



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 22 100 T2 2005.03.31**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 984 047 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 22 100.5**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 307 038.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **03.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.03.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **24.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.03.2005**

(30) Unionspriorität:

<b>99230 P</b>	<b>04.09.1998</b>	<b>US</b>
<b>328860</b>	<b>09.06.1999</b>	<b>US</b>

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

**Trident International Inc., Brookfield, Conn., US**

(72) Erfinder:

**Sarma, Deverakonda, Danbury, Connecticut 06811, US; Salisbury, Brian, Middlebury, Connecticut 06762, US; Sarada, Thyagaraja, Horsham, Pennsylvania 19044, US**

(74) Vertreter:

**Meissner, Bolte & Partner GbR, 86199 Augsburg**

(54) Bezeichnung: **Hochauflösende pigmenthaltige Tinte für Impuls-Tintenstrahldruck**

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]** Diese Erfindung ist auf Tintenzusammensetzungen zur Verwendung in Impuls- oder Tropfen-nach-Bedarf (Drop on Demand, DOD)-Tintenstrahldruckern gerichtet, und insbesondere auf Pigment- und Farbstofftinten auf Lösungsmittelbasis, die für hohe Auflösungen und eng beabstandete Strichcodes und graphische Druckanwendungen auf porösen Substraten, wie z. B. Kraftpapier oder Wellkarton bzw. Wellpappe und anderen porösen Materialien, wie Rollenoffsetdruckpapier, zusammengesetzt wurden. Die Tinten dieser Erfindung sind auch zum Drucken auf nicht porösen Substraten.

**[0002]** Solch eine Tintenzusammensetzung ist aus der WO 96/24642 bekannt. Sie weist ein Pigment, ein Dispersionsmittel und ein Dispersionsmedium auf, das eine Kohlenwasserstoffkomponente und eine polare Komponente enthält, z. B. Glykolether.

## Hintergrund der Erfindung

**[0003]** Das Tintenstrahldrucken wird durch Abgabe von Tintentröpfchen von einem Druckkopf auf ein Substrat durchgeführt. Die Tröpfchen werden durch Öffnungen oder Düsen im Druckkopf ausgestoßen und auf das Substrat gerichtet, um darauf ein Bild zu bilden. Im Gegensatz zu vielen anderen Arten des Druckens gibt es bei den Tintenstrahldrucktechniken keinen Kontakt zwischen dem Drucker und dem Substrat.

**[0004]** Die meisten der im Stand der Technik bekannten Tintenstrahldrucker können entweder als kontinuierliche, thermische oder Impulsvorrichtungen charakterisiert werden, in Abhängigkeit vom Mechanismus, durch welchen die Tintentröpfchen auf das Substrat gerichtet werden. Bei kontinuierlichen Tintenstrahlsystemen wird ein im wesentlichen ununterbrochener Tintenstrom aus einer Düse ausgestoßen und bricht in Tröpfchen auf. Die Tröpfchen tragen eine elektrische Ladung, so dass sie durch ein angelegtes elektrisches Feld abgelenkt werden können, das gemäß dem besonderen aufzuzeichnenden Bild moduliert wird. Das elektrische Feld richtet die Tröpfchen entweder zum Substrat oder zu einem Tintenrezirkulationsbehälter hin. Die in Verbindung mit kontinuierlichen Tintenstrahlsystemen angewendeten Tinten weisen typischerweise ein Farbmittel, wie zum Beispiel einen Farbstoff oder ein Pigment, einen Elektrolyten zur Erleichterung der Tröpfchenablenkung und einen flüssigen Träger auf, um das Farbmittel und den Elektrolyten zu lösen oder zu dispergieren. Während der Träger bei vielen Tinten des kontinuierlichen Typs Wasser aufweist, offenbarte das US-Patent Nr. 4 142 905 im Namen von Cooke eine wasserfreie Tintenzusammensetzung, die im wesent-

lichen aus einem Glykol mit niedrigem Molekulargewicht, einem anorganischen Salzelektrolyten und einem im Glykol löslichen Farbstoff besteht.

**[0005]** Bei sogenannten „Impuls“- oder „Tropfen nach Bedarf“-Tintenstrahldruckern wird die Bildbildung vielmehr durch Änderung der Erregungsrate eines piezoelektrischen Wandlers gesteuert als durch Modulation eines angelegten elektrischen Feldes. Die Tinte wird im Druckkopf oder in der Düse gespeichert bis es notwendig ist, nach Bedarf ein Bild auf dem Substrat zu bilden. Der Drucker wird dann aktiviert, um Druck an die Tinte anzulegen und eine ausgewählte Anzahl von einzelnen Tintentröpfchen in Richtung zum Substrat hin abzugeben. Diese Tintentröpfchen müssen keine elektrische Ladung tragen. Folglich können Impulstintenzusammensetzungen frei von korrosiven Substanzen, wie z. B. Wasser und Elektrolyten, sein, die die Tinten für einen kontinuierlichen Tintenstrahl oft aufweisen.

**[0006]** Impulstintenstrahldrucker bringen jedoch eine Anzahl von Problemen mit sich, die nicht bei kontinuierlichen Tintenstrahlsystemen anzutreffen sind. Zum Beispiel werden, im Gegensatz zu kontinuierlichen Tintenstrahldruckern, die Impulsdrucker typischerweise zwischen Druckzyklen in einem Stand-by-Modus oder vorübergehenden Außer-Betriebs-Modus gehalten. Daher wird es der Tinte ermöglicht, stehen zu bleiben und sich möglicherweise in den Abgabeöffnungen des Druckkopfes zu verfestigen. Impulsdrucker beginnen normalerweise einen Druckzyklus mit solchem vorhandenem Material. Viele der Startprobleme, denen man bei Impulsdruckern begegnet, sind der Tinte zuzuschreiben, die man in den Abgabeöffnungen während Stand-By-Perioden stehen ließ. Solches Material ist bei kontinuierlichen Systemen weniger entscheidend, da es dort typischerweise weniger Unterbrechungen im Tintenstrom gibt. Selbst dort, wo man Tinte stehen und sich verfestigen lässt, ist sie leichter auszuspülen aufgrund der beträchtlich höheren Drücke, bei denen kontinuierliche Tintenstrahldrucker arbeiten. Folglich müssen Tinten des Impulstyps speziell zusammengesetzt sein, um Startprobleme zu minimieren.

