



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 11 589 T2** 2006.05.24

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 142 968 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 11 589.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 303 187.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **04.04.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **24.05.2006**

(30) Unionspriorität:

543382 05.04.2000 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

**Hewlett-Packard Development Co., L.P., Houston,
Tex., US**

(72) Erfinder:

**Sader, Richard A., San Diego, US; Bruinsma, Paul
J., San Diego, US; Chatterjee, Amiya K., San
Diego, US; Doumaux, Howard A., San Diego, US;
Lassar, Noah C., San Diego, US; Giere, Matthew D.,
San Diego, US**

(74) Vertreter:

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

(54) Bezeichnung: **Verwendung von Tintenstrahlfarben zur Reduktion von Ablagerungen in den Tintenstrahlau-
zeichnungsköpfen**

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

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von Tintenzusammensetzungen, die geeignet für ein thermisches Tintenstrahldrucken sind, zum Verhindern einer Kogation und Verlängern einer Widerstandslebensdauer in Tintenstrahlstiften.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Die Verwendung von Tintenstrahldrucksystemen ist in den letzten Jahren dramatisch gewachsen. Dieses Wachstum könnte wesentlichen Verbesserungen in der Druckauflösung und Gesamtdruckqualität, in Verbindung mit einer erkennbaren Kostenreduzierung, zugeschrieben werden. Heutige Tintenstrahldrucker bieten eine annehmbare Druckqualität für viele kommerzielle, geschäftliche und Privatanwendungen zu Kosten, die um eine ganze Größenordnung kleiner sind als vergleichbare Produkte vor noch einigen Jahren. Trotz ihres jüngsten Erfolgs werden weiterhin intensive Forschungs- und Entwicklungsbemühungen in Richtung einer Verbesserung der Tintenstrahldruckqualität unternommen, während die Kosten für den Verbraucher weiter gesenkt werden.

[0003] Ein Tintenstrahlbild wird erzeugt, wenn ein präzises Punktmuster aus einer Tropfenerzeugungsvorrichtung, die als „Druckkopf“ bekannt ist, auf ein Druckmedium ausgestoßen wird. Der typische Tintenstrahldruckkopf weist ein Array präzise gebildeter Düsen auf, das sich auf einer Düsenplatte befindet und an einem Tintenstrahldruckkopfs substrat befestigt ist. Das Substrat beinhaltet ein Array von Abfeuerungskammern, die flüssige Tinte (Farbmittel, die in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert sind) durch eine Fluidkommunikation mit einem oder mehreren Tintenreservoirs aufnehmen. Jede Kammer weist einen Dünnschichtwiderstand auf, der als „Abfeuerungs-widerstand“ bekannt ist, der sich gegenüber der Düse befindet, so dass sich Tinte zwischen dem Abfeuerungs-widerstand und der Düse sammeln kann. Insbesondere misst jedes Widerstandselement, das üblicherweise eine Kontaktstelle aus einem resistiven Material ist, etwa $35\text{ }\mu\text{m} \times 35\text{ }\mu\text{m}$. Der Druckkopf wird durch ein äußeres Gehäuse, das als eine Druckkassette bezeichnet wird, d. h. Tintenstrahlstift, gehalten und geschützt.

[0004] Auf die Versorgung eines bestimmten Widerstandselements mit Energie hin wird ein Tintentröpfchen durch die Düse in Richtung des Druckmediums, ob dies nun Papier, ein Transparentfilm oder dergleichen ist, ausgestoßen. Die Abfeuerung von Tintentröpfchen geschieht üblicherweise unter der Steuerung eines Mikroprozessors, dessen Signale durch elektrische Bahnen zu den Widerstandselementen befördert werden, wodurch alphanumerische und andere Zeichen auf dem Druckmedium erzeugt werden.

[0005] Der kleine Längenmaßstab der Düsen, üblicherweise mit einem Durchmesser von 10–40 μm , macht es erforderlich, dass die Tinte die Düsen nicht verstopft. Ferner können wiederholte Abfeuerungen der Widerstandselemente, die über die Lebensdauer der Tinten-kassette viele Millionen Abfeuerungen überstehen müssen, um kommerziell praktisch zu sein, zu einem Verschmutzen der Widerstandselemente und einer Verschlechterung einer Stiftleistung führen. Dieser Aufbau eines Rückstands auf den Widerstandselementen ist spezifisch für thermische Tintenstrahldrucker und ist als Kogation bekannt und als der Aufbau eines Rückstands (Koga) auf der Widerstandsoberfläche definiert.

[0006] Neben dem Kogationsproblem sind Widerstandsoberflächen eines thermischen Tintenstrahldruckers anfällig für eine Passivierungsschichtbeschädigung durch Kavitation, Verunreinigung und viele andere Quellen. Eine derartige Passivierungsschichtbeschädigung führt buchstäblich zu mikroskopischen Löchern auf der Widerstandsoberfläche, was das Widerstandsleben wesentlich verkürzt.

[0007] Kunden- und Profitanforderungen erfordern kleinere Tropfenvolumina, eine farblaserartige Tintenpermanenz und „dauerhafte“ Druckköpfe. Kleinere Tropfenvolumina ergeben bessere Raum- und Chroma- bzw. Farbintensitätsauflösungen. Eine Kogation scheint bei Stiften mit kleinerem Tropfenvolumen jedoch schlimmer zu sein. Kleinere Tropfenvolumina bedeuten außerdem, dass jeder Widerstand eine größere Anzahl von Malen abfeuern muss, um die gleiche Tintenmenge auf die Seite zu übertragen. Die größere Anzahl von Abfeuerungen, die von dem Widerstand erfordert wird, führt zu einer größeren Passivierungsschichtbeschädigung.

[0008] Trotz des erhöhten Drucks auf Kogation und Passivierungsschichtbeschädigung geht der Trend in Richtung einer längeren Druckkopflebensdauer unter Verwendung von Stiften mit austauschbaren Tintenvorräten, wie z. B. (jedoch nicht ausschließlich) außeraxialen Tintenreservoirs, die durch Schläuche mit den Stif-

ten verbunden sind, und Tintenreservoirs, die auf den Druckkopf schnappen. Ein seltener Bedarf eines Austauschs der Druckköpfe mit verlängerter Widerstandslebensdauer reduziert die Kosten und die durch den Kunden erforderliche Wartung. Photokopiererartige Produkte mit hoher Geschwindigkeit und hohem Durchsatz, die für die Zukunft in Frage kommen könnten, erhöhen einen Tintenverbrauch stark und drücken sehr wahrscheinlich weiter stark auf die Anforderungen an die Druckkopflebensdauer. Mit höheren relativen Stift-zu-Papier-Geschwindigkeiten werden Produkte mit hohem Durchsatz empfindlicher gegenüber kogationsinduzierten Tropfengeschwindigkeitsvariationen.

[0009] Es wurde bereits offenbart, dass Oxyanionen, insbesondere Phosphate, eine Kogation reduzieren. Der Mechanismus wurde dem Zusatzstoff zugeschrieben, der eine Adsorption von Farbstoff und/oder eine Zersetzung von Produkten auf dem Widerstand beseitigt oder reduziert. Ferner sind für eine Kogationssteuerung offenbarte Phosphatester kurzkettige Phosphatester, nicht langkettige, oberflächenaktive Phosphatester wie bei der vorliegenden Erfindung. Es wurde ebenso offenbart, dass ein Sulfonat einer organischen Säure, wie z. B. Natrium-Methan-Sulfonat, und Gallensalz-(z. B. Natrium-Cholat-)Zusatzstoffe zur Reduzierung einer Kogation verwendet werden können. Andere offenbarte Weisen zum Erzielen einer Kogationssteuerung sind z. B. makrozyklische Polyether zu Komplex-Kationen in Tintenstrahlintenzusammensetzungen; Isopropanol/Wasser-Spülung zum Entfernen antistatischen Phosphatmaterials aus Tintenschaum; und Entfernen von Koga durch verschiedene mechanische Mittel, wie z. B. Ausüben von Druck auf die Kanäle des Tintenstrahlstifts oder Trockenabfeuern des Widerstands. In jüngster Zeit wurde offenbart, dass Phytinsäure in Tintenstrahlinte verwendet werden kann, um Ablagerungen von Fremdmaterie auf einer Oberfläche eines Tintenstrahlerwärmungskopfs zu reduzieren.

[0010] Die Verwendung eines Phosphatesters in Tintenstrahlinten wurde ebenso offenbart. Derartige Offenbarungen zeigen jedoch nur den allgemeinen Gebrauch von Phosphatestern zur Erzeugung einer Oberflächenaktivmittelwirkung, wie z. B. für verbesserte Wasserechtheit, und schlagen Phosphatester nicht als Lösung für das Problem der Kogation oder Passivierungsschichtbeschädigung vor.

[0011] Die Verwendung von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) zum Einfangen von Kalzium zur Verbesserung des Problems einer Verkrustung/Entdeckung (d. h. Bildung einer Tintenausfällung entweder in der Stiftdüse oder unmittelbar außerhalb der Stiftdüse aufgrund einer Aussetzung der Tinte gegenüber Luft) in Tintenstrahlinten wurde ebenso offenbart. Ferner hat sich herausgestellt, dass mehr als 100 ppm EDTA die Widerstandsbeschichtung wegerodieren, während sich gezeigt hat, dass eine kleine Menge an EDTA eine positive Wirkung darauf hat, dass verhindert wird, dass eine große Menge Koga an der Widerstandsoberfläche haftet, wobei so die Widerstandsoberfläche in einem glatten Zustand behalten wird.

[0012] Nitrat- und Phosphationen wurden in Tintenstrahlintenzusammensetzungen zur Verhinderung einer Kogation eingesetzt. In Tintenstrahlstiften, die gegenwärtig auf dem Markt sind, hat sich gezeigt, dass diese beiden Lösungen einen geringen Vorteil und wesentliche Nachteile aufweisen. Sowohl Nitrat- als auch Phosphationen weisen potentielle Gesundheits- und Umweltkomplifikationen auf und es hat sich gezeigt, dass ein Phosphation die Tantaloberflächen von Widerständen in Tintenstrahlstiften ätzt. Deshalb wird etwas benötigt, um eine Kogation auf Tintenstrahlwiderständen zu reduzieren, was keine negativen Auswirkungen besitzt, die mit Nitrat- und Phosphationen einhergehen.

[0013] Obwohl einige Verfahren zur Steuerung von Kogation und/oder Passivierungsschichtbeschädigung in Tintenstrahlstiften bekannt sind, sind alle derselben entweder in ihrer Wirksamkeit eingeschränkt, sind wirtschaftlich nicht machbar oder weisen unerwünschte Nebenwirkungen für Stifte auf, die eine lange Widerstandslebensdauer benötigen. So besteht noch größerer Bedarf, eine Art und Weise zu finden, um das Problem von Kogation und Passivierungsschichtbeschädigung auf Tintenstrahlwiderständen wirksam zu behandeln.

Zusammenfassung der Erfindung

[0014] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung einer Tintenstrahlintenzusammensetzung, die zumindest ein Farbmittel; und ein wässriges Trägermittel, wobei das Trägermittel zumindest eine Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente aufweist, die Phosphatester aufweist, wobei die zumindest eine Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente in einer Menge vorliegt, die ausreichend ist, wenn die Zusammensetzung in einem Tintenstrahlstift verwendet wird, um eine dünne Schutzschicht auf einer äußeren Schicht einer Widerstandsoberfläche des Tintenstrahlstifts zu bilden, wobei die äußere Schicht ein feuerfestes oder ein edles Metall aufweist, wobei das feuerfeste oder das edle Metall aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Gold, Silber und Platin

besteht, zum Reduzieren einer Kogation und zum Verlängern einer Tintenstrahlstiftlebensdauer aufweist.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0015] Fig. 1 ist ein Graph einer Einschaltenergie (TOE-Graph) für einen Stift, der die Wirkung eines Erhöehens einer elektrischen Energie in μJ auf ein Tintentropfengewicht in ng einer Tinte 761 (Zusammensetzung in Tabelle 1 beschrieben) zu Beginn einer Tropfenerzeugung, bei 100 Millionen Tropfen und bei 200 Millionen Tropfen darstellt. Die Y-Achse stellt ein Tintentropfengewicht in ng dar. Die X-Achse stellt eine elektrische Energie in μJ dar.

[0016] Fig. 2 ist ein Graph einer Einschaltenergie (TOE-Graph) für einen Stift, der die Wirkung eines Erhöehens einer elektrischen Energie in μJ auf ein Tintentropfengewicht in ng einer Tinte 762 (Zusammensetzung in Tabelle 1 beschrieben) zu Beginn einer Tropfenerzeugung, bei 100 Millionen Tropfen und bei 200 Millionen Tropfen darstellt. Die Y-Achse stellt ein Tintentropfengewicht in ng dar. Die X-Achse stellt eine elektrische Energie in μJ dar.

[0017] Fig. 3 ist ein Graph einer Einschaltenergie (TOE-Graph) für einen Stift, der die Wirkung eines Erhöehens einer elektrischen Energie in μJ auf ein Tintentropfengewicht in ng einer Tinte 763 (Zusammensetzung in Tabelle 1 beschrieben) zu Beginn einer Tropfenerzeugung, bei 100 Millionen Tropfen und bei 200 Millionen Tropfen darstellt. Die Y-Achse stellt ein Tintentropfengewicht in ng dar. Die X-Achse stellt eine elektrische Energie in μJ dar.

[0018] Fig. 4 ist ein Graph einer Einschaltenergie (TOE-Graph) für einen Stift, der die Wirkung eines Erhöehens einer elektrischen Energie in μJ auf ein Tintentropfengewicht in ng einer Tinte 764 (Zusammensetzung in Tabelle 1 beschrieben) zu Beginn einer Tropfenerzeugung, bei 100 Millionen Tropfen und bei 200 Millionen Tropfen darstellt. Die Y-Achse stellt ein Tintentropfengewicht in ng dar. Die X-Achse stellt eine elektrische Energie in μJ dar.

[0019] Fig. 5 ist ein Graph einer Einschaltenergie (TOE-Graph) für einen Stift, der die Wirkung eines Erhöehens einer elektrischen Energie in μJ auf ein Tintentropfengewicht in ng einer Tinte 765 (Zusammensetzung in Tabelle 1 beschrieben) zu Beginn einer Tropfenerzeugung, bei 100 Millionen Tropfen und bei 200 Millionen Tropfen darstellt. Die Y-Achse stellt ein Tintentropfengewicht in ng dar. Die X-Achse stellt eine elektrische Energie in μJ dar.

[0020] Fig. 6 ist ein Graph einer Einschaltenergie (TOE-Graph) für einen Stift, der die Wirkung eines Erhöehens einer elektrischen Energie in μJ auf ein Tintentropfengewicht in ng einer Tinte 766 (Zusammensetzung in Tabelle 1 beschrieben) zu Beginn einer Tropfenerzeugung, bei 100 Millionen Tropfen und bei 200 Millionen Tropfen darstellt. Die Y-Achse stellt ein Tintentropfengewicht in ng dar. Die X-Achse stellt eine elektrische Energie in μJ dar.

[0021] Fig. 7 ist ein Graph einer Einschaltenergie (TOE-Graph) für einen Stift, der die Wirkung eines Erhöehens einer elektrischen Energie in μJ auf ein Tintentropfengewicht in ng einer Tinte 767 (Zusammensetzung in Tabelle 1 beschrieben) zu Beginn einer Tropfenerzeugung, bei 100 Millionen Tropfen und bei 200 Millionen Tropfen darstellt. Die Y-Achse stellt ein Tintentropfengewicht in ng dar. Die X-Achse stellt eine elektrische Energie in μJ dar.

[0022] Fig. 8 ist ein Graph einer Einschaltenergie (TOE-Graph) für einen Stift, der die Wirkung eines Erhöehens einer elektrischen Energie in μJ auf ein Tintentropfengewicht in ng einer Tinte 768 (Zusammensetzung in Tabelle 1 beschrieben) zu Beginn einer Tropfenerzeugung, bei 100 Millionen Tropfen und bei 200 Millionen Tropfen darstellt. Die Y-Achse stellt ein Tintentropfengewicht in ng dar. Die X-Achse stellt eine elektrische Energie in μJ dar.

[0023] Fig. 9 ist ein Graph, der Durchschnittsdüsengeschwindigkeitsdaten in m/s gegenüber Millionen Tropfen pro Düse (MPDN) für einen „schlechten“ Posten (zu viel Chrom) einer Tintenstrahlntinte, die 0,10% EDTA enthält, darstellt.

[0024] Fig. 10 ist ein Graph, der Durchschnittsdüsengeschwindigkeitsdaten in m/s gegenüber Millionen Tropfen pro Düse (MPDN) für einen „schlechten“ Posten (zu viel Chrom) einer Tintenstrahlntinte, die keine EDTA enthält, darstellt.

[0025] [Fig. 11](#) ist eine Photographie eines Widerstands eines Tintenstrahlstifts, der bis zu 200 Millionen Tropfen mit „schlechter“ (zu viel Chrom) Tintenstrahlntinte ohne EDTA abgefeuert hat.

[0026] [Fig. 12](#) ist eine Photographie eines Widerstands eines Tintenstrahlstifts, der bis zu 200 Millionen Tropfen mit „schlechter“ (zu viel Chrom) Tintenstrahlntinte mit 0,10% EDTA abgefeuert hat.

[0027] [Fig. 13](#) zeigt eine Durchschnittstropfengeschwindigkeit in m/s gegenüber einer Metallkonzentration/ppm bei 50, 100 und 200 Millionen Tropfen pro Düse (MPDN).

