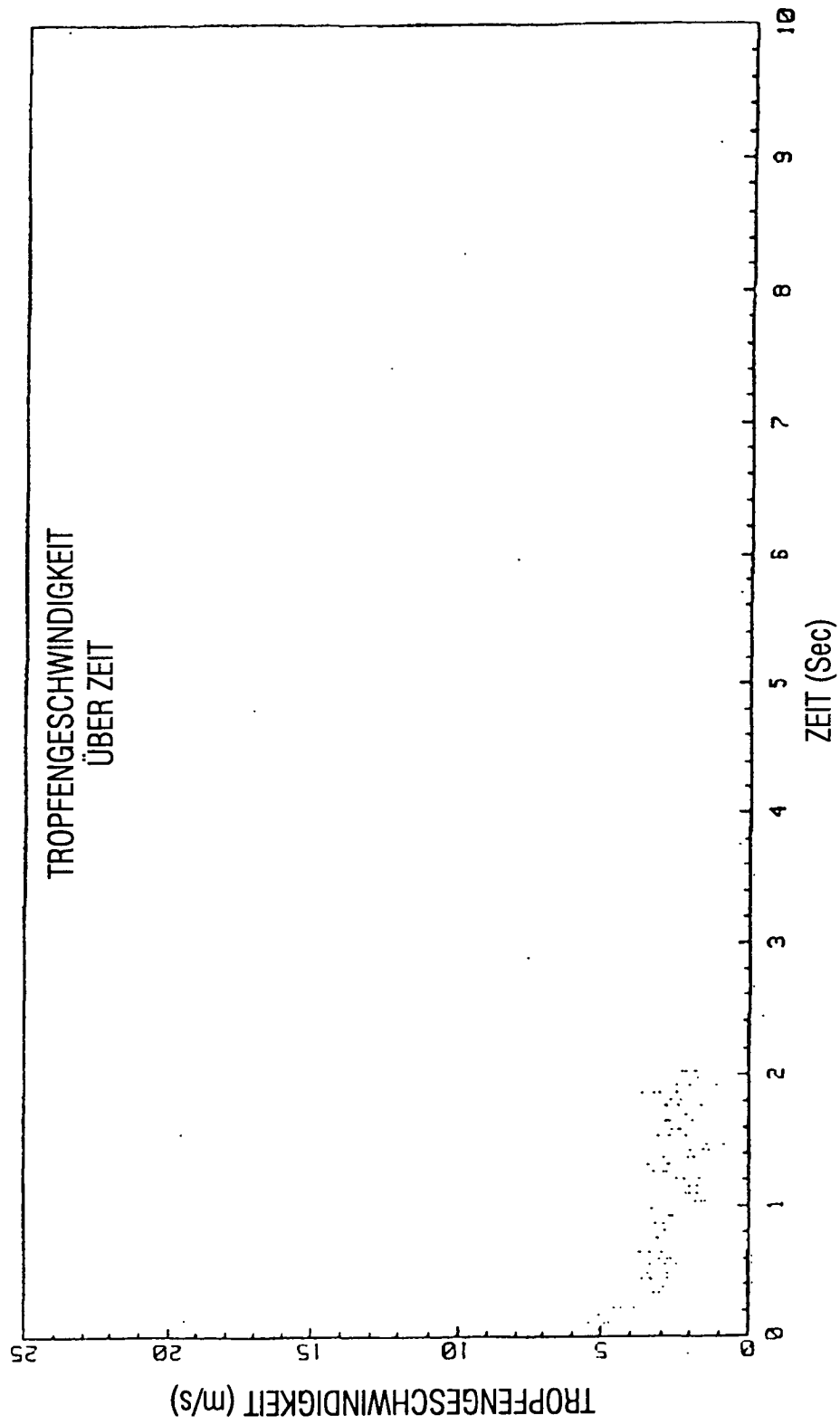


Fig. 4(b)