**[0007]** Im Stand der Technik sind zahlreiche Tintenzusammensetzungen für Impulstintenstrahldrucker bekannt. Viele dieser Tinten sind jedoch nicht für Strichcode-Druckanwendungen auf porösen, nicht-porösen oder faserigen Substraten geeignet. Wie von einem Fachmann geschätzt wird, neigt eine auf ein Substrat, wie z. B. Papier aufgetragene Tinte dazu, längs den Papierfasern zu wandern oder zu verlaufen (wick) bis die Tintenviskosität die Verlauffkräfte (wicking forces) kompensiert. Das Ausmaß, in dem die Tinte verläuft, hängt von der Viskosität und der Porosität des Substrats ab. Wo hoch poröse Substrate wie Kraftpapier oder Wellpappe verwendet werden, neigen viele Tinten dazu, übermäßig zu ver-

laufen, was zu unscharfen, schlecht begrenzten gedruckten Bildern führt. Ein Versuch, klarere, schärfer begrenzte Druckbilder zu erhalten, schließt die Verwendung einer schnell verdunstenden Tintenzusammensetzung ein. Die schnelle Verdunstung der Tinte des Impulstyps führt jedoch oft zu einem Verstopfen der Abgabeöffnungen während Stand-By-Perioden. Ferner sind solche Zusammensetzungen mit schneller Verdunstung wenig erwünscht, da sie im allgemeinen flüchtige organische Komponenten (VOCs) enthalten, die für die Umgebung und die menschliche Gesundheit schädlich sein können. Ein anderes Verfahren, klarere, schärfer begrenzte Druckbilder zu erhalten, schließt die Verwendung eines Pigments als Farbmittel anstelle eines Farbstoffes ein. Wo Pigmente als Farbmittel verwendet werden, muss die verwendete Teilchengröße klein genug sein, um eine zuverlässige Leistung im Druckkopf zu erzielen. Pigmentdispersionen auf Wasserbasis, die die Druckkopfleistungserfordernisse erfüllen, sind im Stand der Technik bekannt, jedoch ist die Zuverlässigkeit dieser Dispersionen bei der vorliegenden Anmeldung unbekannt. Außerdem beschränkt bei Pigmentdispersionen auf Wasserbasis der derzeitige Stand der Technik die Antriebsfrequenz des Druckkopfes auf 3 bis 8 kHz, was zu einem langsameren Druckbetrieb und Durchsatz führt. Ferner haben Pigmenttintensysteme auf Wasserbasis zwei Hauptnachteile. Erstens sind sie unzuverlässig, da sie dazu neigen, sich während der Lagerung und in Tintenbehältern abzusetzen. Zweitens neigen pigmentierte Tintensysteme auf Wasserbasis – besonders wenn die Teilchengröße des Pigments kleiner wird – dazu, mehr Luft einzuschließen, was zu einem ungleichmäßigen Ausstoß von Tintentropfen führt.

**[0008]** Bei bestimmten Anwendungen ist es notwendig, dass das durch einen Tintenstrahldrucker erzeugte Bild eine relativ intensive Schwellenfarbe besitzt. Viele optische Zeichenlesevorrichtungen können zum Beispiel keine Bilder lesen, wenn sie nicht eine minimale Farbintensität besitzen. Ein Fachmann wird erkennen, dass Strichcode-Bilder typischerweise ein gutes Druckkontrastsignal (PCS) (vorzugsweise größer als ungefähr 90%) aufweisen müssen, um maschinenlesbar zu sein. Viele der bekannten Techniken zur Erhöhung der Farbintensität einer Tinte – wie zum Beispiel das Erhöhen der Farbmittelkonzentration – beeinflussen jedoch oft wichtige Tinteneigenschaften, wie z. B. Viskosität, Oberflächenspannung und Stabilität, ungünstig.

**[0009]** Deshalb besteht ein Bedarf an einer Impulstyp-Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung des auf Lösungsmittelbasis, die in der Lage ist, klare, scharf begrenzte, farbintensive Bilder selbst auf porösen und nicht-porösen Substraten zu erzeugen.

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0010]** Die vorliegende Erfindung liefert eine nicht auf Wasser basierende Dispersionstintenzusammensetzung zur Verwendung in Impulstintenstrahldruckern. Die Tintenzusammensetzungen weisen zu 20 bis 50 Gewichtsprozent eine Pigmentdispersion auf. Die Pigmentdispersion weist zu 25 bis 45 Gewichtsprozent ein Pigment, wie z. B. Kohlenstoffschwarz, zu 15 bis 45 Gewichtsprozent ein polymeres Dispersionsmittel, und zu 25 bis 45 Gewichtsprozent ein Dispersionsmedium auf. Die Tintenzusammensetzungen weisen ferner zu 10 bis 20 Gewichtsprozent einen Glykolether und zu 40 bis 60 Gewichtsprozent ein Plastifizierungsmittel auf, wie in Anspruch 1 beschrieben.

**[0011]** Die Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verbessert die Fähigkeit, eine Pigmentdispersion, die gleichförmig suspendiert ist, zu lagern und zu verwenden, ohne eine schädliche Menge an Luft einzubinden, insbesondere wenn die durchschnittliche Teilchengröße des Pigments weniger als 1,0 Mikrometer beträgt.

## Detaillierte Beschreibung der Zeichnungen

**[0012]** Die vorstehende Zusammenfassung sowie die folgende detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen werden besser verstanden, wenn sie im Zusammenhang mit den beigefügten Zeichnungen gelesen werden. Die Zeichnungen zeigen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung, um Aspekte der Erfindung darzustellen. Die Erfindung sollte jedoch nicht als auf die speziellen, dargestellten und offenbarten Ausführungsformen beschränkt betrachtet werden. In den Zeichnungen zeigt

**[0013]** Fig. 1A–E schematische Darstellungen einer Vorrichtung gemäß der vorliegenden Erfindung, die ein an eine piezoelektrische Druckkopfkammer angelegtes Feuersignal und die Bewegung von Tinte innerhalb der Kammer als Antwort auf das Signal darstellen;

**[0014]** Fig. 2 die Wirkung eines Antioxidationsmittels auf die Tintenzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung, und

**[0015]** Fig. 3 eine Impulstintenstrahl-Druckvorrichtung, die nach einem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung betrieben wird.

