(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 097 832**
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **83105437.4**

(51) Int. Cl.³: **B 41 M 5/20**

(22) Anmeldetag: **01.06.83**

(30) Priorität: **25.06.82 US 392208**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.01.84 Patentblatt 84/2

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(71) Anmelder: **International Business Machines Corporation**
Old Orchard Road
Armonk, N.Y. 10504(US)

(72) Erfinder: **Bernier, William Emmett**
500 West Main Street
Endicott New York 13760(US)

(72) Erfinder: **Pigos, Charles Robert**
1016 Prescott Avenue
Endicott New York 13760(US)

(74) Vertreter: **Kirchhof, Norbert, Ing. grad.**
Schönaicher Strasse 220
D-7030 Böblingen(DE)

(54) Verfahren zur Steuerung des pH-Wertes der Druckreaktionszone eines elektrolytischen Druckers.

(57) Der Drucker, bei dem das Verfahren anwendbar ist, weist eine Anode, eine Kathode und einen Vorratsbehälter für Flüssigkeit zum Befeuchten der Aufzeichnungsträger auf und ist für Aufzeichnungsträger vorgesehen, die eine behandelte Oberflächenschicht besitzen, die einen Leukofarbstoff enthält.

Das Verfahren sieht ein Befeuchten der behandelten Oberflächenschicht des Aufzeichnungsträgers vor seinem Bedrucken, ein Transportieren der befeuchteten Oberflächenschicht in eine Druckreaktionszone neben der Anode und Kathode, ein Zuführen eines elektrischen Impulses zur Anode, um den Leukofarbstoff in das sichtbare Spektrum zu verschieben und eine Aufrechterhalten der Druckreaktionszone auf einem pH-Wert zwischen 5,5 und 7,0 vor.

Das Verfahren dient auch zur Begrenzung der durch elektrolytisch hervorgerufene Reaktionen erfolgten Abnutzung der Elektroden, indem Elektroden vorgesehen werden, die unter normalen elektrolytischen Druckzuständen nicht verbrauchbar sind, der Wert der an der Anode erzeugten Säure und der Wert der an der Kathode erzeugten Base bestimmt werden und die Druckreaktionszone in Übereinstimmung mit den bestimmten Werten von Säure und Base gepuffert wird zum Ausgleichen und Vermindern der Auswirkungen des übermäßigen Materiales auf den Druckkopf und die Elektroden.

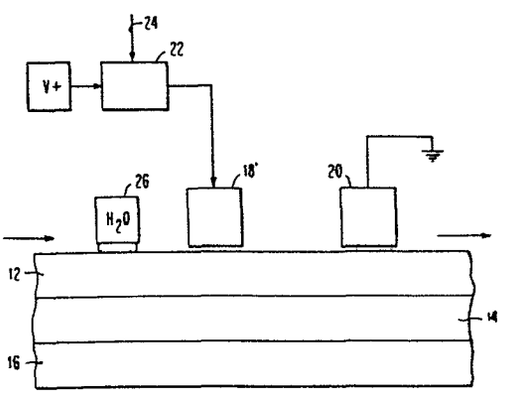

FIG. 2

EP 0 097 832 A2

Verfahren zur Steuerung des ph-Wertes der Druckreaktionszone eines elektrolytischen Druckers

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Steuerung des pH-Wertes der Druckreaktionszone eines elektrolytischen Druckers mit mindestens einer Anode und einer Kathode, mit Drucksteuermitteln, mit einem Aufzeichnungsträger, der eine behandelte Oberflächenschicht besitzt, die einen Leukofarbstoff enthält und mit einem Vorrat von Flüssigkeit zum Befeuchten des Aufzeichnungsträgers.

Es ist bekannt, daß beim Drucken auf einem bewegten Aufzeichnungsträger die Druckelektroden einer gewissen Abnutzung unterliegen. Die mechanisch erzeugte Abtragung der Druckelektroden wird im allgemeinen als unvermeidbar angesehen, was jedoch einem erhöhten Durchsatz entgegensteht. Bekannte Versuche zur Vermeidung der Notwendigkeit eines häufigen Austausches abgenutzter Elektroden haben sich auf eine Erhöhung der Dicke des Überzugsmateriales der Elektroden oder auf Anordnungen zum Abheben der Elektroden vom Aufzeichnungsmedium während seiner Bewegung konzentriert.

Beim elektrolytischen Drucken ist jedoch das Problem der Druckelektrodenabnutzung verbunden mit Einflüssen elektrolytischer bzw. chemischer Reaktionen, die sowohl an der Anode als auch an der Kathode des Druckers auftreten. Bei bestimmten Arten des elektrolytischen Druckens ist entweder die Anode einem Übermaß an Säure und der daraus sich ergebenden chemischen Abnutzung ausgesetzt, oder die Kathode ist einem Abtragen durch ein Übermaß an Base unterworfen. Die genannten Ansätze können diesen Aspekt der Elektrodenabnutzung mildern, jedoch können sie nicht den Elektrodenverbrauch ver-

BAD ORIGINAL

hindern. Beispielsweise können die Druckelektroden plattiert oder mit einer widerstandsfähigen Schutzschicht bedeckt werden. Jedoch die Zahl der Schutzmaterialien, die allen Anforderungen an ein Beschichten der Druckelektroden in dieser Arbeitsumgebung gerecht werden, ist gering, und das Überziehen mittels gewöhnlicher Methoden ist schwierig. Ferner sind derartige Maßnahmen aufwendig und mindern die Durchsatzraten und die Druckqualität elektrolytischer Drucker. Obwohl Versuche unternommen wurden, das Ätzen oder korrosive Effekte in Tintenstrahldruckern zu vermeiden, durch Neutralisierung der verwendeten Tinte, würde eine derartige Pufferung in elektrolytischen Druckern nicht wirksam werden, weil ein lediglich Neutralisieren einer Reaktionskomponente nicht das Problem der elektrochemisch hervorgerufenen Druckelektrodenzerstörung lösen würde.