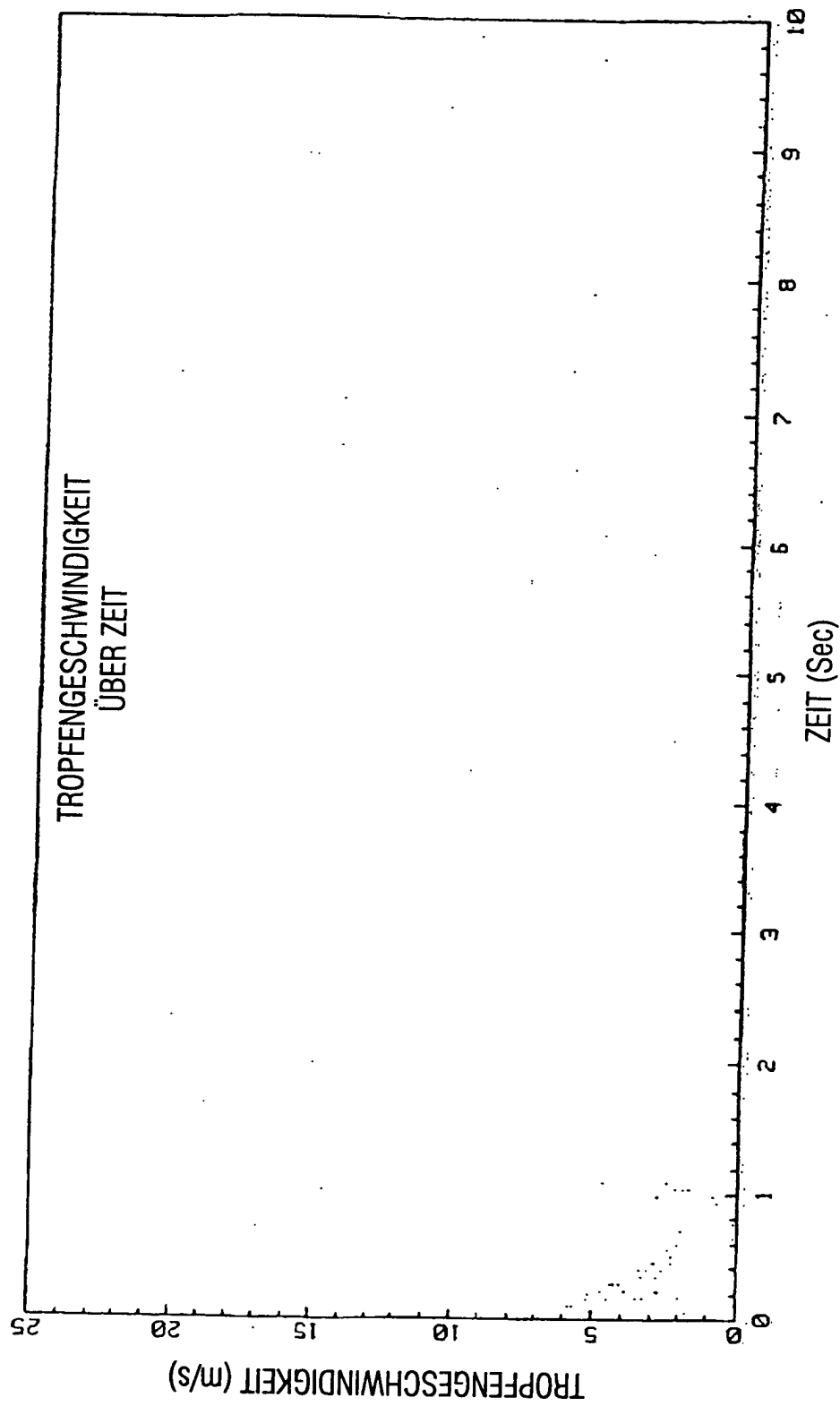


Fig.4(c)