## Detaillierte Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

**[0016]** Die vorliegende Erfindung liefert verbesserte Dispersionstintenzusammensetzungen zur Verwendung bei Tropfen-nach-Bedarf- oder Impuls-Tinten-

strahlsystemen. Die Erfindung liefert ferner Tintenstrahl-Tintenzusammensetzungen, die in der Lage sind, einen klaren, scharf begrenzten alphanumerischen Text und Strichcodes mit schmalen Strichbreiten auf porösen und nicht-porösen Substraten zu drucken. In der ganzen Beschreibung wird die Erfindung in Verbindung mit einer Pigmentdispersion auf Lösungsmittelbasis beschrieben, wobei das dispergierte Pigment Kohlenstoffschwarz ist. Dieses spezielle Pigment und seine zugeordnete, hier beschriebene Farbe erläutert jedoch nur die vorliegende Erfindung und soll nicht beschränkend sein. Die Erfindung ist in gleicher Weise auf andere Pigmente anwendbar, so lange die Leistungseigenschaften, wie hier beschrieben, nicht ungünstig beeinflusst werden. Folglich sollte die Erfindung nicht auf das besondere beschriebene Pigment beschränkt werden, da die Erfindung die Anwendung anderer Pigmente in Erwägung zieht.

**[0017]** Wie hier verwendet, sollten numerische Bereiche, denen der Begriff „ungefähr“ vorangeht, nicht als auf den genannten Bereich beschränkt betrachtet werden. Die numerischen Bereiche, denen der Begriff „ungefähr“ vorangeht, sollten vielmehr so verstanden werden, dass sie einen von einem Fachmann akzeptierten Bereich für irgendein gegebenes Element in den Impulstintenstrahl-Tintenzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung aufweisen.

**[0018]** Die Dispersionstintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten eine Pigmentdispersion. Die Pigmentdispersion enthält mindestens ein Pigment, ein polymeres Dispersionsmittel und ein Dispersionsmedium. Das Dispersionsmedium ist vorzugsweise ein Ester, jedoch sind auch andere Dispersionsmedien, die von einem Fachmann erkannt werden, wie zum Beispiel ein Glykolalkylether, ein Diol oder ein Diolether geeignet.

**[0019]** Die Pigmentdispersion ist in den Dispersionsstintenzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung in einer Menge von 20 bis 50, vorzugsweise von 30 bis 40, noch bevorzugter mit 40 Gewichtsprozent vorhanden.

**[0020]** Gemäß der vorliegenden Erfindung ist das Pigment in der Pigmentdispersion von 25 bis 45, vorzugsweise von 30 bis 40, noch bevorzugter von 35 bis 40 und am bevorzugtesten mit 40 Gewichtsprozent vorhanden. Das bevorzugte Pigment ist Kohlenstoffschwarz. Es wird ferner bevorzugt, dass das Pigment so verarbeitet wird, dass es eine durchschnittliche Teilchengröße von ungefähr 0,01 bis ungefähr 5, vorzugsweise von weniger als 1, am bevorzugtesten von ungefähr 0,6 oder weniger Mikrometer in der fertigen Tintenzusammensetzung aufweist. Dies wird vorzugsweise erreicht durch Filtrieren der fertigen Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung durch Filter

wie z. B. einen POLYFLOW®-0,6 Mikrometer-Filter (im Handel erhältlich von Arbor Tech, Ann Arbor, MI).

**[0021]** Die Auswahl des Pigments und seiner Konzentration basiert hauptsächlich auf seiner Dispersionsfähigkeit in der Tintenzusammensetzung und der Intensität seiner Farbe in Anbetracht der besonderen Anwendung. Das Pigment wird ausgewählt, um die Tintenzusammensetzung dem menschlichen Auge oder einer mechanischen Datensammelvorrichtung, wie z. B. einem Strichcodescanner oder einem anderen Typ von optischen Zeichen-Lesegeräten, wie in der Strichcode-Druckqualitätsrichtlinie des amerikanischen nationalen Standardinstituts (ANSI X3.182-1990) dargelegt, sichtbar zu machen. Solche optischen Lesevorrichtungen arbeiten im wesentlichen im Wellenlängenbereich von ungefähr 400 bis ungefähr 980 Nanometer. Die durch die Tintenzusammensetzung erzeugten Bilder haben vorzugsweise ein Druckkontrastsignal, das größer ist als ungefähr 90 Prozent. Es wird erkannt, dass das Druckkontrastsignal bestimmt wird durch Subtrahieren der Reflexion des Drucks von der Reflexion des Papiers und Teilen des Ergebnisses durch die Reflexion des Papiers. Ein bevorzugtes Pigment ist REGAL 660 Kohlenstoffschwarz (im Handel erhältlich von Cabot Corporation, Billerica, Mass).

**[0022]** Das Dispersionsmedium liefert eine im wesentlichen nicht wasserhaltige Umgebung, in der das Pigment dispergiert wird. Das Dispersionsmedium ist in der Pigmentdispersion in einer Menge von 25 bis 45, vorzugsweise von 30 bis 40, bevorzugter von 30 bis 35 Gewichtsprozent, vorhanden. Geeignete Dispersionsmedien schließen Glykolalkylether, Diole, Diolether und Ester ein. Das Dispersionsmedium ist vorzugsweise ein Ester. Bevorzugte Ester sind einer oder mehrere der vielen chemisch unterschiedlichen Ester oder Diester mit geringem Molekulargewicht, wie z. B. Diethyloxalat, Dibutyloxalat, Dimethylmalonat, Diethylmalonat, Di-tert.-butylmalonat, Dimethylsuccinat, Diethylsuccinat, Diethyladipat, Dimethylsebacat, Diethylazelat, Methylendiacetat, Ethylenglykoldiacetat, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldiisobutyrat und Triacetin. Der bevorzugte Ester ist Dibutylsebacat (n-Decansäure-di-n-butylester), wie z. B. UNIFLEX DBS (im Handel erhältlich von Union Camp Corporation, Jacksonville, Florida).

**[0023]** Das polymere Dispersionsmittel ist in der Pigmentdispersion in einer Menge von 15 bis 45, vorzugsweise von 20 bis 40 Gewichtsprozent vorhanden. Bevorzugte polymere Dispersionsmittel sind Polyurethane, Polyacrylate und Polymer-/Fettsäure-Kondensationspolymere. Das polymere Dispersionsmittel ist bevorzugter ein Polymer/Fettsäure-Kondensationspolymer. Am bevorzugtesten ist das polymere Dispersionsmittel ein Polyamin/Fettsäure-Kondensationspolymer. Das bevorzugte Polymer/Fettsäure-Kondensationspolymer ist SOLSPERSE

13940 (im Handel erhältlich von Zeneca, Inc., Wilmington, Delaware).