[0028] [Fig. 14](#) zeigt Spektren, die aus einer Infrarot-(IR-)Spektroskopie, von (i) der viskosen ölartigen Ausfällung, die durch eine Wechselwirkung der HR5Y-Tinte und des Düsenbandes, das Dioktylin-Dilaurat enthält, gebildet wird, (ii) einer Ausfällung von Dibutylzinn-Dilaurat und dem oberflächenaktiven Phosphatester in HR5Y-Tinte und (iii) Dibutylzinn-Dilaurat erhalten wurden.

[0029] [Fig. 15](#) und [Fig. 16](#) zeigen Spektren, die durch IR-Spektroskopie des Filtrats in HR5Y bzw. des Anfangschelatomaterials, nämlich 2,6-Pyridindicarbonsäure, erhalten wurden.

[0030] [Fig. 17](#) zeigt Strukturen von 2,6-Pyridindicarbonsäure, Aminodiessigsäure und 2-Pyridincarbonsäure (Picolinsäure).

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0031] Die hierin beschriebene Erfindung richtet sich auf Tintenstrahlntinten zum Drucken von Tintenstrahlbildern unter Verwendung kommerziell verfügbarer Tintenstrahl-drucker, wie z. B., jedoch nicht ausschließlich, von HP DeskJet®-Druckern, hergestellt durch die Hewlett-Packard Company in Palo Alto, Kalifornien. Die Tinten ermöglichen eine Erzeugung nahezu photographischer Bilder mit wenig oder keiner Koaleszenz bzw. Vereinigung, hervorragender Wasserechtheit und reduzierter Trockenzeit auf einem Bereich von Druckmedien, insbesondere z. B., jedoch nicht ausschließlich, bloßem weißen 20-Pfund-Papier mit 8,5 Zoll × 11 Zoll, Druckerpapier, das üblicherweise für Büro- und Privatcomputer verwendet wird.

[0032] Wie im Hintergrund oben angegeben wurde, wird etwas benötigt, um eine Kogation bei Tintenstrahlwiderständen zu reduzieren, was nicht die negativen Effekte besitzt, die mit Nitrat- und Phosphationen einhergehen. Anmelder haben herausgefunden, dass Phosphatester in Tintenstrahlntinten eine vorteilhafte Mikrooberfläche auf der Tantalschicht des Tintenstrahlwiderstands erzeugen. Diese Mikrooberfläche hat die Wirkung einer Verhinderung einer Passivierungsschichtbeschädigung des Widerstands durch ein Senken von Lochfraß und Ätzen auf der Widerstandsoberfläche sowie Verhinderung einer Kogation. Diese Kombination eines Schutzes der Widerstandsoberfläche vor einem Ätzen und Lochfraß sowie einer Verhinderung einer Kogation besitzt die Gesamtwirkung, dass eine Widerstandsfähigkeit gegenüber Widerstandsausfällen nach kurzer Lebensdauer verbessert wird, insbesondere verglichen mit der Wirkung einer Verwendung von Phosphat, Nitration und der Verwendung überhaupt keiner Ionen. Die Kombination von Phosphatestern mit Chelatbildnern schafft eine noch größere Kogationsverhinderung durch ein Verhindern der Bildung von Ausfällungen von Phosphatester-Oberflächenaktivmitteln mit freien Metallionen in Stiften und durch ein Verhindern einer Ausfällung der Farbmittel mit freien Metallen.

[0033] Die Verwendung von Phosphatester mit oder ohne Chelatbildner liefert die beste Kogationswiderstandsfähigkeit und Verbesserung der Rate eines Widerstandsausfalls, die bisher bei allen bekannten Lösungen, die Zusatzstoffe zu normalen Tintenkomponenten beinhalten, zu finden sind. Man kann eine Kogation durch ein Auswählen wasserlöslicher Farbstoffe senken, dies hat jedoch den Nachteil, dass unter nassen Bedingungen eine geringere Bildpermanenz bereitgestellt wird.

[0034] Kogation nennt man ein „Verschwelen“ von Tintenkomponenten auf der Widerstandsoberfläche in einem thermischen Tintenstrahlstift, was zu einem Aufbau einer Ablagerung auf dem Widerstand führt, die unter einem optischen Mikroskop sichtbar ist. Diese Ablagerung oder „Koga“ führt zu einem Verlust bei sowohl Tropfengeschwindigkeit als auch Tropfengewicht. Koga unterbricht entweder das Wachstum der Dampftreiberblase durch ein Bereitstellen von Niedrigenergie-Keimbildungsorten oder stört eine Wärmeübertragung durch ein Wirken als Wärmeisolator. Ein Verlust des Tropfengewichts über die Lebensdauer des Stiftes reduziert die Farbtintensität oder optische Dichte der Tinte auf dem Papier und verschlechtert so eine Druckqualität. Ein Verlust des Tropfengewichtes über die Lebensdauer des Stiftes reduziert die Genauigkeit einer Tropfenplatzierung auf dem Papier und verschlechtert so eine Druckqualität.

[0035] Die Zugabe eines oberflächenaktiven Phosphatesters zu einer thermischen Tintenstrahlntinte verhindert oder reduziert eine Kogation und Passivierungsschichtbeschädigung und kann eine Widerstandslebensdauer verlängern. Die Verhinderungskraft von Kogation/Passivierungsschichtbeschädigung des oberflächenaktiven Phosphatesters ist jedoch größer, wenn es mit einem Metall-Chelatbildner kombiniert wird, wie z. B. EDTA. Zusätzlich neigen oberflächenaktive Phosphatester dazu, harzartige Ausfällungen mit Metallionen, insbesondere Aluminium- und dreiwertigen Eisenionen, selbst bei geringen Gesamtkonzentrationen von etwa 1 ppm zu bilden. Durch ein Chelatisieren der Metallionen wird die Bildung von Salzen mit der Phosphat-Kopfgruppe des oberflächenaktiven Phosphatesters verhindert und Tinte ist weniger anfällig für eine Metallionenverunreinigung. Ferner bilden oberflächenaktive Phosphatester zähe Ausfällungen mit zinnorganischen Verbindungen, insbesondere mit denjenigen von Dioctylzinn-Dilaurat und Dibutylzinn-Dilaurat. Durch ein Chelatisieren der zinnorganischen Verbindungen mit einem Chelator, wie z. B. 2,6-Pyridindicarbonsäure (auch bekannt als Dipicolinsäure), Aminodiessigsäure und 2-Pyridin-Carbonsäure (Picolinsäure) (Strukturen in **Fig. 17** gezeigt), wird die Bildung der zähen Ausfällung verhindert.

[0036] Widerstände in thermischen Tintenstrahlstiften werden zuerst mit Passivierungsschichten bedeckt, die den Widerstand elektrisch und chemisch vor der Tinte schützen. Auf diesen Passivierungsschichten befindet sich eine harte Feuerfest- oder Edel-Metall-Schicht, z. B. Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Gold, Silber und Platin, vorzugsweise Tantal, die eine Kavitationsbeschädigung an dem Widerstand während eines Zusammenfallens der Dampftreiberblase minimiert. Ein Durchnässen einer Tantaloberfläche in einer Tinte, die ein oberflächenaktives Phosphatester enthält, gefolgt durch ein Spülen mit Wasser erzeugt eine Oberfläche mit einem höheren Kontaktwinkel mit Wasser (hydrophober) als bei der ursprünglichen Oberfläche. Dies ist wahrscheinlich so, da Phosphat-Kopfgruppen an dem Tantal chemisorbieren, wobei die Kohlenwasserstoffenden dann von dem Tantal weg „herausstehen“. Obwohl es schwierig ist, sich des exakten Mechanismus für die Kogationsverhinderung sicher zu sein, glaubt man, dass das oberflächenaktive Phosphatester eine Adsorption von Farbstoffen und anderen Tintenkomponenten auf der Tantalwiderstandsbeschichtung reduziert. Dies verhindert Oberflächenreaktionen auf dem Tantal, die die adsorbierten Tintenkomponenten in unlösliche Ablagerungen, z. B. Koga, verschlechtern würden. Dies verhindert außerdem ein Abnutzen der Tantalschicht, was zu einer Beschädigung der Passivierungsschicht führt, wobei so die Lebensdauer des Widerstands verlängert wird.

[0037] Metallionen fördern eine Kogation entweder durch Bilden von Ausfällungen mit den Farbstoffen oder anderen Tintenkomponenten oder durch ein Wirken als Katalysatoren in Abbaureaktionen. Starke Wirkungen sind für dreiwertige Metallionen, wie z. B. Eisen (III), Aluminium und Chrom (III), zu erkennen. Die Kogationswirkung von Eisen (III) und Aluminium scheint in Anwesenheit eines oberflächenaktiven Phosphatesters hauptsächlich aufgrund der starken Wechselwirkung des Metalls mit der Phosphat-Kopfgruppe viel stärker zu sein.

[0038] Quellen von Metallionen umfassen Verunreinigungen in den Rohmaterialien, Katalysatoren, die bei einer Farbstoffsynthese verwendet werden, Korrosion der Stifffüllausrüstung und Korrosion von Metallteilen innerhalb der Stifte. Korrosion ist ein besonderes Problem, da es zu lokal hohen Metallkonzentrationen führen kann, die die oberflächenaktiven Phosphatester ausfällen lassen können. Diese Ausfällungen können Druckköpfdüsen verstopfen.

[0039] Zinnorganische Verbindungen fördern eine Düsenverstopfung durch ein Bilden zäher Ausfällungen mit oberflächenaktiven Phosphatestern. Quellen zinnorganischer Verbindungen umfassen Katalysatoren, die bei der Synthese von Polymerstiftmaterialien und Polymerhaftmitteln verwendet werden.

[0040] Bei einem Ausführungsbeispiel bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine Tintenstrahlntinenzusammensetzung zum Reduzieren einer Kogation und Verlängern einer Tintenstrahlstiftlebensdauer, die zumindest ein Farbmittel; und ein wässriges Trägermittel, wobei das Trägermittel zumindest eine Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente aufweist, die Phosphatester aufweist, wobei die zumindest eine Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente in einer Menge vorliegt, die ausreichend ist, wenn die Zusammensetzung in einem Tintenstrahlstift verwendet wird, um eine dünne Schutzschicht auf einer äußeren Schicht einer Widerstandsoberfläche des Tintenstrahlstifts zu bilden, wobei die äußere Schicht ein feuerfestes oder ein edles Metall aufweist, wobei das feuerfeste oder edle Metall aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Gold, Silber und Platin besteht, aufweist.

[0041] Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Tintenstrahlntinenzusammensetzung bildet die Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente zum Verhindern einer Kogation und Verlängern einer Widerstandslebensdauer von 0,1 bis 3 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung. Bei einem bevorzugteren Ausführungsbeispiel bildet die Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente zum Verhindern einer Kogation von

0,2 bis 0,5 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung. Bei einem weiteren noch bevorzugteren Ausführungsbeispiel bildet die Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente zum Verlängern einer Widerstandsdauer von 0,5 bis 3 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung.

[0042] Die zumindest eine Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente der oben beschriebenen Tintenstrahlntenzusammensetzung weist Phosphatester auf.

[0043] Bei einem bevorzugteren Ausführungsbeispiel der Tintenstrahlntenzusammensetzung weisen die Phosphatester folgende Struktur auf:



wobei R ein verzweigter Kohlenwasserstoff, ein unverzweigter Kohlenwasserstoff oder ein perfluoronyierter Kohlenwasserstoff mit zumindest acht Kohlenstoffatomen ist; E eine Ethoxy-Gruppe (-CH₂CH₂O-) ist; X eine Ganzzahl größer oder gleich 0 ist und Y eine Ganzzahl zwischen 1 und 3 ist.

[0044] Bei wiederum einem anderen bevorzugteren Ausführungsbeispiel der Tintenstrahlntenzusammensetzung ist das feuerfeste oder das edle Metall, das die äußere Schicht der Widerstandsoberfläche bedeckt, Tantal.

[0045] Anmelder haben herausgefunden, dass Niedertropfenvolumenbereiche empfindlicher gegenüber einer Kogation sind. Es folgt, dass die Vorteile einer Kogationssteuerung bei Phosphatestern, Metall-Chelatoren und/oder Organometall-Chelatoren auf die Funktion und Langlebigkeit von Stiften mit kleinem Tropfenvolumen besonders wesentlich sind. Deshalb weist bei einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel der Tintenstrahlntenzusammensetzung der Tintenstrahlstift einen minimalen Tropfenvolumenbereich von 1 bis 10 Picolitern auf. Bei wiederum einem bevorzugteren Ausführungsbeispiel der Tintenstrahlntenzusammensetzung weist der Tintenstrahlstift einen minimalen Tropfenvolumenbereich von 3 bis 6 Picolitern auf.

[0046] Bei wiederum einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel der Tintenstrahlntenzusammensetzung kann der Tintenstrahlstift zumindest 50 Millionen Mal abgefeuert werden, ohne ausgetauscht zu werden, und bei einem noch bevorzugteren Ausführungsbeispiel kann der Tintenstrahlstift zumindest 100 Millionen Mal abgefeuert werden, ohne ausgetauscht zu werden. Bei einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel ist Tinte in dem Tintenstrahlstift nachfüllbar.

[0047] Bei wiederum einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel der Tintenstrahlntenzusammensetzung ist das zumindest eine Farbmittel aus einer Gruppe ausgewählt, die aus einem Farbstoff und einem Pigment besteht.

[0048] Bei wiederum einem anderen Ausführungsbeispiel der Tintenstrahlntenzusammensetzung weist das wässrige Trägermittel ferner zumindest einen Chelatbildner auf und bei einem noch bevorzugteren Ausführungsbeispiel bildet der zumindest eine Chelatbildner von 0,1 bis 1 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung.

[0049] Bei einem weiteren noch bevorzugteren Ausführungsbeispiel der Tintenstrahlntenzusammensetzung ist der zumindest eine Chelatbildner aus der Gruppe ausgewählt, die aus einfachen Metall-Chelatoren und Organometall-Chelatoren besteht.

[0050] Bei einem sehr stark bevorzugten Ausführungsbeispiel sind die einfachen Metall-Chelatoren aus der Gruppe ausgewählt, die aus EDTA, Diethylentetramin-pentaessigsäure (PTPA), Trans-1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure (CDTA), (Ethylendioxy-) Diethylen-Dinitrilotetraessigsäure (EGTA), Malonsäure und Salicylsäure besteht. Bei einem weiteren sehr stark bevorzugten Ausführungsbeispiel sind die Organometall-Chelatoren aus der Gruppe ausgewählt, die aus 2,6-Pyridindicarbonsäure, 1,2-Pyridylazo-2-Naphtol und Pyrocatecholl-Violett besteht.

[0051] Bei einem separaten Ausführungsbeispiel bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zum Tintenstrahldrucken, das den Schritt eines Ausstoßens von Tinte aufweist, wobei die Tinte zumindest ein Farbmittel und ein wässriges Trägermittel aufweist, wobei das Trägermittel zumindest eine Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente aufweist, die Phosphatester aufweist, wobei die zumindest eine Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente in einer Menge vorliegt, die ausreichend ist, wenn die Zusammensetzung in einem Tintenstrahlstift verwendet wird, um eine dünne Schutzschicht auf einer äußeren Schicht einer

Widerstandsoberfläche des Tintenstrahlstifts zu bilden, wobei die äußere Schicht ein feuerfestes oder ein edles Metall aufweist, wobei das feuerfeste oder das edle Metall aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Gold, Silber und Platin besteht.

[0052] Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel des Verfahrens bildet die Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente von 0,1 bis 3 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung. Bei einem bevorzugteren Ausführungsbeispiel zum Verhindern einer Kogation bildet die feuerfeste oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente von 0,2 bis 0,5 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung. Bei einem weiteren bevorzugteren Ausführungsbeispiel zum Verlängern einer Widerstandslebensdauer bildet die Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente von 0,5 bis 3 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung.

[0053] Bei dem Verfahren weist die zumindest eine Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente der oben beschriebenen Tintenstrahlstintenzusammensetzung Phosphatester auf.

[0054] Bei einem bevorzugteren Ausführungsbeispiel des Verfahrens weisen die Phosphatester folgende Struktur auf:



wobei R ein verzweigter Kohlenwasserstoff, ein unverzweigter Kohlenwasserstoff oder ein perfluoronylierter Kohlenwasserstoff mit zumindest acht Kohlenstoffatomen ist; E eine Ethoxy-Gruppe (-CH₂CH₂O-) ist; X eine Ganzzahl größer oder gleich 0 ist und Y eine Ganzzahl zwischen 1 und 3 ist.

[0055] Bei wiederum einem anderen bevorzugteren Ausführungsbeispiel des Verfahrens ist das feuerfeste oder das edle Metall, das die äußere Schicht der Widerstandsoberfläche bedeckt, Tantal.

[0056] Bei einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel des Verfahrens weist der Tintenstrahlstift einen minimalen Tropfenvolumenbereich von 1 bis 10 Picolitern auf. Bei wiederum einem bevorzugteren Ausführungsbeispiel des Verfahrens weist der Tintenstrahlstift einen minimalen Tropfenvolumenbereich von 3 bis 6 Picolitern auf.

[0057] Bei noch einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel des Verfahrens kann der Tintenstrahlstift zumindest 500 Millionen Mal abgefeuert werden, ohne ausgetauscht zu werden, und bei einem bevorzugteren Ausführungsbeispiel kann der Tintenstrahlstift zumindest 100 Millionen Mal abgefeuert werden, ohne ausgetauscht zu werden. Bei einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel ist Tinte in dem Tintenstrahlstift nachfüllbar.

[0058] Bei wiederum einem anderen bevorzugten Ausführungsbeispiel des Verfahrens ist das zumindest eine Farbmittel aus einer Gruppe ausgewählt, die aus einem Farbstoff und einem Pigment besteht.