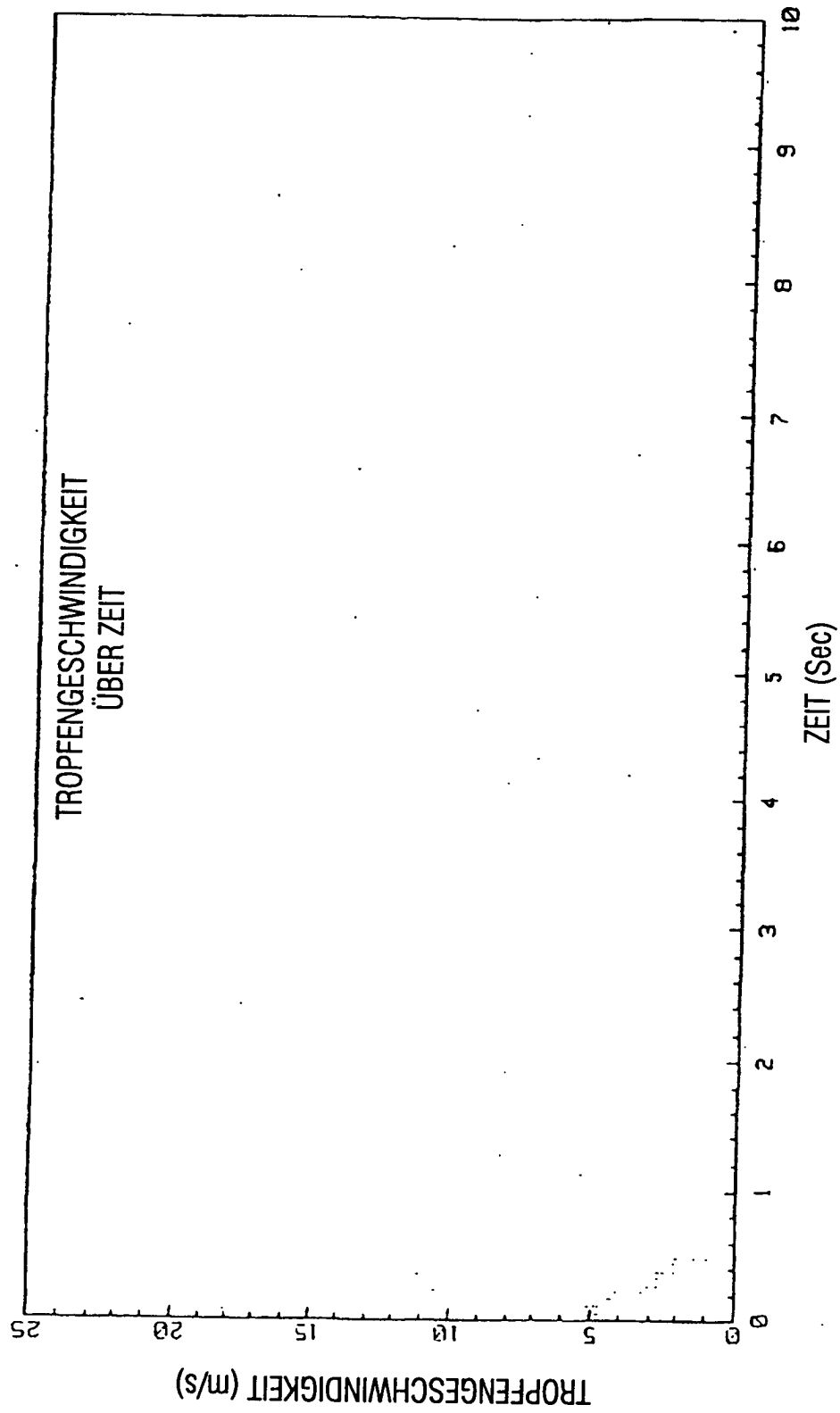


Fig. 4(d)