**[0024]** Das polymere Dispersionsmittel wird so ausgewählt, dass es das Pigment wirkungsvoll dispergiert. Das polymere Dispersionsmittel wirkt vorzugsweise so, dass es das Pigment durch Adsorption auf der Oberfläche des Pigments dispergiert und eine ausreichende sterische Hinderung liefert, um das Pigment dispergiert zu halten. Das polymere Dispersionsmittel ist vorzugsweise auch mit dem Dispersionsmedium mischbar. In dieser Verbindung ist das Verhältnis des Pigments zum polymeren Dispersionsmittel entscheidend für die Lagerstabilität und die Druckkopfleistung der Tintenzusammensetzungen. Die Pigmentdispersion wird vorzugsweise so hergestellt, dass das Verhältnis des Pigments zum polymeren Dispersionsmittel 1 : 1 bis 1 : 0,68, bevorzugter 1 : 0,8 bis 1 : 0,7, am bevorzugtesten bei 1 : 0,75 liegt, basierend auf dem reinen Dispersionsmittel, das zu 40% aktiv ist.

**[0025]** Die Dispersionstintenzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung weisen ferner zu ungefähr 10 bis ungefähr 20 Gewichtsprozent einen Glykolethers mit einem Molekulargewicht von weniger als ungefähr 400 auf.

**[0026]** Der Glykolether stellt bevorzugter ungefähr 19,8 Gewichtsprozent der Tintenzusammensetzung dar. Der Glykolether sollte eine flüssige Phase zwischen ungefähr 20 und 70°C aufweisen, da dies der Temperaturbereich ist, in dem Tintenstrahldrucker des Impulstyps meistens betrieben werden. Der Glykolether kann einen oder mehrere der vielen chemischen unterschiedlichen Glykolether mit niedrigem Molekulargewicht, die im Stand der Technik bekannt sind, aufweisen, wie z. B. Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, 1-Butoxyethoxy-2-propanol, Diethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether, Ethylenglykolmonohexylether, Phenylglykolether, Butoxytriglykol, Methoxytriglykol und Ethoxytriglykol. Polyoxyethylenglykole wie z. B. Ethoxytriglykol und Methoxytriglykol werden bevorzugt. Propylenglykolphenylether (DOWANOL PPh, W. H. Dow Center, Midland, Michigan) wird besonders bevorzugt.

**[0027]** Die Dispersionstintenzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung weisen ferner zu 40 bis 60 Gewichtsprozent ein Plastifiziermittel auf, das ausgewählt wird aus Alkylbenzylphthalat, vorzugsweise Butylbenzylphthalat, Dioktylphthalat, Diethylphthalat, Dimethylphthalat, Di-(2-ethylhexy)adipat, Dibutylphthalat, Diisobutylphthalat, Diisobutyldipat, Dicyclohexylphthalat, Glyceroltribenzoat, Succrosebenzoat, Polypropylenglykoldibenzoat, Neopentylglykoldibenzoat, Dimethylisophthalat oder eine Mischung davon. Dibutylphthalat wird bevorzugt.

**[0028]** Die Dispersionstintenzusammensetzungen wie oben beschrieben sind im wesentlichen wasserfrei. Der Begriff „im wesentlichen wasserfrei“ wie hier verwendet, betrifft eine Wasserkonzentration von ungefähr 0 bis ungefähr 5,0 Gewichtsprozent.

**[0029]** Es ist wünschenswert, dass die Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ferner zu ungefähr 0,01 bis ungefähr 5,0, vorzugsweise zu ungefähr 0,01 bis ungefähr 2,0, bevorzugter weniger als 1,0 Gewichtsprozent eines Antioxidationsmittels aufweisen. Das Antioxidationsmittel stellt vorzugsweise ungefähr 0,2 Gewichtsprozent der Dispersionstintenzusammensetzungen dar. Das Antioxidationsmittel wird wegen seiner Fähigkeit, die dynamische Durchsatzleistung im Druckkopf zu verbessern, ausgewählt. Kavitation ist die Bildung von Gasbläschen in einer Flüssigkeit und wird durch das Vorhandensein von gelösten Gasen in der Flüssigkeit verursacht. Die Wirkungen der Kavitation werden typischerweise oft verstärkt, wenn das besondere Strahlflüssigkeitsfluid, wie durch die vorliegende Erfindung beschrieben, Teilchen (d. h. das Pigment) enthält. Die Teilchen erzeugen typischerweise mehr Keimbildungsstellen für das Bläschenwachstum.

**[0030]** Innerhalb einer Druckkopfvorrichtung des Impulstyps gibt es eine Piezovorrichtung, die an einer Wand einer Flüssigkeitskammer, die sich ausdehnt und zusammenzieht und dadurch ein oszillierendes Druckfeld in der Kammer erzeugt, befestigt ist. Mit Bezug auf die **Fig. 1A–1E** können ein oder mehrere Tintentröpfchen **14c** aus den Düsen **12** zu einem Substrat hin ausgestoßen werden durch wahlweise Erregung und Abschaltung des piezoelektrischen Wandlers **13**. Bei den bevorzugten Ausführungsformen ist jeder Wandler **13** an einer Membran, einem Dichtungsmittel oder einem anderen flexiblen Element **15a**, das mit einem Volumen der in der Kammer **15** enthaltenen Tinte **14a** in Kontakt ist, befestigt. Es ist jedoch möglich, dass der Wandler die Kammerwand ist. Die Wandler werden durch das Anlegen von Steuersignalen mit Energie versorgt oder abgeschaltet. Obwohl die Steuersignalwellenform aus vielen bekannten Tintentröpfchen-Feuersignalen ausgewählt werden könnte, ist aus Gründen der Kürze und Einfachheit des Verständnisses das in **Fig. 1A** dargestellte Steuersignal in Form einer Rechteckwelle.