[0059] Bei wiederum einem weiteren Ausführungsbeispiel des Verfahrens weist das wässrige Trägermittel ferner zumindest einen Chelatbildner auf und bei einem bevorzugteren Ausführungsbeispiel bildet der zumindest eine Chelatbildner von 0,1 bis 1 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung.

[0060] Bei einem weiteren bevorzugteren Ausführungsbeispiel des Verfahrens ist der zumindest eine Chelatbildner aus der Gruppe ausgewählt, die aus einfachen Metall-Chelatoren und Organometall-Chelatoren besteht. Bei einem sehr stark bevorzugten Ausführungsbeispiel sind die einfachen Metall-Chelatoren aus der Gruppe ausgewählt, die aus EDTA, Diethylentetramin-pentaessigsäure (PTPA), Trans-1,2-Diaminocyclohexan-tetraessigsäure (CDTA), (Ethylendioxy-) Diethylen-Dinitrilotetraessigsäure (EGTA), Malonsäure und Salicylsäure besteht. Bei einem weiteren sehr stark bevorzugten Ausführungsbeispiel sind die Organometall-Chelatoren aus der Gruppe ausgewählt, die aus 2,6-Pyridindicarbonsäure, 1,2-Pyridylazo-2-Naphtol und Pyrocatecholl-Violett besteht.

[0061] Alle Konzentrationen hierin sind in Gewichtsprozent der Gesamtintenzusammensetzung, es sei denn, es ist anderweitig angezeigt. Die Reinheit aller Komponenten ist diejenige, die bei einer normalen kommerziellen Praxis für Tintenstrahlstinten eingesetzt wird.

Oberflächenaktives Mittel

[0062] Oberflächenaktive Mittel, die bei der Praxis der Erfindung geeignet eingesetzt werden, umfassen ani-

onische und nichtionische oberflächenaktive Mittel. Beispiele anionischer oberflächenaktiver Mittel umfassen: Sulfonat-Oberflächenaktivmittel, wie z. B. Sulfosuccinate (Aerosol OT, A196; AY und GP, erhältlich bei CYTEC) und Sulfonate (Aerosol DPOS-45, OS, erhältlich bei CYTEC; Witconate C-50H, erhältlich bei WITCO; Dowfax 8390, erhältlich bei DOW); und Fluoro-Oberflächenaktivmittel (Fluorad FC99C, erhältlich bei 3M). Beispiele nicht-ionischer oberflächenaktiver Mittel umfassen: Fluoro-Oberflächenaktivmittel (Fluorad FC170C, erhältlich bei 3M); Alkoxylat-Oberflächenaktivmittel (Tergitol-Serien 15S-5, 15S-7 und 15S-9, erhältlich bei Union Carbide); und Organosilikon-Oberflächenaktivmittel (Silwet L-77 und L-76-9, erhältlich bei WITCO). Diese oberflächenaktiven Mittel liefern die nötige Punktverteilung auf bloßem Papier und Spezialmedien, wie z. B. Photobasis-Hochglanzpapier, zur Bereitstellung einer hervorragenden Bildqualität.

Farbmittel

[0063] Die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Tinten weisen zumindest ein Farbmittel auf, vorzugsweise zumindest einen Farbstoff. Die Menge an Farbstoff, die in früheren Zusammensetzungen und erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zu dem Trägermittel zugegeben wurde, ist üblicherweise eine Auswahlfunktion und ist größtenteils von einer Löslichkeit des Farbstoffs in dem Trägermittel und der Farbtintensität des Farbstoffs abhängig. Typische Mengen des Farbstoffs sind zwischen 0,1 Gewichtsprozent bis etwa 10 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung, vorzugsweise zwischen etwa 0,1 und 5 Gewichtsprozent. In Zusammensetzungen der Erfindung ist der Farbstoff vorzugsweise farbig und nicht schwarz, obwohl jeder der in Tinten für Tintenstrahldrucker verwendeten Farbstoffe verwendet werden könnte. Darstellende geeignete Farbstoffe umfassen Direct Blue 199 (erhältlich bei Avecia als Projet Cyan Special), Acid Blue 9; Direct Red 9, Direct Red 227, Magenta 377 (erhältlich bei Ilford AG, Rue de l'Industrie, CH-1700 Fribourg, Schweiz), Acid Yellow 23, Direct Yellow 132, Direct Yellow 86, Yellow 104 (Ilford AG), Direct Yellow 4 (BASF), Yellow PJY H-3RNA (Avecia) und Direct Yellow 50 (Avecia). Noch bevorzugter werden Direct Blue 199, Magenta 377 und Ilford Yellow 104 als Cyan-, Magenta- und Gelbfarbmittel verwendet. Obwohl bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel die Erfindung auf eine Tinte auf Farbstoffbasis gerichtet ist, würde auch die Zugabe oberflächenaktiver Phosphatester einen Vorteil für Tinten auf Pigmentbasis liefern.

Andere Inhaltsstoffe

[0064] Die Tinten der vorliegenden Erfindung könnten optional Komponenten, wie z. B. Puffer, Metall-Chelatoren und Biozide, die in der Technik einer Tintenstrahlformulierung bekannt sind, aufweisen.

Puffer

[0065] Puffer, die wahlweise in der Praxis der Erfindung eingesetzt werden, um den pH-Wert zu modulieren, können biologische Puffer auf organischer Basis oder anorganische Puffer sein, vorzugsweise auf organischer Basis. Ferner sollten die eingesetzten Puffer in der Praxis der Erfindung einen pH-Wert, der von etwa 3 bis etwa 9 variiert, vorzugsweise etwa 4 bis etwa 6 und am bevorzugtesten von etwa 4 bis etwa 5, bereitstellen. Beispiele bevorzugt eingesetzter Puffer umfassen Bernsteinsäure, Tris-(Hydroxymethyl-)Aminomethan, erhältlich bei Unternehmen, wie z. B. Aldrich Chemical (Milwaukee, Wisconsin), 4-Morpholinethansulfonsäure (MES) und 4-Morpholinpropansulfonsäure (MOPS). Am bevorzugtesten wird in der Praxis der Erfindung Bernsteinsäure eingesetzt.

[0066] Die Tinten der vorliegenden Erfindung weisen wahlweise 0 bis etwa 1,5 Gewichtsprozent Puffer auf. Noch bevorzugter weisen die Tinten von etwa 0,1 bis 0,5 Gewichtsprozent Puffer auf, wobei eine Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 0,3 Gewichtsprozent am stärksten bevorzugt wird.

Metall-Chelator

[0067] Metall-Chelatoren, die wahlweise in der Praxis der Erfindung eingesetzt werden, werden verwendet, um Übergangsmetallkationen zu binden, die unter Umständen in der Tinte vorhanden sind. Beispiele bevorzugt eingesetzter Metall-Chelatoren umfassen EDTA, Diethylentetraminpentaessigsäure (PTPA), Trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (CDTA), (Ethylendioxy-) Diethylen-Dinitrilotetraessigsäure (EGTA), Malonsäure, Salicylsäure oder andere Chelatoren, die Übergangsmetallkationen binden können. Noch bevorzugter werden in der Praxis der Erfindung EDTA und DTPA und am bevorzugtesten EDTA in ihrer Dinatrium-Salzform eingesetzt.

[0068] Die Tinten der vorliegenden Erfindung weisen wahlweise 0 bis etwa 1,5 Gewichtsprozent Metall-Chelator auf. Noch bevorzugter weisen die Tinten von etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gewichtsprozent Metall-Chelator auf,

wobei eine Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 0,3 Gewichtsprozent am stärksten bevorzugt wird.

Zinnorganischer Chelator

[0069] Zinnorganische Chelatoren, die wahlweise in der Praxis der Erfindung eingesetzt werden, werden verwendet, um eine zinnorganische Verbindung, die unter Umständen in die Tinte sickert, zu binden. Beispiele bevorzugt eingesetzter zinnorganischer Chelatoren umfassen: 2,6-Pyridincarbonsäure, 1,2-Pyridylazo-2-Naphtol und Pyrokatecholl-Violett und weitere Chelatoren, die zinnorganische Verbindungen binden können. Am bevorzugtesten wird 2,6-Pyridindicarbonsäure in der Praxis der Erfindung eingesetzt.

Biozid

[0070] Mögliche der Biozide, die üblicherweise in Tintenstrahl-tinten eingesetzt werden, könnten wahlweise in der Praxis der Erfindung eingesetzt werden, wie z. B. Nuosept 95, erhältlich bei Huls America (Piscataway, N.J.); Proxel GXL, erhältlich bei Zeneca (Wilmington, Del.); und Glutaraldehyd, erhältlich bei Union Carbide Company (Bound Brook, N.J.) unter dem Markennamen Ucarcide 250. Proxel GXL ist das bevorzugte Biozid.

[0071] Die Tinten der vorliegenden Erfindung weisen wahlweise 0 bis etwa 1,5 Gewichtsprozent Biozid auf. Noch bevorzugter weisen die Tinten von etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gewichtsprozent Biozid auf, wobei eine Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 0,3 Gewichtsprozent am stärksten bevorzugt wird.

Gewerbliche Anwendbarkeit

[0072] Die Tintenformulierungen finden vermutlich Anwendung in thermischen Tintenstrahldruckanwendungen, um einen Punktgewinn zu erhöhen, während eine hervorragende Farb-zu-Farb-Zerfließlinderung beibehalten wird, insbesondere dann, wenn Photobasis-Hochglanzpapier verwendet wird.

Beispiele

Beispiel 1

[0073] Eine Vergleichsprobentinte wurde hergestellt, die 1% Dowfax 8390; 1,88% 2-Ethyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Dipropylenglykol (EHPD); 6,13% M008-AR52-Na-Salz; 8,33% 1,5-Pentandiol (96%); 8,84% 2-Pyrrolidinon; 47,2% 5175517 PTD 19/120; 1,87% Bernsteinsäure; 0,94% Tergitol 15-S-5 nicht-ionisch; 0,56% Tergitol 15-S-7 nicht-ionisch und als Rest Wasser aufwies.

[0074] Eine Serie von Tinten wurde gemäß Tabelle 1 hergestellt. Alle Tinten und die Vergleichsprobe wiesen ferner von etwa 0,1 Gewichtsprozent bis etwa 5 Gewichtsprozent eines Farbmittels mit dem geeigneten Farbton für die ausgewählte Tintenfarbe auf.

Tabelle 1

Tinten-ID	wässriger Trägermittelzusatzstoff	Zusatzstoff Gewichtsprozent
761 Vergl.- probe (C)	Dowfax® 8390, EHPD, M008- AR52-Na-Salz; 1,5-Pentandiol 96 %; 2-Pyrrolidinon; S175517 PTD 19/120; Bernsteinsäure; Tergitol® 15-S-5 nichtio- nisch; Tergitol® 15-S-7 nichtionisch	1,0 %; 1,9 %; 6,1 %; 8,3 %; 8,8 %; 47 %; 1,9 %; 0,94 %; 0,56 %
762	C + EDTA	0,10 %
763	C + Phosphatester- Oberflächenaktivmittel	3,0 %
764	C + Polyphosphat	0,12 %
765	C + EDTA + Polyphosphat	0,10 %; 0,12 %
766	C + EDTA + Phosphatester- Oberflächenaktivmittel	0,10 %; 3,0 %
767	C + Phosphatester- Oberflächenaktivmittel + Polyphosphat	3,0 %; 0,12 %
768	C + Phosphatester- Oberflächenaktivmittel + Polyphosphat + EDTA	3,0 %; 0,12 %; 0,10 %

Beispiel 2

[0075] Einschaltenergie-(TOE-)Kurven wurden bei 2,7 ng-Tintenstrahlstiften (2,7 ng Tropfengewicht bei 30% Überenergie (OE) unter Verwendung der Tinten-ID #761 (Vergleichsprobe) gemessen. [Fig. 1](#) zeigt die TOE-Kurven für einen Stift zu Beginn (wenn der Stift neu ist), nach 100 Millionen Tropfen pro Düse (MDPN) und nach 200 MDPN. Der Stift zeigt einen Tropfengewichtsverlust über seine Lebensdauer von einer anfänglichen Kurve bei gerade über 2 ng Tropfengewicht zu der 100 M- und der 200 M-Kurve, die ein Tropfengewicht unter 2 ng zeigen.

Beispiel 3

[0076] Einschaltenergie-(TOE-)Kurven wurden in 2,7 ng-Tintenstrahlstiften (2,7 ng Tropfengewicht bei 30% OE) unter Verwendung der Tinten-ID #762 (Vergleichsprobe + EDTA) gemessen. [Fig. 2](#) zeigt die TOE-Kurven für einen Stift zu Beginn (wenn der Stift neu ist), nach 100 Millionen Tropfen pro Düse (MDPN) und nach 200 MDPN. Der Stift zeigt einen Tropfengewichtsverlust über seine Lebensdauer von einer anfänglichen Kurve bei gerade über 2 ng Tropfengewicht zu der 100 M- und der 200 M-Kurve, die ein Tropfengewicht von etwa 1 ng zeigen.

Beispiel 4

[0077] Einschaltenergie-(TOE-)Kurven wurden in 2,7 ng-Tintenstrahlstiften (2,7 ng Tropfengewicht bei 30% OE) unter Verwendung der Tinten-ID #763 (Vergleichsprobe + Phosphatester-Oberflächenaktivmittel) gemessen. [Fig. 3](#) zeigt die TOE-Kurven für einen Stift zu Beginn (wenn der Stift neu ist), nach 100 Millionen Tropfen pro Düse (MDPN) und nach 200 MDPN. Der Stift zeigt eine Anfangskurve bei einem Tropfengewicht unter 2

ng, eine 100 M-Kurve bei einem Tropfengewicht über 2 ng und eine 200 M-Kurve bei einem Tropfengewicht gerade unter 2 ng.

Beispiel 5

[0078] Einschaltenergie-(TOE-)Kurven wurden in 2,7 ng-Tintenstrahlstiften (2,7 ng Tropfengewicht bei 30% OE) unter Verwendung der Tinten-ID #764 (Vergleichsprobe + Polyphosphat) gemessen. [Fig. 4](#) zeigt die TOE-Kurven für einen Stift zu Beginn (wenn der Stift neu ist), nach 100 Millionen Tropfen pro Düse (MDPN) und nach 200 MDPN. Der Stift zeigt eine Anfangskurve mit einem Tropfengewicht gerade über 2 ng und eine 100 M- und eine 200 M-Kurve, die ein Tropfengewicht von etwa 1 ng aufweisen.

Beispiel 6

[0079] Einschaltenergie-(TOE-)Kurven wurden in 2,7 ng-Tintenstrahlstiften (2,7 ng Tropfengewicht bei 30% OE) unter Verwendung der Tinten-ID #765 (Vergleichsprobe + EDTA + Polyphosphat) gemessen. [Fig. 5](#) zeigt die TOE-Kurven für einen Stift zu Beginn (wenn der Stift neu ist), nach 100 Millionen Tropfen pro Düse (MDPN) und nach 200 MDPN. Der Stift zeigt eine Anfangskurve, eine 100 M-Kurve und eine 200 M-Kurve mit etwa 2 ng.

Beispiel 7

[0080] Einschaltenergie-(TOE-)Kurven wurden in 2,7 ng-Tintenstrahlstiften (2,7 ng Tropfengewicht bei 30% OE) unter Verwendung der Tinten-ID #766 (Vergleichsprobe + EDTA + Phosphatester-Oberflächenaktivmittel) gemessen. [Fig. 6](#) zeigt die TOE-Kurven für einen Stift zu Beginn (wenn der Stift neu ist), nach 100 Millionen Tropfen pro Düse (MDPN) und nach 200 MDPN. Der Stift zeigt eine Anfangskurve, eine 100 M-Kurve und eine 200 M-Kurve bei etwa 2 ng.

Beispiel 8

[0081] Einschaltenergie-(TOE-)Kurven wurden in 2,7 ng-Tintenstrahlstiften (2,7 ng Tropfengewicht bei 30% OE) unter Verwendung der Tinten-ID #767 (Vergleichsprobe + Phosphatester-Oberflächenaktivmittel + Polyphosphat) gemessen. [Fig. 7](#) zeigt die TOE-Kurven für einen Stift zu Beginn (wenn der Stift neu ist), nach 100 Millionen Tropfen pro Düse (MDPN) und nach 200 MDPN. Der Stift zeigt eine anfängliche Kurve, eine 100 M-Kurve und eine 200 M-Kurve bei etwa 2 ng.

Beispiel 9

[0082] Einschaltenergie-(TOE-)Kurven wurden in 2,7 ng-Tintenstrahlstiften (2,7 ng Tropfengewicht bei 30% OE) unter Verwendung der Tinten-ID #768 (Vergleichsprobe + Phosphatester-Oberflächenaktivmittel Polyphosphat + EDTA) gemessen. [Fig. 8](#) zeigt die TOE-Kurven für einen Stift zu Beginn (wenn der Stift neu ist), nach 100 Millionen Tropfen pro Düse (MDPN) und nach 200 MDPN. Der Stift zeigt eine Anfangskurve, eine 100 M-Kurve und eine 200 M-Kurve bei etwa 2 ng.