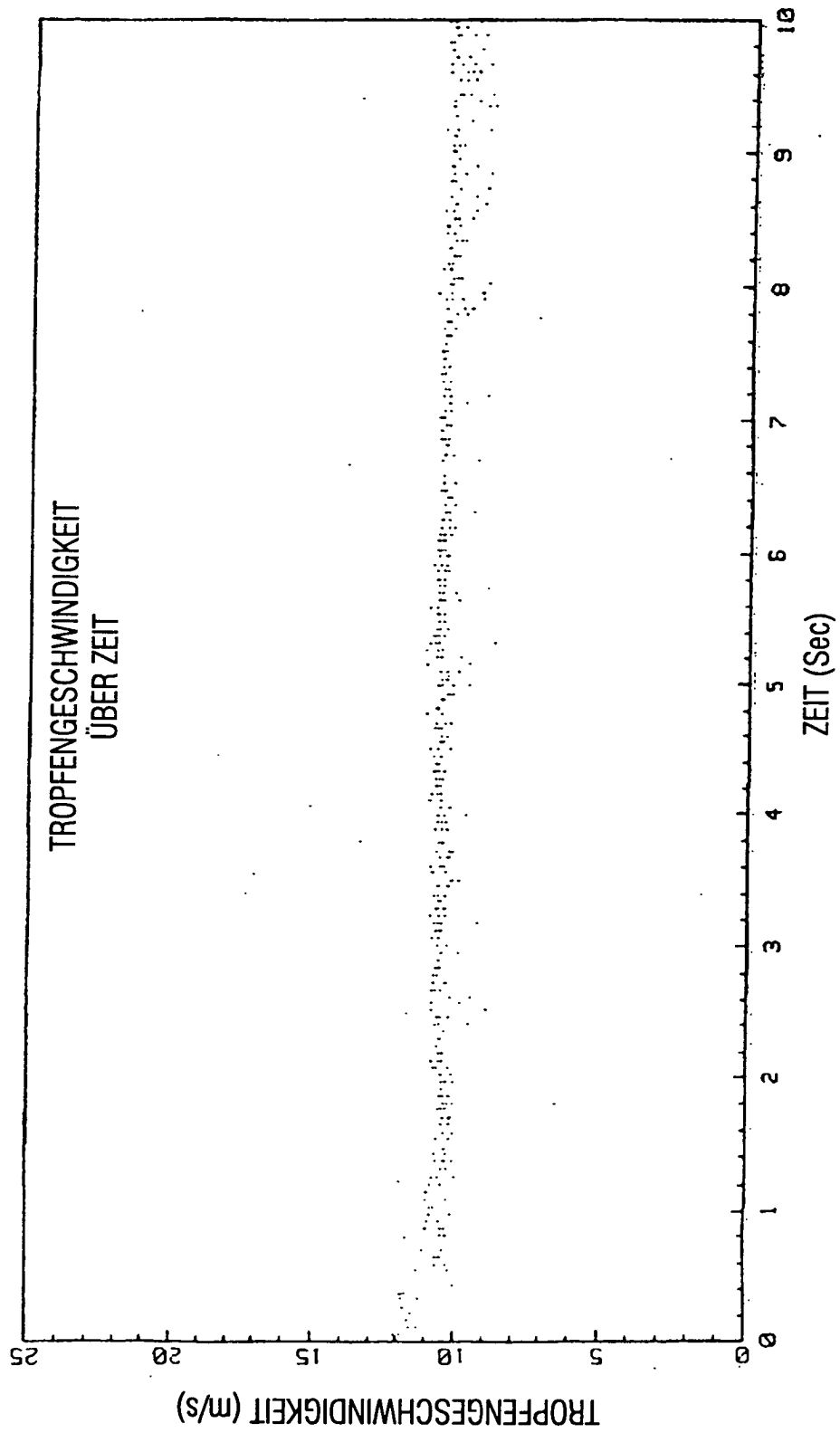


Fig. 4(e)