**[0031]** Die Bildung von Bläschen und die Wahrscheinlichkeit ihres Anfangswachstums und das anschließende Schrumpfen im oszillierenden Druckfeld verringert die Druckkopf-Ausstoßleistung beträchtlich. **Fig. 2** zeigt die Wirkung des Antioxidationsmittels in der Dispersionstinte. Das in der Tintenzusammensetzung vorhandene Antioxidationsmittel senkt den gelösten Sauerstoff in der Tinte und verbessert dadurch beträchtlich ihre Leistung.

**[0032]** Das Antioxidationsmittel kann vorzugsweise

eines oder mehrere der vielen chemisch unterschiedlichen bekannten Antioxidationsmittel, wie z. B. Naphthole, substituierte Phenole, Oxime und aromatische Amine aufweisen. Geeignete Antioxidationsmittel schließen zum Beispiel Eugenol, Hydrochinon, Pyrokatechol, Guajakol (Methylcatechol), butyliertes Hydroxytoluol, butyliertes Hydroxyanisol, Methylthylketoxim, Butylalldoxim und Cyclohexanonoxim ein. Cyclohexanonoxim wird besonders bevorzugt.

**[0033]** Ein bevorzugtes Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist in **Fig. 3** dargestellt, wo ein oder mehrere Tröpfchen **12** der Tintenzusammensetzung aus Öffnungen **14** ausgestoßen werden durch wahlweises Erregen und Abschalten piezoelektrischer Wandler (nicht dargestellt) in einem Druckkopf **10**. Der Betrieb der Wandler und folglich das Ausstoßen des Tröpfchens wird durch ein Verarbeitungsmittel **16**, wie z. B. einen Computer, gesteuert. Solch ein Verfahren und System sind im US-Patent Nr. 4 646 106 offenbart, das hier durch Bezugnahme eingeschlossen wird.

**[0034]** Nach dem Ausstoßen aus dem Druckkopf **10** wird das Tröpfchen **12** auf eine Aufnahmefläche **21** auf dem Substrat **20** gerichtet, um ein gedrucktes Bild zu bilden. Das gedruckte Bild sollte klar und scharf begrenzt sein, selbst auf porösen Substraten wie z. B. Kraftpapier und Wellkarton bzw. Wellpappe. Es wird festgestellt, dass die Kantenbegrenzung eines gedruckten, durch einen Tintenstrahldrucker erzeugten Buchstabens oder Zeichens im Verhältnis steht zur Fähigkeit des Druckers, kreisförmige Punkte mit perfekter oder nahezu perfekter Kreisförmigkeit zu bilden. Es wird bevorzugt, dass die gemäß der vorliegenden Erfindung aufgezeichneten Druckbilder eine Kreisförmigkeit von größer als ungefähr 0,7 haben und dass diese Kreisförmigkeit wie im US-Patent Nr. 4 361 843 im Namen von Cooke et al., das hier durch Bezugnahme eingeschlossen wird, dargelegt, bestimmt wird.

**[0035]** Zahlreiche Drucksubstrate, wie z. B. Papiere, Gläser, Metalle und Kunststoffe sind im Stand der Technik dafür bekannt, Aufnahmeflächen aufzuweisen, mit denen Tintentröpfchen in Kontakt gebracht werden können. Es wird erkannt, dass Substrate wesentlich in Bezug auf physikalisch-chemische Eigenschaften, wie z. B. Glätte, Porosität, und Oberflächenbehandlung variieren können und dass solche physikalisch-chemischen Eigenschaften das Druckverfahren und die Wahl einer Tintenzusammensetzung wesentlich beeinflussen werden. Die Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung bilden klare, scharf begrenzte Strichcodebilder auf Kraftpapier, Wellpappe und anderen relativ porösen Substraten mit einer Glätte von ungefähr 300 bis ungefähr 450 Sheffieldeinheiten, vorzugsweise zwischen ungefähr 345 und ungefähr 400 Sheffieldeinheiten. Im Vergleich dazu bilden verschiedene auf

Farbstoffen basierende Tintenzusammensetzungen des Standes der Technik schlecht begrenzte Strichcodebilder auf dem gleichen porösen Substrat.

**[0036]** Es wird bevorzugt, dass die Verfahren der vorliegenden Erfindung bei Temperaturen zwischen ungefähr 20 und ungefähr 70°C, bevorzugter zwischen ungefähr 30 und ungefähr 60°C ausgeführt werden. Bei diesen Temperaturen können geeignete Anwendungsviskositäten der Tintenzusammensetzungen erhalten werden. Es wird bevorzugt, dass die Tinte eine Viskosität zwischen ungefähr 10 und ungefähr 15 cps bei 60°C aufweist.

**[0037]** Es wird auch bevorzugt, dass die Tintenzusammensetzung eine Oberflächenspannung von ungefähr 32 bis ungefähr 38 Dyn/cm bei 25°C aufweist.

**[0038]** Wie in **Fig. 2** dargestellt, hat das Substrat **20** vorzugsweise eine Bewegungskomponente quer zum Weg des Tröpfchens **12**. Solch eine relative Bewegung kann durch Vorbeibewegen des Substrats **20** an einem stationären Druckkopf **10**, wie in **Fig. 2** dargestellt, oder durch Vorbeibewegen des Druckkopfes an einem stationären Substrat erzeugt werden. Die Genauigkeit und/oder Klarheit der aufgezeichneten Informationen kann wahlweise durch Lesen der Informationen mit einer mechanischen, stromaufwärts des Druckkopfes **10** angeordneten Datensammelvorrichtung **30** bestimmt werden, die stromaufwärts des Druckkopfes **10** angeordnet ist.

**[0039]** Zusätzliche Ziele, Vorteile und neuartige Merkmale dieser Erfindung werden einem Fachmann bei der Prüfung ihrer folgenden Beispiele offensichtlich, die nicht beschränkend sein sollen, wobei Teile und Prozente Gewichtsteile bzw. -prozente sein sollen, wenn nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

**[0040]** Eine Pigmentdispersion wurde durch Mischen von 400 g REGAL 660 Kohlenstoffschwarz-Pigment (Cabot Corporation, Billerica, Mass.) zusammen mit ungefähr 300 g UNIFLEX DBS Dibutylsebacat (Union Camp Corporation, Jacksonville, Florida) und ungefähr 300 g zu 40–50 Prozent aktivem SOLSPERSE 13940 polymerem Dispersionsmittel (Zenica Colors, Inc., Wilmington Delaware) hergestellt. Das Verhältnis des Pigments zum polymeren Dispersionsmittel betrug 1 : 0,75. Die Mischung wurde ungefähr 2 Stunden vorgemischt, um ein richtiges Benetzen des Pigments zu gewährleisten. Anschließend wurde die Dispersion in eine Medienmühle überführt, die aus ungefähr 0,8 bis ungefähr 1,0 Millimeter großen Zirkon-Siliziumdioxid-Perlen besteht. Die Dispersion wurde dann in der Medienmühle mit hoher Geschwindigkeit ungefähr 5 Stunden gemischt, um ein Mahlen des Kohlenstoffschwarz-Pigments zu erreichen. Die Dispersion wur-

de dann durch einen groben Filter filtriert, um das Medium für weitere Verwendung zu entfernen. Die Pigmentdispersion dieses Beispiels war sehr stabil, zeigte keine unbestimmte Gelbildung oder Abtrennung von Feststoffen.