Beispiel 10

[0083] Die Zugabe von 0,10% EDTA beseitigte praktisch die Kogationsprobleme in einem schlechten Posten HR4C mit zu viel Chrom in der Größenordnung von 2 bis 3 ppm. Die EDTA-Zugabe sollte die Tintentoleranz gegenüber mehreren Übergangsmetallen allgemein unterstützen. HR4C ist eine Tinte, die zusätzlich zu Cyan-Farbstoffen folgendes enthält (in einem typischen nicht-einschränkenden Ausführungsbeispiel): 4,00% Bernsteinsäure; 2,50% Mackam[®] OCT50 (ein Markenname der McIntyre Group Limited Corp.); 0,50% Phosphatester-Oberflächenaktivmittel N-3 Acid; 0,50% Tergitol[®] 15-S-5 (ein Markenname der Union Carbide Chemicals and Plastics Company); 10,19% Pentandiol; 9,56% 2-Pyrrolidon; 4,25% Tetraethylen-Glykol und als Rest Wasser. HR4C enthält keinen Metall-Chelatbildner, wie z. B. EDTA. Eine vorherige anormale Kogation in einem bestimmten Posten von HR4C wurde auf zu viel Chrom in dem Farbstoffkonzentrat zurückgeführt. Der Netto-Chromgehalt in der Tinte betrug 2 bis 3 ppm. Ein bei der Farbstoffsynthese verwendeter Katalysator war die Quelle des Chroms.

[0084] Aufgrund der Empfindlichkeit einer Kogation gegenüber Metallen müssen die Konzentrationen freier Metalle in den Tinten eingeschränkt sein. Enge Spezifizierungen bezüglich der Tintenreinheit zur Einschränkung der Konzentration von Metallen jedoch würden zu den Herstellungskosten beitragen, da es schwierig ist, gegen eine unbeabsichtigte Verunreinigung von der Stiftfüllausrüstung (wie z. B. von korrodierenden Metall-

stücken) und vor einer Korrosion innerhalb des Stifts zu schützen.

[0085] 0,10% EDTA wird zu dem „schlechten“ Posten an HR4C zugegeben, mit der Absicht, die Metalltoleranz der Tinten zu erhöhen. Anstelle einer bewussten Zugabe (oder „Spiking“) einer Verunreinigung in die Tinte stellt die Chromverunreinigung in dem „schlechten“ Posten eine echte Tintenherstellungsvariation dar. Die Ergebnisse des Experiments zeigen, dass die EDTA eine Steuerung der Kogation bei dem „schlechten“ Cyan-Posten dramatisch unterstützt. Ohne EDTA verschlechterten sich die Tropfengeschwindigkeiten schnell mit einer kleinen Anzahl von Abfeuerungen. Mit EDTA waren die Tropfengeschwindigkeiten relativ konstant und wurden nicht durch Kogation reduziert. Koga wird bei Widerständen, die bis zu 200 Millionen Tropfen mit vier unterschiedlichen Stiftarten abgefeuert haben, praktisch beseitigt (siehe [Fig. 9](#)). Im Gegensatz dazu weisen die Vergleichsprobenstifte ohne EDTA einen starken Koga-Aufbau auf (siehe [Fig. 10](#)).

[0086] [Fig. 11](#) ist eine Photographie eines Widerstands, der 200 Millionen Tropfen HR4C ohne EDTA abgefeuert hat. [Fig. 12](#) ist eine Photographie eines Widerstands, der 200 Millionen Tropfen HR4C mit 0,10% EDTA abgefeuert hat.

Beispiel 11

[0087] Spiking-Experimente sind nützlich, um die Empfindlichkeit der verschiedenen Metalle zu bestimmen, die als Verunreinigungen in der Formulierung hinzugefügt, von der Tintenherstellung hinübergetragen oder als Korrosionsprodukte in den Stiftarten und Tintenzuführungen erzeugt werden könnten. Ein Verlust des Tropfengewichts über die Lebensdauer des Stifts reduziert die Genauigkeit einer Tropfenplatzierung auf dem Papier und verschlechtert so eine Druckqualität. Deshalb kann die Konsistenz der Tropfengeschwindigkeit als ein Maß einer potentiellen Druckqualität verwendet werden. Um Metallempfindlichkeiten zu quantifizieren, wurde eine lineare Regression auf die Durchschnittstropfengeschwindigkeitsdaten für Widerstände angewendet, die 50, 100 und 200 MDPN gespikte Metall-HR4M-Tinte abgefeuert wurden. HR4M ist eine Tinte, die zusätzlich zu Magenta-Farbstoffen folgendes enthält (in einem typischen nicht-einschränkenden Ausführungsbeispiel): 5,00% Bernsteinsäure; 2,50% Mackam OCT50®; 0,50% Phosphatester-Oberflächenaktivmittel N-3 Acid; 0,50% Tergitol 15-S-5®; 9,6% Pentandiol; 7,00% 2-Pyrrolidon; 2,50% Tetraethylen-Glykol und als Rest Wasser. HR4M enthält keinen Metall-Chelatbildner, wie z. B. EDTA. Eine Geschwindigkeitsreduzierung von 1 m/s wird bei den folgenden Metallkonzentrationen vorhergesagt: 0,2 ppm Cr, 1,3 ppm Al und 2,5 ppm Fe. Deshalb ist die Metalltoleranz niedrig und die Zugabe eines Chelatbildners zu den Tinten ist wichtig. Bei diesen Experimenten zeigt sich außerdem, dass Na₂EDTA bei 0,10% sowohl das Aluminium als auch das Eisen kontrolliert. HR4M enthält das Phosphatester-Oberflächenaktivmittel N-3 Acid, jedoch keinen Chelatbildner für Metallionen.

[0088] HR4M wurde mit den Nitratsalzen von Aluminium, Chrom und Eisen (III) gespickt. Für eine Tinte wurde eine nominelle Menge von 0,10% Dinatrium-EDTA zu der Tinte zugegeben, um die Aluminium- und Eisenionen zu chelatisieren. Die Stiftleistung wurde durch eine Tropfengeschwindigkeitsmessung nach einem Abfeuern unterschiedlicher Sätze von Widerständen mit zunehmender Anzahl von Tropfen quantifiziert. Stifte wurden mit einer 30%igen Überenergie laufen gelassen.

[0089] Um die Zusammenfassung der Daten zu unterstützen, wurden Durchschnittsgeschwindigkeiten für die Geschwindigkeitsdaten bei 50, 100 und 200 Millionen Tropfen pro Düse (MPDN) berechnet (siehe [Fig. 13](#)). Ein Maß der „Dosisantwort“ wurde durch eine lineare Regression berechnet, wobei der y-Abschnitt fest auf dem Durchschnitt der Geschwindigkeiten der Steuerstifte war. Wenn ein Rückgang der Tropfengeschwindigkeit von 1 m/s vorliegt, können in der Größenordnung von 0,2 ppm Cr, 1,3 ppm Al und 2,5 ppm Fe toleriert werden.

[0090] Chrom hat klar die stärkere Wirkung und bewirkt einen wesentlichen Anstieg der Tropfengeschwindigkeitsveränderlichkeit. Ebenso in dem Graphen gezeigt sind die Geschwindigkeitsdaten für Stifte mit 0,10% EDTA mit 3,3 ppm Al und 4 ppm Fe. Die EDTA verbessert die Tropfengeschwindigkeit deutlich. Ein Stift weist eine geringere Tropfengeschwindigkeit auf, die mehr Stiftvariationen als einem Metalleffekt zugeschrieben werden könnte. Es zeigt sich, dass bei Tinten, die EDTA oder andere Metall-Chelatbildner aufweisen, die Metalltoleranz vor einem Kogationseffekt verglichen mit Tinten ohne Metall-Chelatbildner viel größer ist.

Beispiel 12

[0091] HR5Y unterscheidet sich von HR4Y hauptsächlich durch die Zugabe von 0,10% EDTA. HR4Y ist eine Tinte, die zusätzlich zu Gelb-Farbstoffen folgendes enthält (in einem typischen nicht-einschränkenden Ausführungsbeispiel): 3,03% Bernsteinsäure; 2,50% Mackam® OCT50; 0,50% Phosphatester-Oberflächenaktivmittel N-3 Acid; 0,73% Tergitol® 15-S-5; 5,92% Pentandiol; 9,56% 2-Pyrrolidon; 3,25% Tetraethylen-Glykol und als

Rest Wasser. HR4Y enthält keinen Metall-Chelatbildner, wie z. B. EDTA. Düsenverstopfungen in Stiften mit HR4Y-Tinte sind verursacht durch eine „harzartige Ausfällung“, die ein Eisenphosphat-Ester-Oberflächenaktivmittel-Salz umfasst. Experimentelle Ergebnisse zeigen, dass EDTA den Effekt einer Eisenausfällung bei relativ hohen Spiking-Pegeln wesentlich reduziert, wenn für den Metallauszug ausreichend Zeit erlaubt ist. Unter der Annahme, dass die „harzartige Ausfällung“ zur Bildung in dem Stift eine bestimmte Zeit benötigt, kann eine EDTA-Chelatbildung der freien Metalle mit der Ausfällungsreaktion der freien Metalle mit dem oberflächenaktiven Phosphatester konkurrieren.

Tabelle 2

Proben	Tinte	Fe/ppm
4062-6-2	HR4Y	10
4062-6-3	HR4Y	30
4062-6-4	HR5Y	10
4062-6-5	HR5Y	30

[0092] Proben wurden anfänglich durch die Zugabe von etwa 1% $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -Salzlösung zu den Tintenproben in Glastestrohren hergestellt. Bei allen Proben bildete sich eine Ausfällung unmittelbar auf ein Tropfen der Lösung auf die Tinte hin und bestand auch nach dem Mischen. Nach vier Stunden wurde die 4062-6-4-Probe viel klarer; die Hintergrundtrübheit verschwand, wobei nur die größeren Teilchen blieben.

[0093] Die 4062-6-5 war zu dieser Zeit noch immer trüb, jedoch weniger als die 4062-3-Probe.

[0094] Nach zehn Tagen waren die Proben 4062-6-4 und 4062-6-5 mehr oder weniger klar. Ausgewählte Proben wurden durch ein Spritzenfilter mit einer Porengröße von $0,2\text{ }\mu\text{m}$, das an einer 10 ml-Spritze befestigt war, gefiltert. Beim Filtern der 4062-6-2-Probe konnten nur etwa 2 ml durch das Filter gepresst werden, bevor das Filter blockiert war. Wasser durch das gleiche Filter hatte einen wesentlichen Widerstand, da die Filterporen irreversibel durch die harzartigen Teilchen blockiert waren. Sowohl die 4062-6-4- als auch die -5-Probe konnten mit bestimmtem Widerstand durch das Filter gepresst werden und die stärker gespikete Probe mit mehr Widerstand. Wasser gelangte mit weniger Widerstand durch die gleichen Filter, was zeigt, dass die Poren nicht durch eine harzartige Ausfällung blockiert waren. Die Filtrationsergebnisse zeigen den negativen Effekt einer Ausfällung freier Metallionen mit dem oberflächenaktiven Phosphatester und eine Chelatbildung der freien Metallionen mit EDTA kann die Ausfällung beseitigen.

Beispiel 13

[0095] Das oberflächenaktive Phosphatester in HR4Y- und HR5Y-Tinten (insbesondere ist das Ester ein Phosphatester-Oberflächenaktivmittel N-3 Acid) bildet harzartige Ausfällungen, wenn es mit freien Metallionen, insbesondere Aluminium, Eisen oder einer bestimmten Kombination, kombiniert wird. Der EDTA-Metall-Chelator in der HR5Y (HR4Y enthält keine EDTA) bindet die Metallionen und verhindert die Bildung der harzartigen Ausfällung.

[0096] Eisen- und Aluminiumnitrat-Lösungen in Wasser wurden hergestellt (1,0 bzw. 1,4%) und zu gewichteten Mengen der beiden Tinten in Testrohren mit Schraubdeckeln zugegeben. Die relativen Mengen sind unten gezeigt, wobei die „A“-Proben HR4Y sind und die „B“-Proben HR5Y sind. Molverhältnisse von Metallen zu EDTA und Phosphatester-Oberflächenaktivmittel sind ebenso angegeben. In keinem Fall überschreitet die Anzahl von Metallmolen die Mole an EDTA. Spiking mit Kalzium erzeugt keine Ausfällung, es sei denn, hohe Konzentrationen ($> 100\text{ ppm}$) werden verwendet, und die Ausfällung in diesem Fall ist hauptsächlich ein Kalziumsalz des Farbstoffs und nicht mit dem oberflächenaktiven Phosphatester. Die 9A- und -B-Probe wurden nicht gespikt, um Vergleichsproben für visuelle Beobachtungen bereitzustellen.

Tabelle 3

4033-174- XX	Fe ppm- Äquiv.	Verhältnis FE zu EDTA	Fe zu Phosphatester- Oberflächenaktivmittel
3A	18		0,03
3B	18	0,09	0,03
4A	35		0,06
4B	36	0,19	0,06
5A	72		0,12
5B	75	0,39	0,13
	Al ppm- Äquiv.	Verhältnis Al zu EDTA	Al zu Phosphatester- Oberflächenaktivmittel
6A	8		0,03
6B	11	0,12	0,03
7A	19		0,06
7B	20	0,21	0,06
8A	40		0,13
8B	36	0,39	0,12
9A			
9B			

[0097] Metalllösungen wurden zu der Tinte in den Testrohren mit Pipetten zugegeben. Aufgrund der hohen Konzentrationen oben vor dem Mischen bildete sich bei allen Proben eine Ausfällung. Proben wurden über Nacht bei 60°C gealtert, um eine Gleichgewichtsbildung der Proben zu unterstützen, um einen Austausch der Metallionen von der Ausfällung zu einem EDTA-Komplex zuzulassen. Nach dem Altern besaß die gesamte HR4Y (die „A“-Proben) variierende Mengen einer Trübung oder Ausfällung im Verhältnis zu der Menge zugegebenen Metalls. Alle HR5Y-Proben, die in der Formulierung 0,10% EDTA enthielten, waren von der 9B-Vergleichsprobe ohne zugegebene Metalle nicht zu unterscheiden. Deshalb ist HR5Y sehr viel robuster gegenüber Fe- und Al-Metallverunreinigungen.

Beispiel 14

[0098] Unter bestimmten Bedingungen bildet das oberflächenaktive Phosphatester eine Ausfällung, die die Tintenstrahlstiftdüse blockiert, trotz des Vorliegens des EDTA-Metall-Chelators in der Tinte. Ausfällungen, die Düsenverstopfungen bewirkten, wurden durch eine Fourier-Transformations-Infrarot-(FTIR-)Mikroskopie charakterisiert, um ein „Fingerabdruck“-Spektrum zu erhalten, das Charakteristika des Phosphatester-Oberflächenaktivmittels N-3 Acid, des oberflächenaktiven Phosphatesters in HR5Y-Tinte zeigte. Die Ausfällung hatte die Erscheinung eines zähen Öls, außerdem stellte sich heraus, dass es Phosphat und Zinn enthielt. Es zeigte sich, dass die Ausfällung eine Wechselwirkung zwischen dem oberflächenaktiven Phosphatester und Diocetylzinn-Dilaurat war, das in dem Haftmittel eines Düsenbandes als Polymerisationskatalysator formuliert wurde.

[0099] Ein Spiking von HR5Y mit Dibutylzinn-Dilaurat brachte wesentliche Merkmale des IR-Spektrums der zähen ölartigen Ausfällung hervor. Um die Reaktion zu fördern, wurde die gespikete Probe (0,16% Dibutylzinn-Dilaurat) zwei Tage lang in einem Testrohr mit einem mit einem Gewinde versehenen Deckel auf 90°C erwärmt. Zu Beginn schwamm das Dibutylzinn-Dilaurat oben auf der Tinte mit einem ölartigen Aussehen.

[0100] Nach dem Erwärmen zeigte sich eine ölartige Substanz unten in dem Testrohr. Tinte wurde aus dem Testrohr herausgegossen, wobei das „Öl“ unten in dem Rohr haftete. Die Probe wurde mehrere Male mit Wasser gespült und zur IR-Analyse auf einen Siliziumwafer übertragen.

[0101] Wie in den Spektren in [Fig. 14](#) gezeigt ist, zeigte in der Heteroatom-Streckungsregion (unter etwa 2000 cm^{-1}) das Spektrum des unteren „Öls“ eine annehmbare Übereinstimmung mit einer zähen ölartigen Ausfällung, die in dem Stift zu finden war und durch die Reaktion des oberflächenaktiven Phosphatesters mit dem Dioctylzinn-Dilaurat-Katalysator erzeugt wurde, das aus dem Düsenhaftmittel sickerte. Zusätzliche Spitzen bei etwa 1710 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} , die in der zähen ölartigen Ausfällung nicht zu sehen sind, zeigen eine gute Übereinstimmung in Form und Position zu Spitzen in der Dibutylzinn-Dilaurat-Verunreinigung aus unreaktiertem Spiking-Material.

[0102] Obwohl dies in den in [Fig. 14](#) gezeigten Spektren nicht gut ersichtlich ist, sind die CH_2 -Streckfestigkeiten in dem Spektrum der viskosen ölartigen Ausfällung, die durch eine Wechselwirkung des Bands mit der Tinte erzeugt wird, relativ stärker als die Spektren der spike-erzeugten Probe. Die längeren Kohlenwasserstoff-Substitutionen sind konsistent zu den Differenzen der Kohlenwasserstoff-Streckfestigkeiten von Dioctylzinn-Dilaurat relativ zu denjenigen von Dibutylzinn-Dilaurat.

Beispiel 15

[0103] Die viskose ölartige Ausfällung wird bewirkt durch eine Ausfällungsreaktion zwischen einem Dioctylzinn-Dilaurat-Katalysator in dem Band und dem oberflächenaktiven Phosphatester, das in die Tinte zugegeben wird, um einen Kogationsschutz bereitzustellen. Ein Chelatbildner für das Organozinn kann diese Ausfällung und eine Düsenblockierung verhindern. Chelatbildner für Organozinn wurden in Testrohrexperimenten mit HR5Y-Tinte, gespickt mit Dibutylzinn-Dilaurat getestet. Ein Chelatbildner muss eine stärkere Bindung zu dem Organozinn und dem oberflächenaktiven Phosphatester herstellen, um die Bildung der viskosen ölartigen Ausfällung zu verhindern. Es hat sich herausgestellt, dass die 2,6-Pyridindicarbonsäure ein wirksamer Chelator für das Organozinn ist. Zusätzlich hatte EDTA, der Chelator, der in der HR5Y-Tinte bereits formuliert ist, keine vorteilhafte Wirkung gegen das Organozinn.

[0104] Die Reaktion, die eine viskose ölartige Ausfällung in HR5Y erzeugt, tritt unter beschleunigten Lagerlebensdauerbedingungen bei Temperaturen von nur 40°C auf. Ein Teil der viskosen ölartigen Ausfällung kann während eines anfänglichen Wartens des Stifts beim Hochfahren aus dem Stift herausgeblasen werden. Einige Düsen bleiben jedoch blockiert. Ein Austauschband ohne den Organozinn-Katalysator in dem Haftmittel könnte unter Umständen nicht die gleiche Bilanz von Materialeigenschaften aufweisen wie das gegenwärtige Düsenband. Der oberflächenaktive Phosphatester-Zusatzstoff wird benötigt, um eine Kogation zu verhindern und eine Widerstandslebensdauer zu verlängern.

[0105] Eine Lösung zum Korrigieren einer viskosen ölartigen Ausfällung ohne Entfernung des Phosphatester-Oberflächenaktivmittels oder Veränderung des Bands ist die Zugabe eines Chelatbildners, der eine stärkere Bindung zu dem Organozinn herstellt als das Phosphatester-Oberflächenaktivmittel. EDTA ist bereits zu den HR5-Tinten zugegeben. Da das Zinn in einer Organoform vorliegt, und nicht als Zinnsalz, ist die EDTA kein wirksamer Chelatbildner, wahrscheinlich da die Alkyl-Gruppen sterisch die vielzahnige Bindung der EDTA stören. Ein zusätzlicher Chelator insbesondere für das Organozinn müsste zu der Tinte zugegeben werden. Kandidaten umfassen starre Ringstrukturen, bei denen eine Bindung an das Organozinn einen geringeren Entropie-Nachteil aufweist und in das Zinn zwischen den kovalent gebundenen Alkyl-Ketten sperren kann.

[0106] Zum Testen einer Chelatbildung wurde Dibutylzinn-Dilaurat anstelle des Dioctylzinn-Dilaurats verwendet, von dem berichtet wurde, dass es in dem Band formuliert war. Die Dibutylzinn-Form ist ein angemessener Ersatz für Spiking-Experimente und man sagt ihr eine sehr ähnliche Reaktionschemie voraus.

[0107] Eine etwa 0,2%ige Mischung von Dibutylzinn-Dilaurat in HR5Y-Tinte wurde hergestellt. Die gespickte Tinte wird kräftig mit einem Magnetrührer gemischt. Gewichtete Mengen potentieller Chelatoren (oder Dispersionshilfen) werden zu abgedeckelten Testrohren zugegeben. Die Tinte wird dann in die Testrohre getrennt und über Nacht in einem 90°C -Ofen platziert. Am folgenden Tag werden Proben durch ein Beobachten der Rohre vor einer Lichtquelle ausgewertet.

[0108] Die Zugabe von Dinatrium-EDTA stark über stoichiometrische Konzentrationen hatte keine Wirkung auf die Bildung einer viskosen ölartigen Ausfällung, was bestätigt, dass EDTA für Organozinn kein geeigneter Chelator ist. Die 2,6-Pyridindicarbonsäure (auch bekannt als Dypicolinsäure) funktionierte für eine Organozinn-Chelatbildung gut, der 2,6-Pyridindicarboxylat-Dibutylzinn-Komplex jedoch weist eine eingeschränkte Löslichkeit bei Raumtemperatur auf. Als das Testrohr, das diesen Chelator enthält, aus dem Ofen entfernt wurde, war die Tinte vollständig klar, ohne eine Spur der viskosen ölartigen Ausfällung. Etwa eine Stunde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur jedoch wurde die Tinte trüb und eine feine weiße Ausfällung setzte sich

unten in dem Rohr ab. In einer Serie von Testrohren mit unterschiedlichen Mengen zugegebenen Chelators, jedoch der gleichen Menge an Organozinn war die Menge der Ausfällung etwa konstant, was nahe legt, dass die Ausfällung der Organozinn-2,6-Pyridindicarboxylat-Komplex ist und nicht der ungelöste Chelator. Das Filtrat der Tinte wurde durch IR-Spektroskopie charakterisiert und mit dem Anfangs-Chelatormaterial verglichen (siehe [Fig. 15](#) und [Fig. 16](#)). Das IR-Spektrum des Filtrats sieht aus wie ein Salz der 2,6-Pyridindicarbonsäure. Ebenso betrachtet wurde eine Ausfällung des Laurinsäure-Nebenprodukts, dies stimmt jedoch nicht mit dem IR-Spektrum der Ausfällung überein.

[0109] Eine Ausfällung des Komplexes mit dem Organozinn könnte ein Problem sein oder auch nicht. Zugaben an Dibutylzinn-Dilaurat von nur 0,2% sind selbst bei 90°C noch gut oberhalb der Löslichkeit. Für das Dioctylzinn-Dilaurat in dem Band ist eine noch niedrigere Löslichkeit zu erwarten. Es ist möglich, dass die Zugabe von weniger als 40 ppm oder weniger eines Chelatbildners ausreichend ist, um das Problem der viskosen ölartigen Ausfällung zu korrigieren.

[0110] Es ist interessant, dass Chelatoren mit verwandten Strukturen nicht wirksam waren (siehe [Fig. 17](#)). Aminodiessigsäure beseitigte die viskose ölartige Ausfällung nicht. Vielleicht in dem Fall von 2,6-Pyridindicarbonsäure reduziert die Tatsache, dass die Carboxylatgruppen an einem starren aromatischen Ring angebracht sind, einen Teil des Entropy-Nachteils einer Chelatbildung des Organozinns. Picolinsäure mit nur einer Carboxylatgruppe funktionierte ebenso nicht, was nahe legt, dass die Vielverzahnung bei der stärkeren Chelatbildungsfähigkeit der 2,6-Pyridindicarbonsäure wichtig ist.

[0111] Der Chelator mit den Säure- und Amingruppen auf einer Seite des aromatischen Rings ist potentiell sehr oberflächenaktiv auf der Tantaloberfläche und man glaubt, dass der Chelator starke Wirkungen auf eine Widerstandsgesundheit aufweisen kann, indem das Tantal weggeätzt wird. Als eine Schnellprüfung besitzen HR5Y-Tinten mit unterschiedlichen Mengen an 2,6-Pyridindicarbonsäure keine Wirkung auf die Tropfengeschwindigkeit, selbst bis zu der 1070 ppm-Konzentration; das Tropfengeschwindigkeitsverhalten ist für den Großteil gleich wie bei der Vergleichsprobe. Selbst nachdem Stifte 200 Millionen Tropfen pro Düse mit einer Tinte abgefeuert hatten, die bis zu 1070 ppm des Chelators enthält, gab es keinen Beweis, dass die Tantalwiderstandsbeschichtung durch hohe Konzentrationen des Chelators erodiert wurde.

[0112] Das Reagens, 1,2-Pyridylazo-2-Naphtol, ist ein „metallisierender“ Farbstoff, der sich nach einem Reagieren mit dem Organozinn von einem schwachen Gelb in ein Dunkelrot ändert. Der Farbstoff weist in der Tinte eine schlechte Löslichkeit auf und könnte aufgrund seiner Farbe kein geeigneter Chelator sein, außer er wird in sehr geringen Mengen verwendet. Ein weiterer metallisierender Farbstoff, Pyrocatecholl-Violett kann ebenso Organozinn bei Vorliegen des oberflächenaktiven Phosphatesters chelatisieren.

Beispiel 16

[0113] Die viskose ölartige Ausfällung wird bewirkt durch eine Ausfällungsreaktion zwischen Dioctylzinn-Dilaurat in dem Düsenband und dem oberflächenaktiven Phosphatester, das in die HR5Y-Tinte zugegeben wird. Ein Chelatbildner für das Organozinn, wie z. B. 2,6-Pyridindicarbonsäure, kann diese Ausfällung und Düsenblockierung verhindern.

[0114] Drei Posten Tinte wurden durch die Zugabe unterschiedlicher Mengen des Organozinn-Chelatbildners zu HR5Y-Tinte erzeugt. Der Posten 1 war die Vergleichsprobentinte ohne eine Zugabe des Organozinn-Chelatbildners. Der Posten 2 und der Posten 3 besaßen 20 bzw. 40 ppm des 2,6-Pyridindicarbonsäure-Organozinn-Chelators, der zu der Tinte zugegeben wurde. Stifte wurden mit den unterschiedlichen Tinten gefüllt und mit Düsenband, das Dioctylzinn-Dilaurat in dem Haftmittel enthielt, verbunden. Die Stifte wurden in luftundurchlässige Beutel gepackt und mit den Düsen nach oben zwei Wochen lang in 60°C-Öfen gelagert. Die Lagerung bei erhöhter Temperatur simuliert eine Langzeitalterung der Stifte durch ein Beschleunigen der Reaktionszeiten. Auf eine Entfernung aus dem Ofen hin wurde mit den Stiften gedruckt, um Stifte mit fehlenden Düsen zu erfassen. Die Stifte mit fehlenden Düsen wurden mit 190.000 Tropfen pro Düse gedruckt und ein zweites Mal auf fehlende Düsen, die während des Druckens nicht geräumt wurden, untersucht.

[0115] Der Vergleichsprobensatz von Stiften (insgesamt 34 Stifte), der mit Tinte des Postens 1 gefüllt war, hatte zwei Stifte mit ausgefallenen Düsen aufgrund einer Verunreinigung, die unter dem Lichtmikroskop das Erscheinungsbild der viskosen ölartigen Ausfällung hatte. Insgesamt fünf Düsen waren betroffen. Das FTIR-Spektrum der Ausfällung, das von einem der Stifte genommen wurde, stimmte mit dem Spektrum der viskosen ölartigen Ausfällung, die aus der Ausfällungsreaktion zwischen dem Dioctylzinn-Dilaurat in dem Band und dem oberflächenaktiven Phosphatester gebildet wurde, überein.

[0116] Der zweite Stiftsatz (insgesamt 35 Stifte), der mit Tinte des Postens 2 gefüllt war, die 20 ppm der 2,6-Pyridindicarbonsäure aufwies, besaß keine Stifte, die durch die viskose öartige Ausfällung betroffen waren. Nur eine Düse des Stifts war blockiert. Es wurde bestimmt, dass die beeinträchtigte Düse durch eine Luftblase blockiert war, die bei der normalen Wartung eines Stifts in einer normalen Druckervorrichtung weggeräumt werden könnte.

[0117] Der dritte Satz von Stiften (insgesamt 35 Stifte), der mit Tinte des Postens 3 gefüllt war, die 40 ppm der 2,6-Pyridindicarbonsäure aufwies, besaß keine Stifte, die durch die viskose öartige Ausfällung betroffen waren. Ein Stift hatte eine Düse mit einer Feststoffsubstanz, die die Düse verstopfte. Durch eine FTIR-Analyse bestätigte sich, dass diese Feststoffsubstanz die Ausfällung des Organozinn-Chelator-Komplexes des Diocetylzinn und des 2,6-Pyridindicarbonsäure-Organozinn-Chelators war.

[0118] Eine Zugabe des 2,6-Pyridindicarbonsäure-Organozinn-Chelators mit 40 und 30 ppm kann die Bildung der viskosen öartigen Ausfällung vollständig beseitigen. Eine Feststoffsubstanz, die Düsen blockieren kann, bildet sich durch die Ausfällung des Chelatbildungskomplexes. Die Ausfällung des Organozinn-Chelator-Komplexes kann durch die Verwendung eines Organozinn-Chelators, der einen besser löslichen Organozinn-Chelator-Komplex bildet, oder durch die Verwendung kleiner Konzentrationen des Organozinn-Chelators verhindert oder minimiert werden, um die Rate einer Reaktion des Organozinn-Chelators mit dem Organozinn zu reduzieren und Zeit zu ermöglichen, in der der Organozinn-Chelator-Komplex in die Gesamttinte weg von den Düsenkanälen diffundieren kann, bevor die Löslichkeitsgrenze erreicht ist.

Beispiel 17

[0119] Um die Wirkung von Phosphatester auf eine Widerstandslebensdauer in thermischen Tintenstrahlstiften zu testen, wurden 100 Stifte mit HR3Y-Tinte mit 3% Phosphatester-Oberflächenaktivmittel gefüllt und 100 Stifte wurden mit HR3Y-Tinte mit nur 0,5% Phosphatester-Oberflächenaktivmittel gefüllt. HR3Y ist eine Tinte, die zusätzlich zu Gelb-Farbstoffen folgendes enthält (in einem typischen nicht-einschränkenden Beispiel): 1,94% Bernsteinsäure; 6,00% Pentandiol; 10,22% 2-Pyrrolidon; 4,25% EHPD und als Rest Wasser. HR3Y enthält keinen Metall-Chelatbildner, wie z. B. EDTA. Alle Stifte wurden einem Widerstandslebensdauertest mit 200 Millionen Tropfen pro Düse unterzogen. Über 50% der Stifte mit 0,5% Phosphatester-Oberflächenaktivmittel hatten einen oder mehrere Widerstandsausfälle bei 200 MDPN. Keiner der 100 Stifte mit 3% Phosphatester-Oberflächenaktivmittel hatte bei 200 MDPN Widerstandsausfälle.

Beispiel 18

[0120] Acht 6,0-Picoliter-Tintenstrahlstifte und acht 2,7-Picoliter-Tintenstrahlstifte wurden mit RR2C-Tinte gefüllt und einem Widerstandslebensdauertest mit 30% OE unterzogen. RR2C ist eine Tinte, die zusätzlich zu Cyan-Farbstoffen folgendes enthält (in einem typischen nicht-einschränkenden Ausführungsbeispiel): 3,9% Butandiol; 3,2% Neopentyl-Glykol; 2,0% Multranol 4012; 1,6% Dantocol DHE; 0,55% Dowfax 8390; 0,5% Silwett L77; 0,5% Tergitol 15-S-7; 0,2% MOPS-Puffer; 0,2% Proxel GXL-Biozid und als Rest Wasser. Stifte wurden für einen Tropfengewichtsverlust von 10% unterhalb des ursprünglichen Tropfengewichtes aus dem Test entfernt oder dann, wenn dieselben 500 MDPN überschritten hatten. Drei der acht 2,7-Picoliter-Stifte fielen aufgrund eines Tropfengewichtsverlustes vor 500 MDPN aus, während keiner der acht 6,0-Picoliter-Stifte vor 500 MDPN ausfiel. Eine Autopsie der 6,0-Picoliter-Stifte nach einem Abfeuern von 500 MDPN zeigte jedoch klar die gleiche Kogationsbildung auf der Widerstandsoberfläche wie bei den 2,7 pL-Stiften. Sowohl die 2,7-Picoliter- als auch die 6,0-Picoliter-Stifte zeigen einen stetigen Rückgang des Tropfengewichts mit der Anzahl abgefeuerter Tropfen. Die 2,7-Picoliter-Stifte fielen jedoch früher in der Lebensdauer aus als die 6,0-Picoliter-Stifte, was zeigt, dass die 6,0-Picoliter-Stifte trotz der Kogation länger weiterfunktionieren als die 2,7-Picoliter-Stifte.

[0121] Während die vorangegangene Erfindung zu Klarheits- und Verständniszwecken detailliert beschrieben wurde, ist für einen Fachmann auf diesem Gebiet aus der Durchsicht dieser Beschreibung klar, dass verschiedene Veränderungen an Form und Detail vorgenommen werden können, ohne von dem wahren Schutzbereich der Erfindung abzuweichen.

Patentansprüche

1. Verwendung einer Tintenstrahlstintenzusammensetzung, mit folgenden Merkmalen:

- (i) zumindest einem Farbmittel; und
- (ii) einem wässrigen Trägermittel, wobei das Trägermittel zumindest eine Feuerfest- oder Edel-Metall-Reaktiv-Komponente aufweist, die Phosphatester aufweist, wobei die zumindest eine Feuerfest- oder Edel-Me-

tall-Reaktiv-Komponente in einer Menge vorliegt, die ausreichend ist, wenn die Zusammensetzung in einem Tintenstrahlstift verwendet wird, um eine dünne Schutzschicht auf einer äußeren Schicht einer Widerstandsoberfläche des Tintenstrahlstifts zu bilden, wobei die äußere Schicht ein feuerfestes oder ein edles Metall aufweist, wobei das feuerfeste oder das edle Metall aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Gold, Silber und Platin besteht, zum Reduzieren einer Kogation und zum Verlängern einer Tintenstrahlstiftlebensdauer.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, bei der die Phosphatester folgende Struktur aufweisen:



wobei R ein verzweigter Kohlenwasserstoff, ein unverzweigter Kohlenwasserstoff oder ein perfluoronylierter Kohlenwasserstoff mit zumindest acht Kohlenstoffatomen ist; E eine Ethoxy-Gruppe (-CH₂CH₂O-) ist; X eine Ganzzahl größer oder gleich 0 ist und Y eine Ganzzahl zwischen 1 und 3 ist.

3. Verwendung gemäß Anspruch 2, bei der die Phosphatester 0,1 bis 3 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung bilden.

4. Verwendung gemäß Anspruch 3, bei der die Phosphatester 0,2 bis 0,5 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung bilden.

5. Verwendung gemäß Anspruch 3, bei der die Phosphatester 0,5 bis 3 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung bilden.