**[0041]** Anschließend wurden ungefähr 400 g der obigen Dispersion unter Rühren mit ungefähr 198 g Propylenglykolphenylether (DOWANOL PPh, W. H. Dow Center, Midland, Michigan) und ungefähr 400 g Dibutylphthalat verdünnt. Als nächstes wurden ungefähr 20 g des Antioxidationsmittels Hydrochinon hinzugefügt und die sich ergebende Tintenzusammensetzung wurde ungefähr 2 Stunden bei Raumtemperatur gemischt. Die Tintenzusammensetzung wurde dann zuerst durch einen 1,0 Mikrometer-Glass-tech-II-Filter filtriert, gefolgt von einer Filtration durch einen 0,6-Mikrometer-PolyFlow-Filter. Die Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung dieses Beispiels zeigte ausgezeichnete dynamische Leistungsparameter, ausgezeichnete Druckqualitäten, eine wünschenswerte Viskosität von ungefähr 35 cps bei ungefähr 25°C, eine wünschenswerte Viskosität von ungefähr 12 cps bei ungefähr 60°C und eine Oberflächenspannung von ungefähr 36 Dyn/cm bei 25°C.

**[0042]** Die dynamische Leistung wurde durch kontinuierliches Drucken von Strichcodes über eine Stunde unter Verwendung eines Ultrajet II 352/32-Impulstintenstrahl-Druckkopfes (Trident International, Brookfield, Connecticut) gemessen. Dieser Impulstintenstrahl-Druckkopf hat 11 Öffnungen pro Kanal. Nach einer Stunde wurde die Druckqualität der Strichcodes ausgewertet. Eine verstopfte oder Luft enthaltende Öffnung offenbart einen sichtbaren Fehler beim gedruckten Strichcode.

#### Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

**[0043]** Eine Pigmentdispersion wurde durch Mischen von 400 g REGAL 660 Kohlenstoffschwarz-Pigment (Cabot Corporation, Billerica, Mass.) zusammen mit ungefähr 350 g UNIFLEX DBS Dibutylsebacat (Union Camp Corporation, Jacksonville, Florida) und ungefähr 250 g zu 40–45 Prozent aktivem SOLSPERSE 13940 polymerem Dispersionsmittel (Zenica Colors, Inc., Wilmington Delaware) hergestellt. Das Verhältnis des Pigments zum polymeren Dispersionsmittel betrug 1 : 0,62. Die Mischung wurde ungefähr 2 Stunden vorgemischt, um ein richtiges Benetzen des Pigments zu gewährleisten. Anschließend wurde die Dispersion in eine Medienmühle überführt, die aus ungefähr 0,8 bis ungefähr 1,0 Millimeter großen Zirkonium-Siliziumdioxid-Perlen besteht. Die Dispersion wurde dann in der Medienmühle mit hoher Geschwindigkeit ungefähr 5 Stunden gemischt, um ein Mahlen des Kohlenstoffschwarz-Pigments zu erreichen. Die Dispersion wurde dann durch einen groben Filter filtriert, um das Medium für weitere Verwendung zu entfernen. Die Pig-

mentdispersion dieses Beispiels war instabil, da sich nach ungefähr einer Stunde festes Pigment abschied.

#### Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

**[0044]** Eine Pigmentdispersion wurde durch Mischen von 400 g REGAL 660 Kohlenstoffschwarz-Pigment (Cabot Corporation, Billerica, Mass.) zusammen mit ungefähr 300 g UNIFLEX DBS Dibutylsebacat (Union Camp Corporation, Jacksonville, Florida) und ungefähr 300 g zu 40–45 Prozent aktivem SOLSPERSE 13940 polymerem Dispersionsmittel (Zenica Colors, Inc., Wilmington Delaware) hergestellt. Das Verhältnis des Pigments zum polymeren Dispersionsmittel betrug 1 : 0,75. Die Mischung wurde ungefähr 2 Stunden vorgemischt, um ein richtiges Benetzen des Pigments zu gewährleisten. Anschließend wurde die Dispersion in eine Medienmühle überführt, die aus ungefähr 0,8 bis ungefähr 1,0 Millimeter großen Zirkonium-Siliziumdioxid-Perlen besteht. Die Dispersion wurde dann in der Medienmühle mit hoher Geschwindigkeit ungefähr 5 Stunden gemischt, um ein Mahlen des Kohlenstoffschwarz-Pigments zu erreichen. Die Dispersion wurde dann durch einen groben Filter filtriert, um das Medium für weitere Verwendung zu entfernen. Die Pigmentdispersion dieses Beispiels war sehr stabil, zeigte keine unbestimmte Gelbildung oder Abtrennung von Feststoffen.

**[0045]** Anschließend wurden ungefähr 400 g der obigen Dispersion unter Rühren mit ungefähr 600 g UNIFLEX DBS Dibutylsebacat (Union Camp Corporation, Jacksonville, Florida) verdünnt. Die sich ergebende Tintenzusammensetzung wurde ungefähr 2 Stunden bei Raumtemperatur gemischt. Die Tintenzusammensetzung wurde dann zuerst durch einen 1,0 Mikrometer-Glass-tech-II-Filter filtriert, gefolgt von einer Filtration durch einen 0,6-Mikrometer-PolyFlow-Filter. Die Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung dieses Beispiels zeigte gute Druckqualitäten, jedoch traten Kompatibilitätsprobleme mit Komponenten des Druckkopfes auf. Die resultierenden Viskositäten betragen ungefähr 30 cps bei ungefähr 25°C und ungefähr 8,5 cps bei ungefähr 60°C. Die Oberflächenspannung betrug ungefähr 30 Dyn/cm bei 25°C.