6. Verwendung gemäß Anspruch 1, bei der das feuerfeste oder das edle Metall, das die äußere Schicht der Widerstandsoberfläche bedeckt, Tantal ist.

7. Verwendung gemäß Anspruch 1, bei der der Tintenstrahlstift einen minimalen Tropfenvolumenbereich von 1 bis 10 Pikolitern aufweist.

8. Verwendung gemäß Anspruch 7, bei der der Tintenstrahlstift einen minimalen Tropfenvolumenbereich von 3 bis 6 Pikolitern aufweist.

9. Verwendung gemäß Anspruch 1, bei der der Tintenstrahlstift ohne Austausch zumindest 50 Millionen mal abgefeuert werden kann.

10. Verwendung gemäß Anspruch 9, bei der der Tintenstrahlstift ohne Austausch zumindest 100 Millionen mal abgefeuert werden kann.

11. Verwendung gemäß Anspruch 9, bei der Tinte in dem Tintenstrahlstift austauschbar ist.

12. Verwendung gemäß Anspruch 1, bei der das zumindest eine Farbmittel aus einer Gruppe ausgewählt ist, die aus einem Farbstoff und einem Pigment besteht.

13. Verwendung gemäß Anspruch 1, bei der das wässrige Trägermittel ferner zumindest einen Chelatbildner aufweist.

14. Verwendung gemäß Anspruch 13, bei der der zumindest eine Chelatbildner aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einfachen Metallchelatoren und Organometall-Chelatoren besteht.

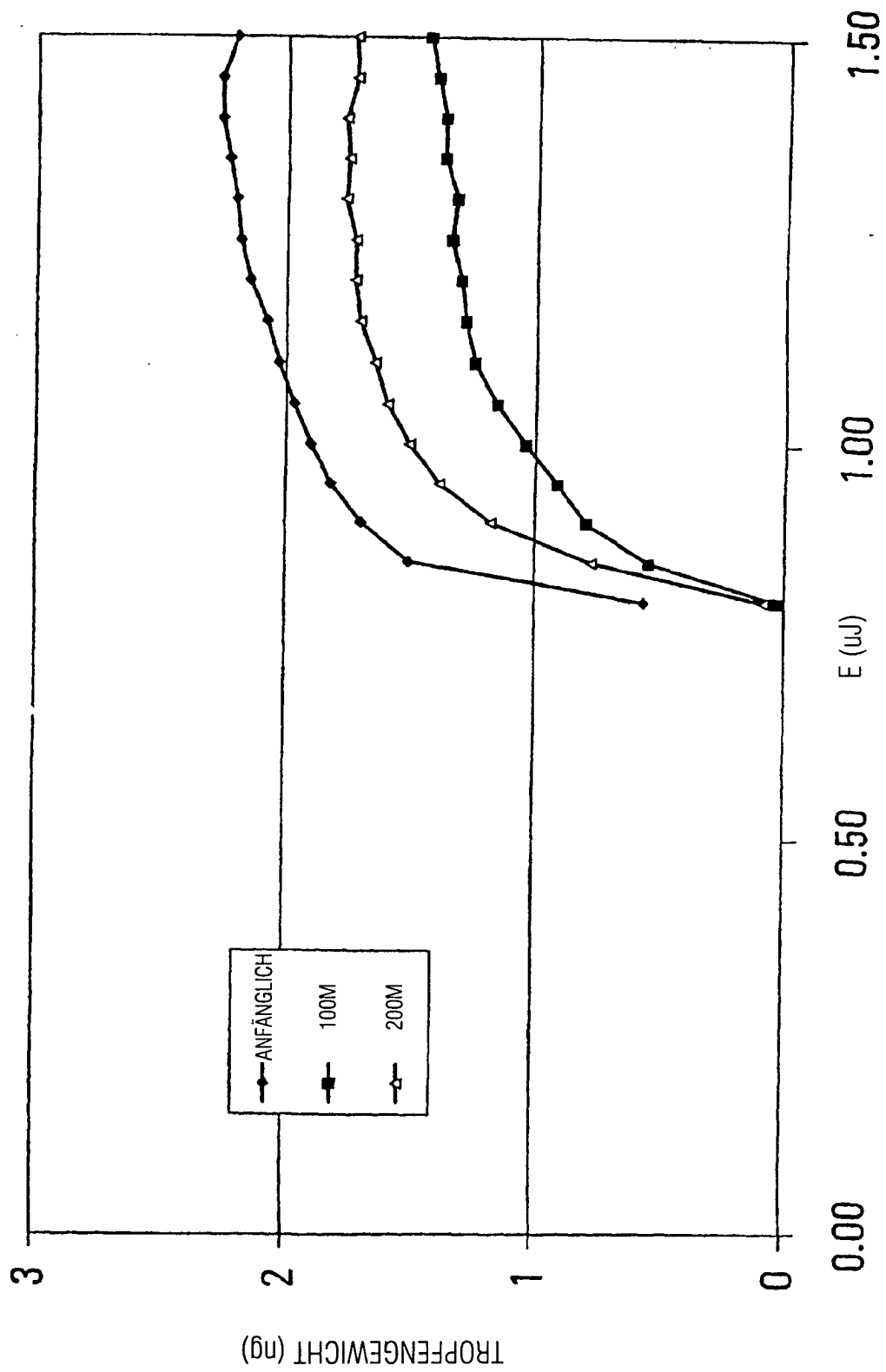
15. Verwendung gemäß Anspruch 14, bei der die einfachen Metallchelatoren aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentetraminpentaessigsäure (PTPA), Trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (CDTA), (Ethylendioxy-) Diethylen-Dinitrilotetraessigsäure (EGTA), Malonsäure und Salicylsäure besteht.

16. Verwendung gemäß Anspruch 14, bei der die Organometall-Chelatoren aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus 2,6-Pyridindicarbonsäure, 1,2-Pyridylazo-2-Naphthol und Pyrocatecholl-Violett besteht.

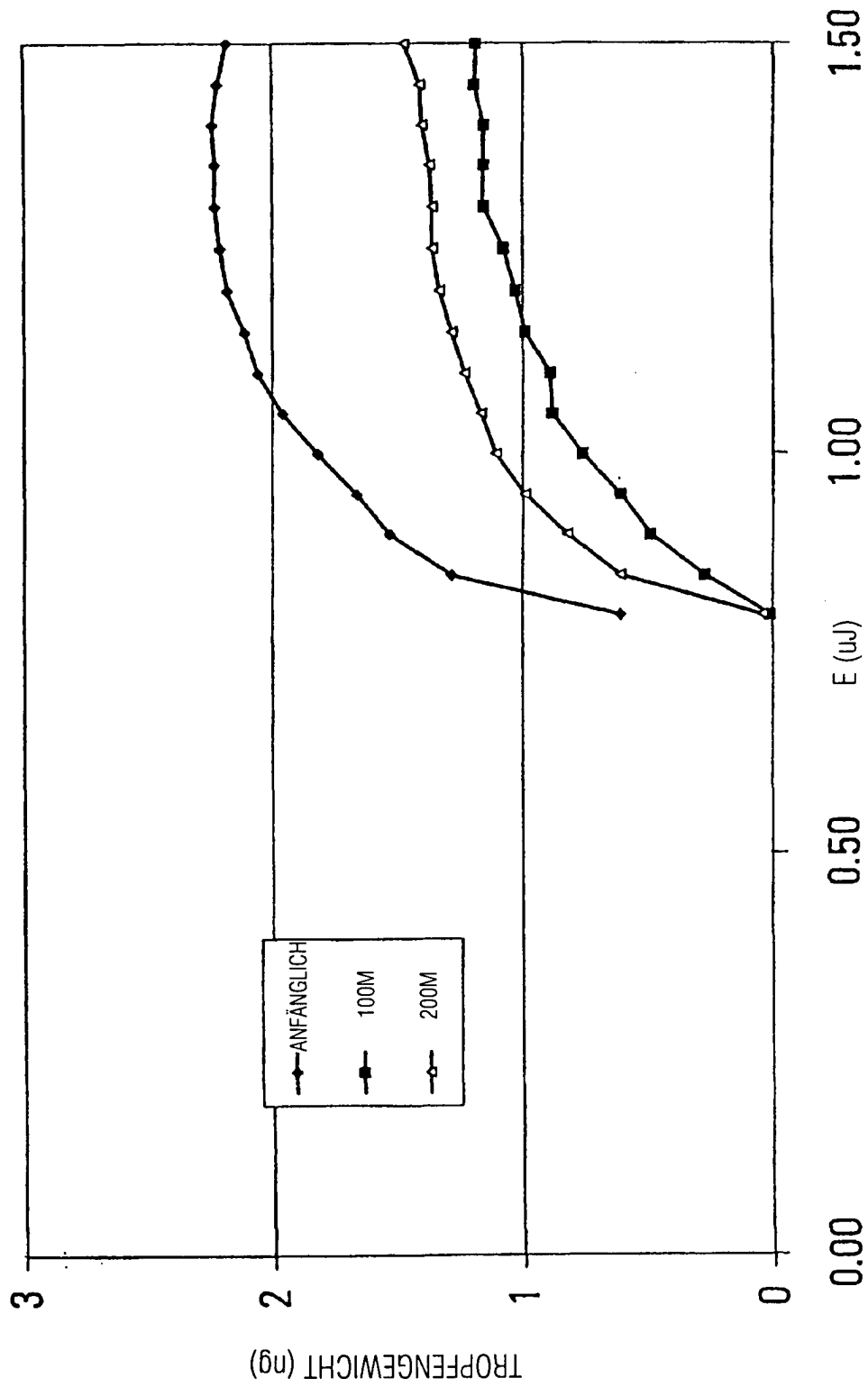
17. Verwendung gemäß Anspruch 14, bei der der zumindest eine Chelatbildner 0,1 bis 1 Gewichtsprozent

der Tintenzusammensetzung bildet.