#### Beispiel 4

**[0046]** Die Pigmentdispersion wurde durch Mischen von 400 g REGAL 660 Kohlenstoffschwarz-Pigment (Cabot Corporation, Billerica, Mass.) zusammen mit ungefähr 300 g UNIFLEX DBS Dibutylsebacat (Union Camp Corporation, Jacksonville, Florida) und ungefähr 300 g zu 40–45 Prozent aktivem SOLSPERSE 13940 polymerem Dispersionsmittel (Zenica Colors, Inc., Wilmington Delaware) hergestellt. Das Verhältnis des Pigments zum polymeren Dispersionsmittel

betrug 1 : 0,75. Die Mischung wurde ungefähr 2 Stunden vorgemischt, um ein richtiges Benetzen des Pigments zu gewährleisten. Anschließend wurde die Dispersion in eine Medienmühle überführt, die aus ungefähr 0,8 bis ungefähr 1,0 Millimeter großen Zirkon-Siliziumdioxid-Perlen besteht. Die Dispersion wurde dann in der Medienmühle mit hoher Geschwindigkeit ungefähr 5 Stunden gemischt, um ein Mahlen des Kohlenstoffschwarz-Pigments zu erreichen. Die Dispersion wurde dann durch einen groben Filter filtriert, um das Medium für weitere Verwendung zu entfernen. Die Pigmentdispersion dieses Beispiels war sehr stabil, zeigte keine unbestimmte Gelbildung oder Abtrennung von Feststoffen.

**[0047]** Anschließend wurden ungefähr 400 g der obigen Dispersion unter Rühren mit ungefähr 198 g Propylenglykolphenylether (DOWANOL PPh, W. H. Dow Center, Midland, Michigan) und ungefähr 400 g Dibutylphthalat verdünnt. Die sich ergebende Tintenzusammensetzung wurde ungefähr 2 Stunden bei Raumtemperatur gemischt. Die Tintenzusammensetzung wurde dann zuerst durch einen 1,0 Mikrometer-Glass-tech-II-Filter filtriert, gefolgt von einer Filtration durch einen 0,6-Mikrometer-PolyFlow-Filter. Die Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung dieses Beispiels zeigte ohne das Antioxidationsmittel schlechte dynamische Leistungsparameter. Die Druckqualität war zufrieden stellend, die Viskosität betrug ungefähr 44 cps bei ungefähr 25°C; die Viskosität betrug ungefähr 13,5 cps bei ungefähr 60°C; und die Oberflächenspannung ungefähr 36 Dyn/cm bei 25°C.

**[0048]** Ein Fachmann wird es zu schätzen wissen, dass zahlreiche Änderungen und Abwandlungen der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung vorgenommen werden können.

### Patentansprüche

1. Zusammensetzung geeignet zur Verwendung in einem Tintenstrahldrucker, aufweisend: ein Pigment, ein Dispersionsmittel, ein Dispersionsmedium und Glykolether und im wesentlichen frei von Wasser,

**dadurch gekennzeichnet,**

dass die Zusammensetzung aufweist:

- a) 20 bis 50 Gewichts-% einer Pigmentdispersion, wobei die Pigmentdispersion 25 bis 45 Gewichts-% eines Pigments, 15 bis 45 Gewichts-% eines polymeren Dispersionsmittels und 25 bis 45 Gewichts-% eines Dispersionsmediums aufweist, wobei das Verhältnis des Pigments zum polymeren Dispersionsmittel 1 : 1 bis 1 : 0,68 beträgt, basierend auf dem reinen Dispersionsmittel, das zu 40% aktiv ist;
- b) 10 bis 20 Gewichts-% eines Glykolethers; und
- c) 40 bis 60 Gewichts-% eines Plastifiziermittels, wobei das Plastifiziermittel ausgewählt wird aus einem Alkylbenzylphthalat, vorzugsweise Butylbenzylphthalat, Dioktylphthalat, Diethylphthalat, Dimethylph-

thalat, Di-(2-ethylhexyl)adipat, Dibutylphthalat, Diisobutylphthalat, Diisobutyladipat, Dicyclohexylphthalat, Glyceroltribenzoat, Sucrosebenzoat, Polypropylenglykoldibenzoat, Neopentylglykoldibenzoat, Dimethylisophthalat oder eine Mischung davon.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Pigment Kohlenstoffschwarz aufweist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das polymere Dispersionsmittel ein Polyurethan, Polyacrylat, ein Polymer-/Fettsäurekondensationspolymer oder eine Mischung davon aufweist.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Dispersionsmedium einen Ester, z. B. Diethyloxalat, Dibutylloxalat, Dimethylmalonat, Diethylmalonat, Di-tert.-butylmalonat, Dimethylsuccinat, Diethylsuccinat, Diethyladipat, Dimethylsebacat, Dibutylsebacat, Diethylazelat, Methylendiacetat, Ethylenglykoldiacetat, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol-diisobutyrate, Triacetin, oder eine Mischung davon, vorzugsweise Dibutylsebacat aufweist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei die Pigmentdispersion 30 bis 40 Gewichts-% des Pigments; 20 bis 40 Gewichts-% des polymeren Dispersionsmittels und 30 bis 40 Gewichts-% des Esters aufweist.

6. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Glykolether Propylenglykoldimethylether, Dipropylenglykolphenylether, Propylenglykolphenylether, Tripropylenglykolphenylether, Ethylenglykolphenylether, Diethylenglykoldimethylether, Triethylenglykolbutylether, Propylenglykol-n-propylether, Dipropylenglykol-n-propylether, Dipropylenglykol-n-propylether oder eine Mischung davon aufweist.

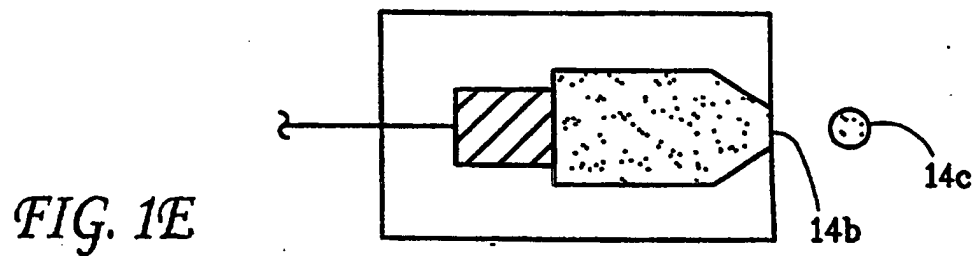
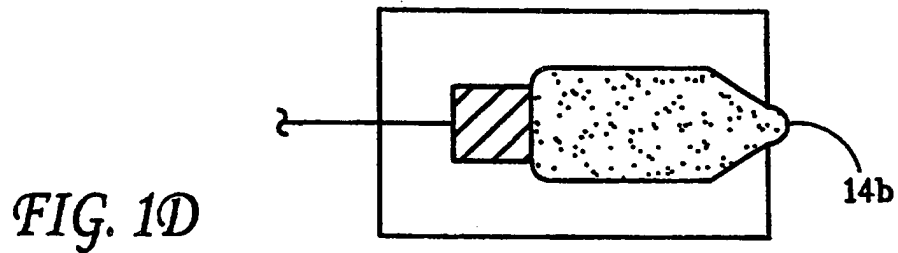
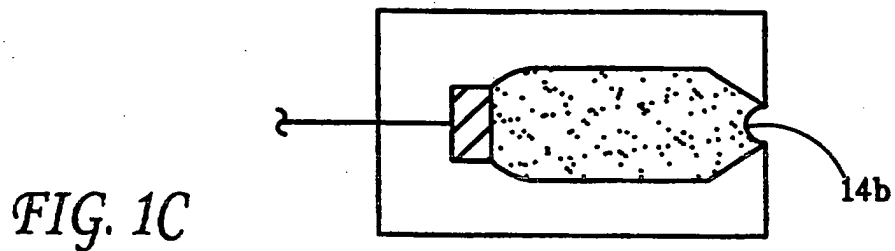
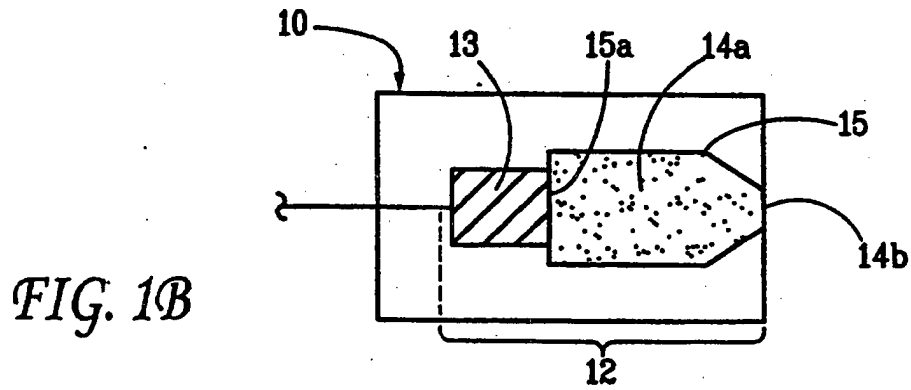
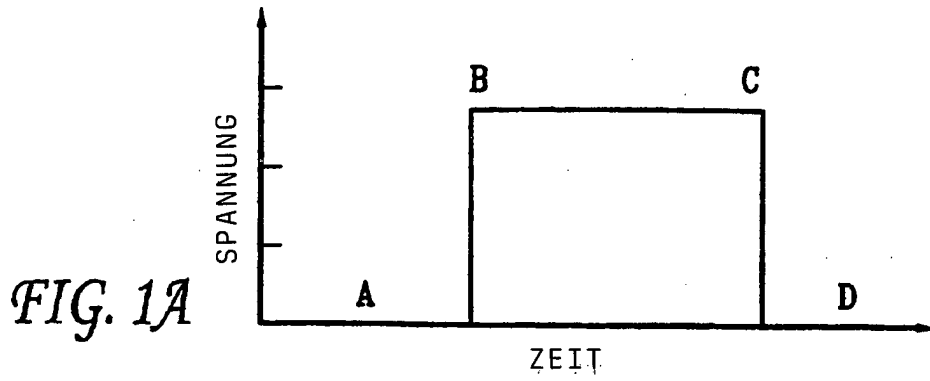
7. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die durchschnittliche Teilchengröße des Pigments weniger als 1,0 µm, vorzugsweise weniger als 0,6 µm beträgt.

8. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche zusätzlich 0,01 bis 5 Gewichts-%, z. B. bis 2,0 Gewichts-% eines Antioxidationsmittels aufweist.

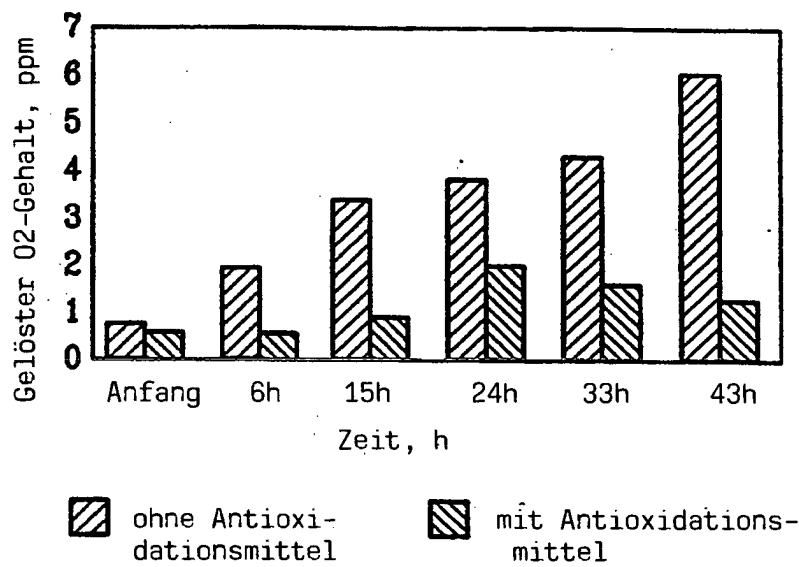
9. Verfahren zum Aufzeichnen von Informationen auf ein Substrat, welches das Ausstoßen eines oder mehrerer Tröpfchen der Zusammensetzung einem der vorhergehenden Ansprüche auf das Substrat von einem Tintenstrahldrucker des Impulstyps aufweist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Gelöster Sauerstoffgehalt  
von Dispersionstinten



*FIG. 2*

FIG. 3