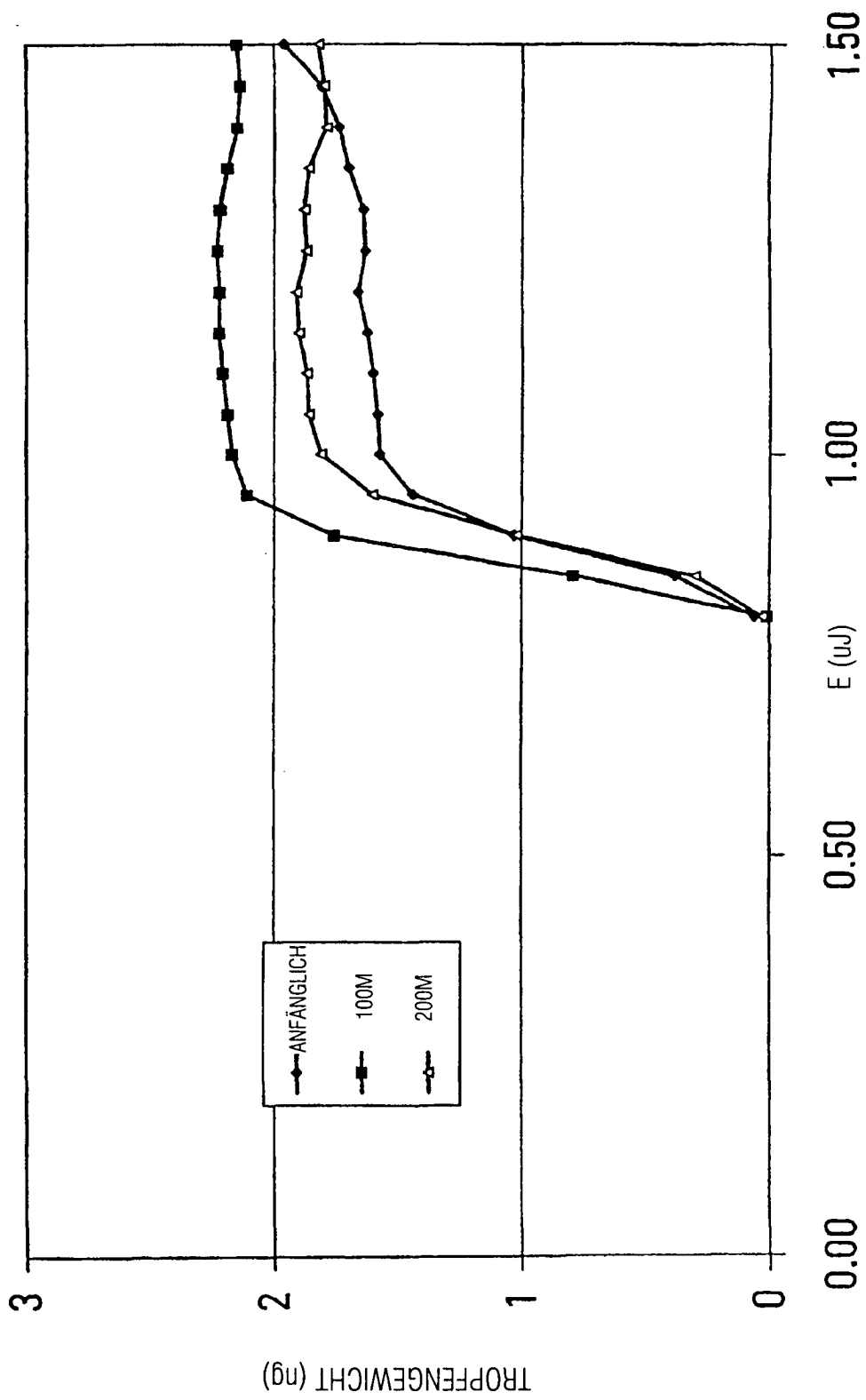
Es folgen 15 Blatt Zeichnungen



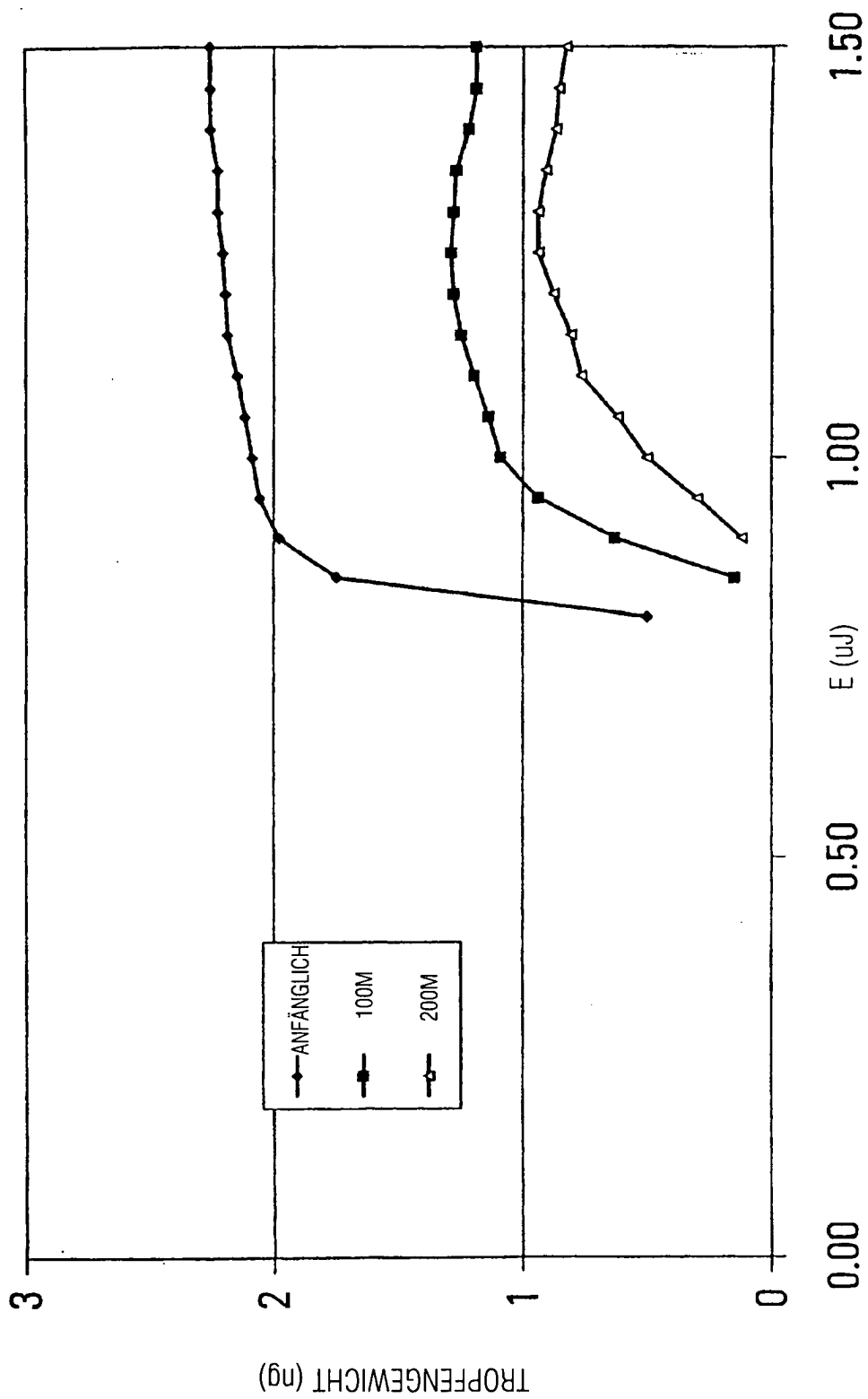
FIGUR 1



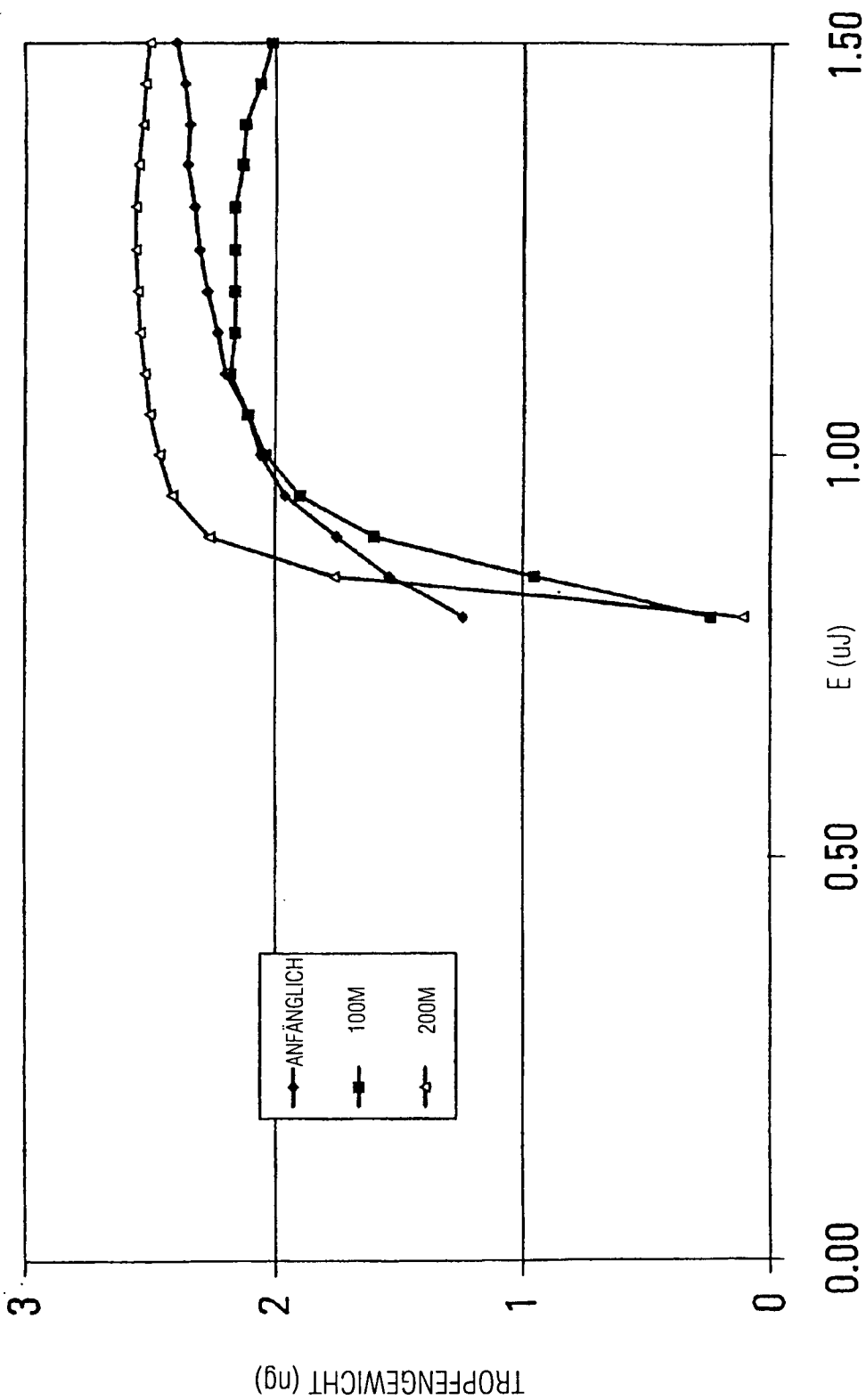
FIGUR 2



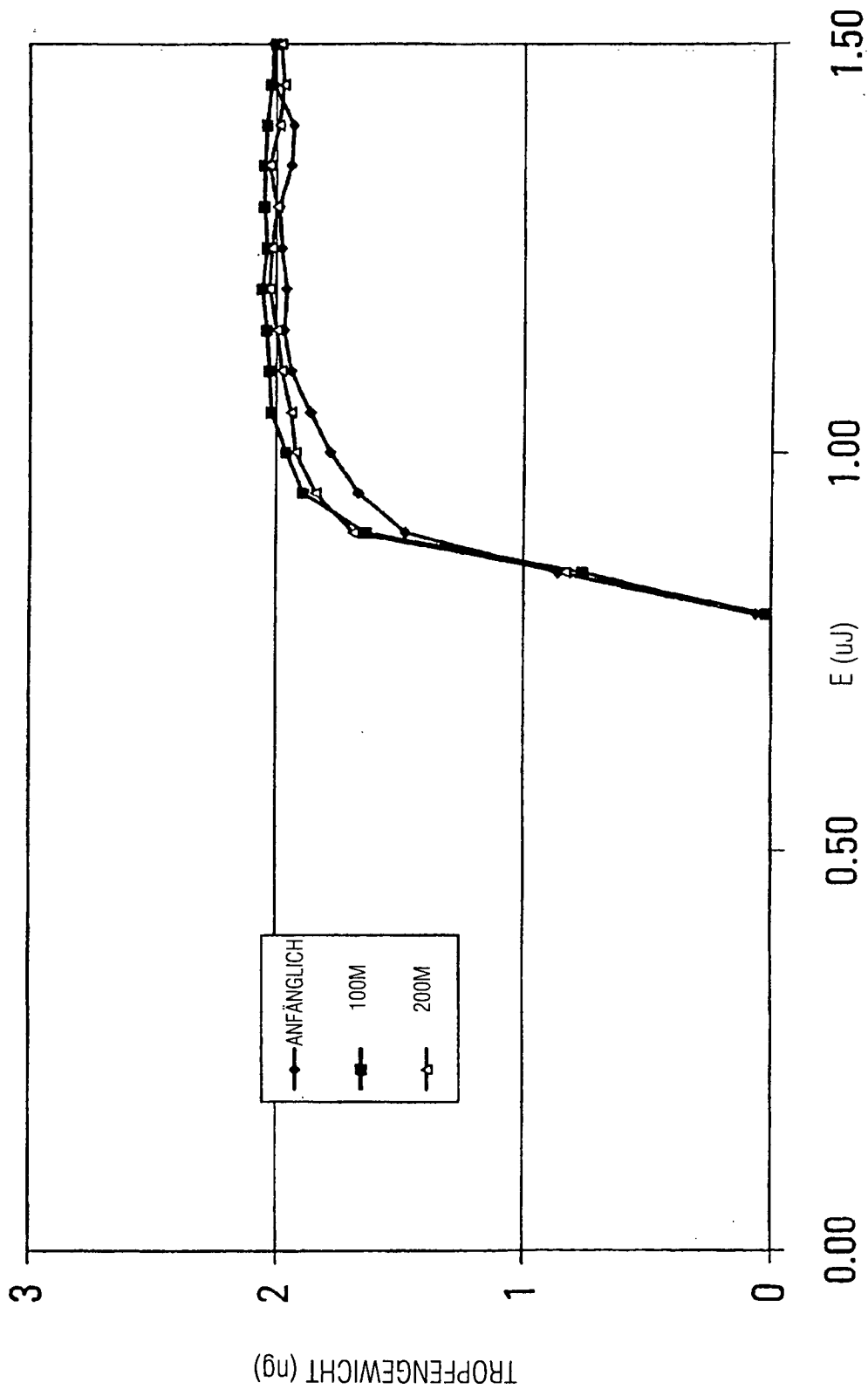
FIGUR 3



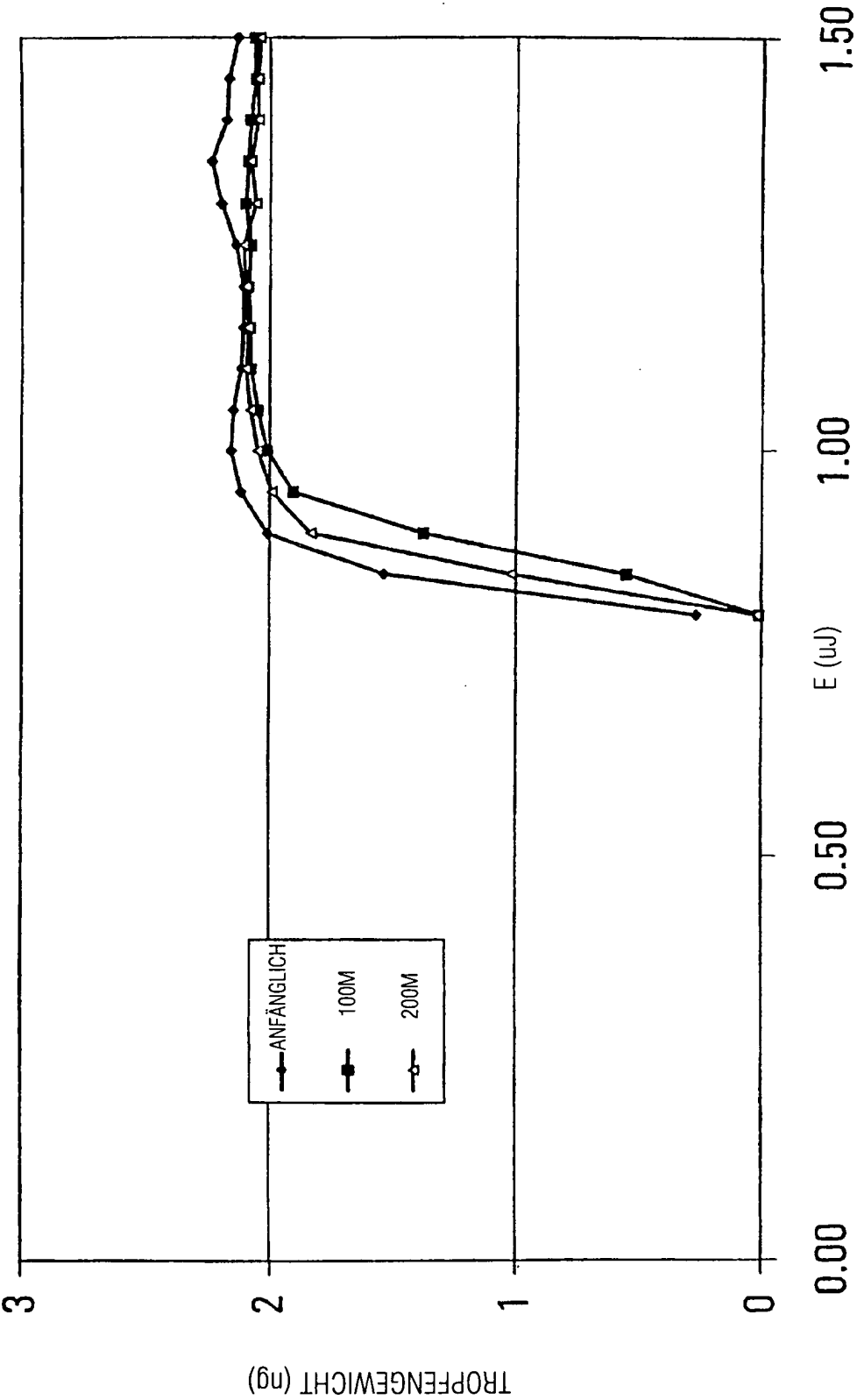
FIGUR 4



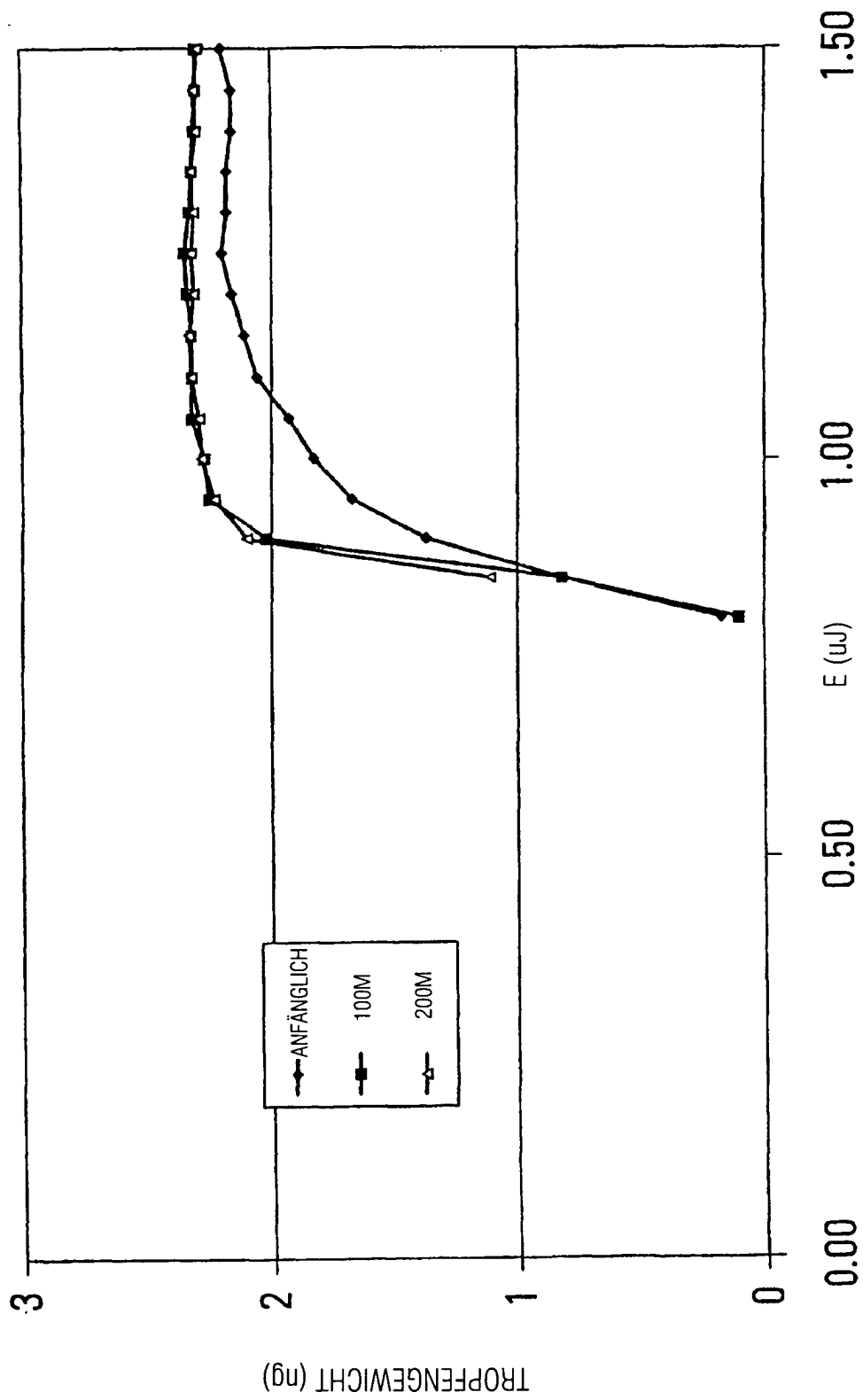
FIGUR 5



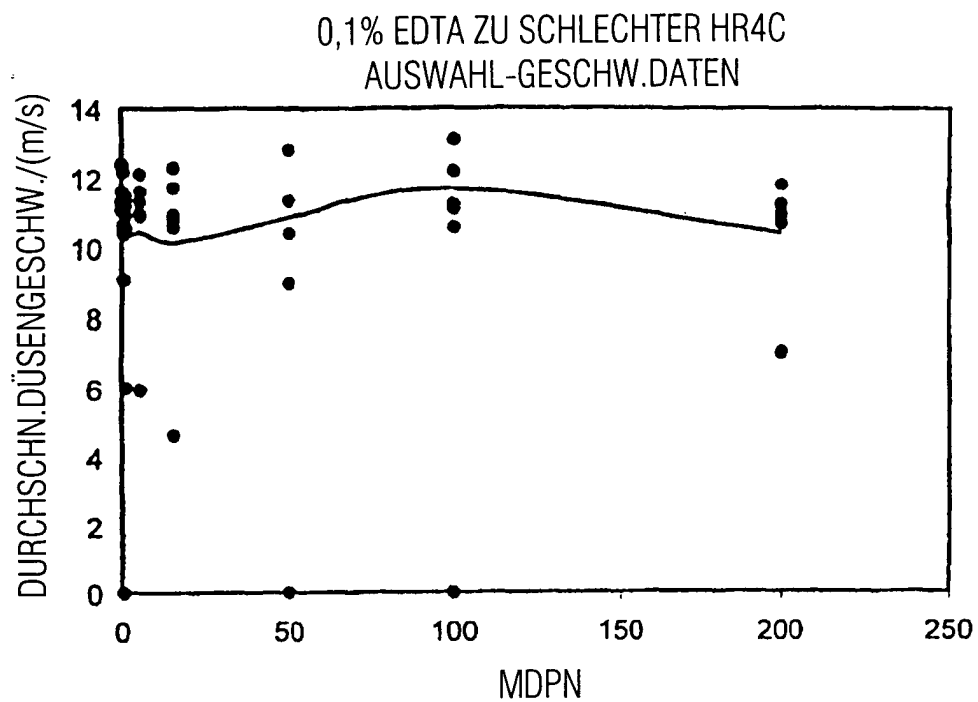
FIGUR 6



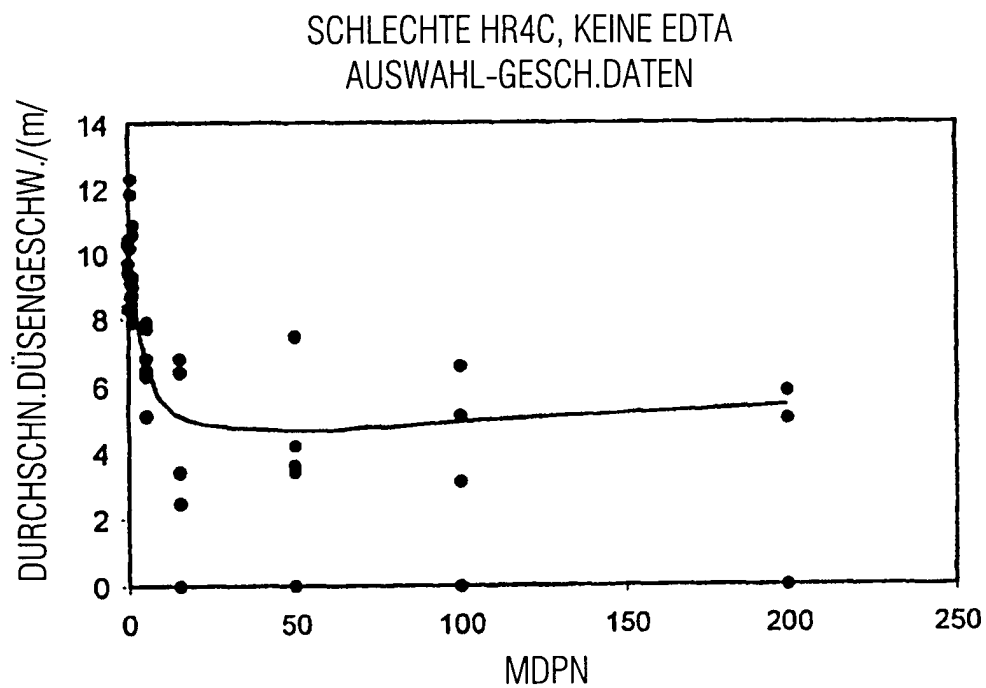
FIGUR 7



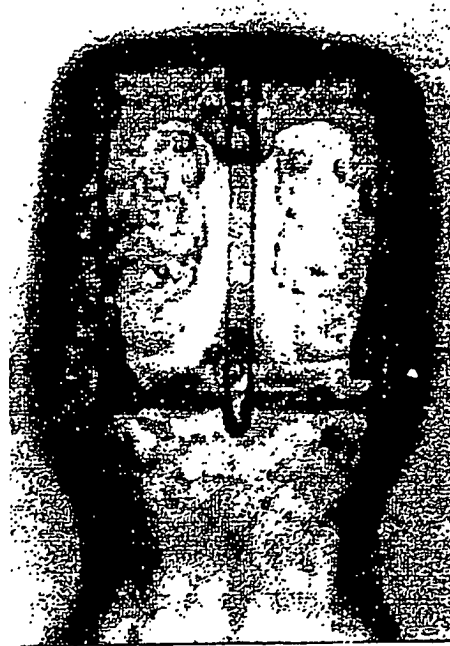
FIGUR 8



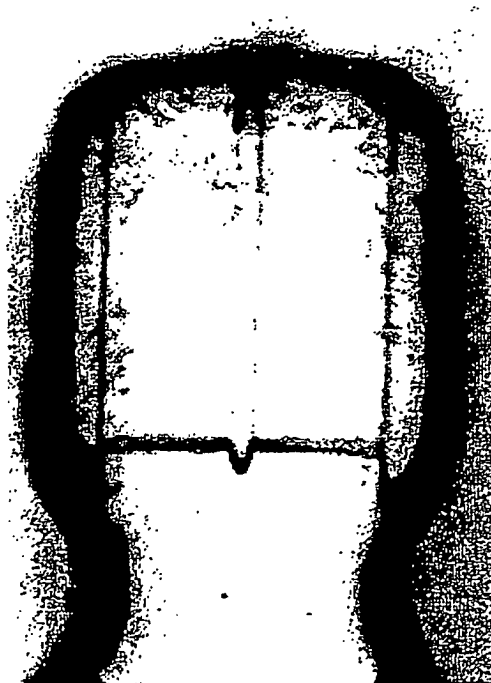
FIGUR 9



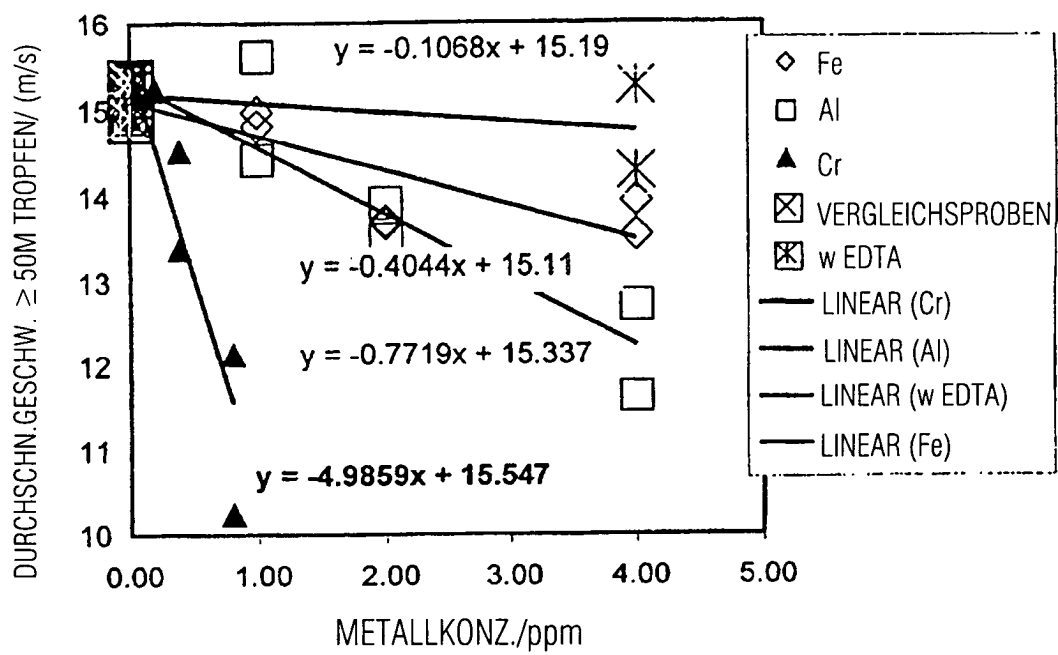
FIGUR 10



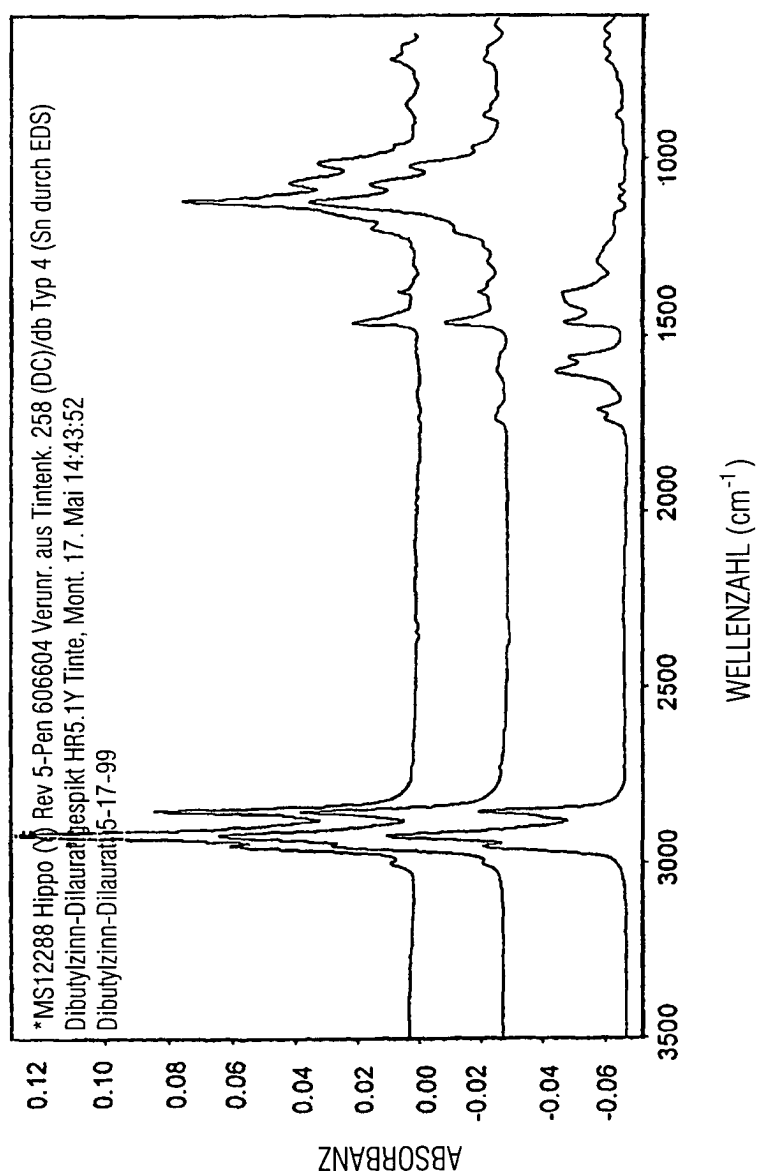
FIGUR 11



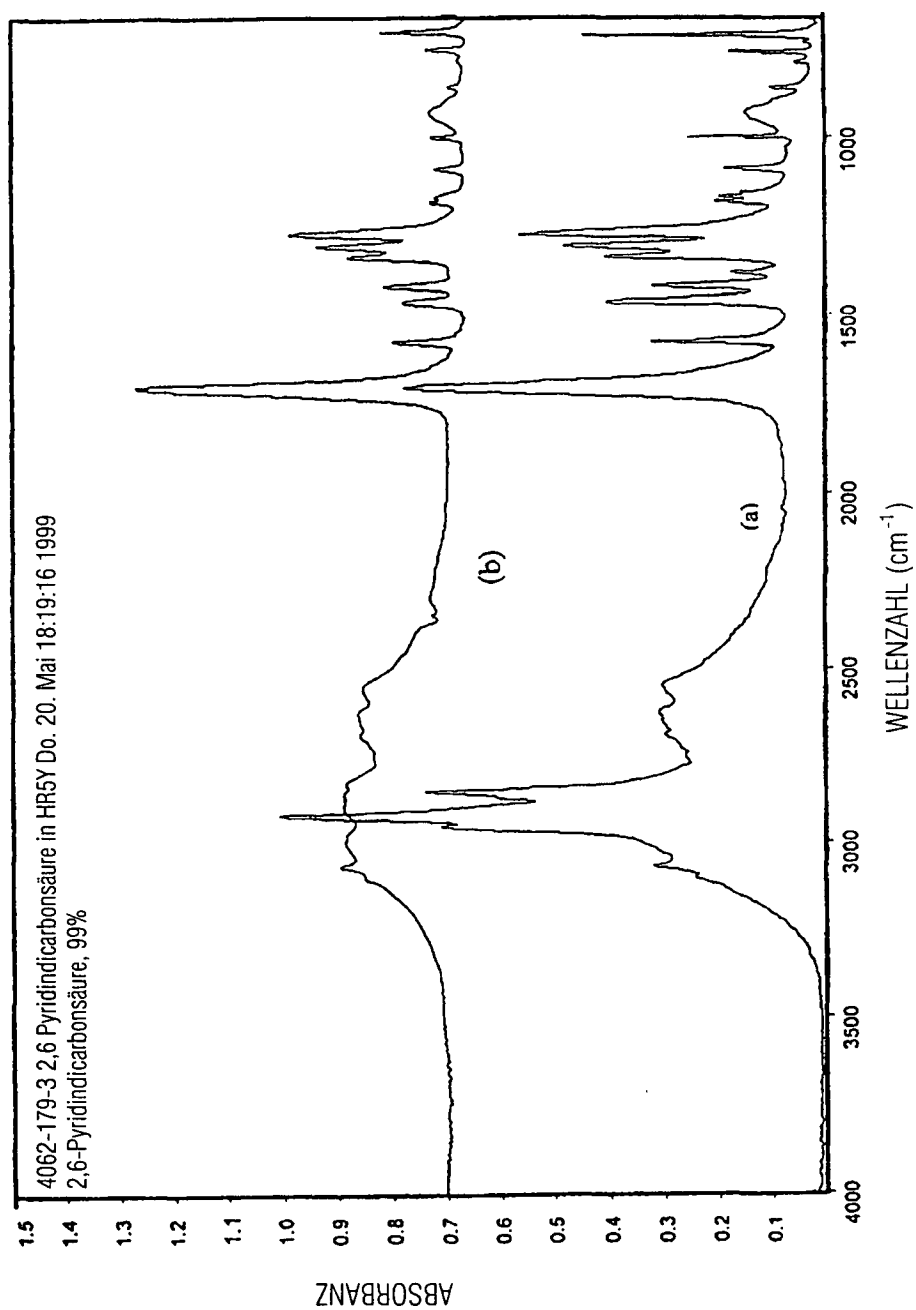
FIGUR 12



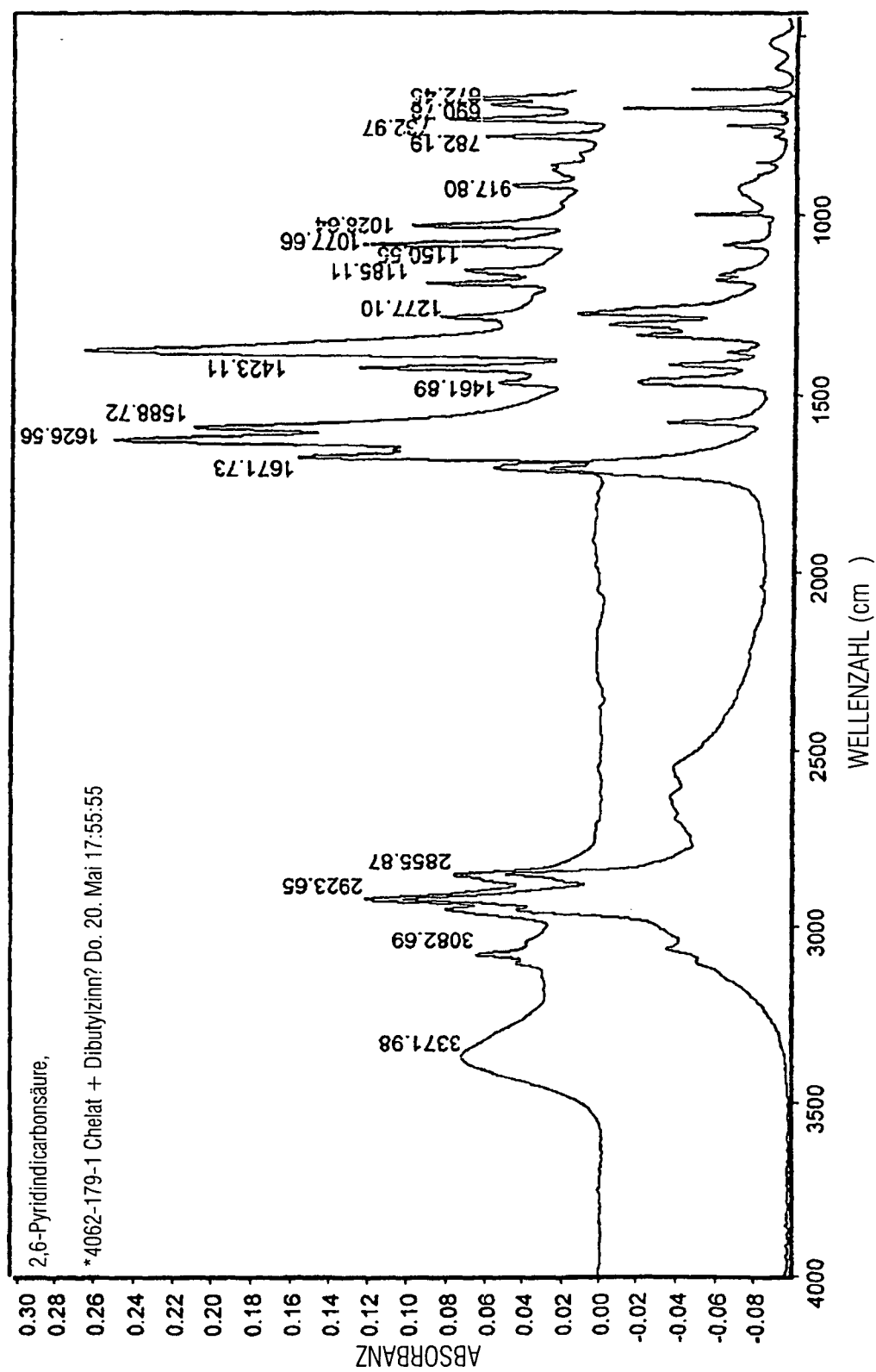
FIGUR 13



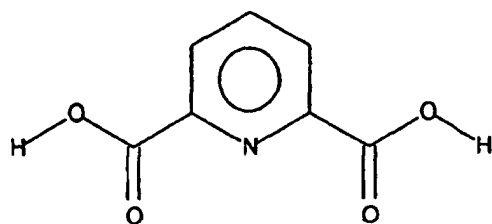
FIGUR 14



FIGUR 15

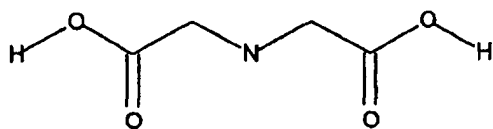


FIGUR 16



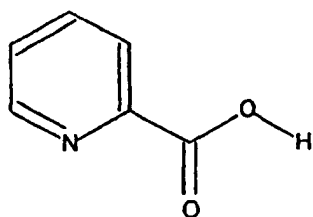
FIGUR 17A

2,6-Pyridindicarbonsäure



FIGUR 17B

Aminodiessigsäure



FIGUR 17C

2-Pyridindicarbonsäure (Picolinsäure)