Die Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, löst die Aufgabe, ein Verfahren zur Verminderung oder Vermeidung einer elektrochemisch hervorgerufenen Abnutzung der Druckelektroden eines elektrolytischen Matrixdruckers anzugeben, bei dem eine sorgfältige pH-Pufferung der Oberfläche des Aufzeichnungsmediums zum Zwecke der Begrenzung der Einflüsse elektrolytischer Reaktionen auf die Druckelektroden verwendet wird und wodurch ihre Elektrodenabnutzung dynamisch justiert werden kann, ohne den Druckvorgang oder die Durchgangsrate des Druckers verändern zu müssen und ohne die Druckqualität oder Stabilität zu beeinflussen.

Die durch die Erfindung erzielten Vorteile sind im wesentlichen darin zu sehen, daß der korrekte pH-Wertbereich erzielbar ist durch Bildung desselben in der Druckoberfläche des Aufzeichnungsmediums und daß das

zur Unterstützung des elektrolytischen Druckprozesses verwendete Netzmittel pH-Wert-justiert werden kann, um den richtigen pH-Wert der Oberfläche des Aufzeichnungsmediums zu erzielen und daß eine derartige Pufferung übermäßiges, an den Elektroden erzeugtes Säure- oder Basenmaterial ausgleicht, wodurch ihre schädlichen Einflüsse gemindert oder sogar vollständig beseitigt werden.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von in den Figuren veranschaulichten Ausführungsbeispielen beschrieben.

Es zeigen:

Fig. 1 ein Schema einer vereinfachten Darstellung eines in einem elektrolytischen Drucker benutzen Aufzeichnungsträgers,

Fig. 2 ein Schema einer vereinfachten Darstellung eines elektrolytischen Druckverfahrens, in dem der in Fig. 1 dargestellte Aufzeichnungsträger verwendbar ist,

Fig. 3 ein Beispiel eines Druckkopfes eines elektrolytischen Druckers und

Fig. 4 ein Schema einer vereinfachten Darstellung eines elektrolytischen Druckverfahrens, das den in Fig. 1 gezeigten Aufzeichnungsträger und die erfindungsgemäßen Puffermittel verwendet.

Entsprechend dem Stand der Technik ist ein elektrolytisches Drucken erzielbar durch Steuerung der Spannung

oder der Impulsbreite eines Signales, das über Druckelektroden einem geeigneten Aufzeichnungsträger 10 zugeführt wird. Entsprechend der US-Patentanmeldung Ser. No. 237 560 besteht der Aufzeichnungsträger 10 aus einer Oberflächenschicht 12, einer leitenden Schicht 14 und einer Tragschicht 16 (Fig. 1). Die Oberflächenschicht 12 ist ungefähr 5 bis 50 µ dick. Sie enthält fünf Hauptkomponenten, von denen eine ein Pigment einer geeigneten Farbe, im allgemeinen Ton, ist. Die Tonkomponente ist ausgewählt, um den Glanz, die Weißheit bzw. Absorption der Oberflächenschicht in Übereinstimmung mit der Endverwendung zu erhöhen oder zu reduzieren. Die Oberflächenschicht 12 enthält auch als Komponenten einen Leukofarbstoff, einen Farbstabilisator, ein Bindemittel und einen Elektrolyt. Sie wird erstellt durch Überziehen der Oberfläche der leitenden Schicht 14 mit einem vorherbestimmten Wert dieser Komponenten. Ein Leukofarbstoff ist ein Farbstoff, dessen Chromophore unter normalen Raumbedingungen nicht sichtbar sind. Jedoch können sie permanent in das sichtbare Spektrum verschoben werden, wenn ein Impuls genügender Energie für eine geeignete Zeitspanne zugeführt wird.

Die leitende Schicht 14 ist gebildet aus einer dünnen Metallfolie, wie Aluminium, von einer Dicke von ungefähr 1000 Å oder aus einem Überzug aus Natriumchlorid (NaCl) oder einem geeigneten anderen Salz. Die Tragschicht 16 dient lediglich, wie ihr Name sagt, zum Tragen der Oberflächenschicht 12 und der leitenden Schicht 14. Sie ist etwa 15 bis 20 µ dick und ist aus einem gewöhnlichen Papier hergestellt.

Eine mögliche elektrolytische Druckeinrichtung, die einen Aufzeichnungsträger, der in Übereinstimmung mit der vorangegangenen Beschreibung hergestellt ist, ist

in Fig. 2 schematisch veranschaulicht. Der Aufzeichnungsträger 10 ist in die Nähe einer Elektrode 18, die Anode gebracht durch einen geeigneten Transportmechanismus. Die Druckelektrode 18 kann aus einer Wolframlegierung oder aus einem mit einem Rutheniumoxid überzogenen Glied bestehen, das sehr haltbar ist und eine geringe oder keine Tendenz eines chemischen Eindringens in den Druckvorgang vorzeigt. Die Grundelektrode 20 oder Kathode ist aus einem ähnlichen, wenn nicht gar identischen Material hergestellt. Obwohl nur eine Anode und Kathode zum Zwecke der Vereinfachung in Fig. 2 dargestellt sind, hat ein typischer Druckkopf mindestens 250 Druckelektroden, wie in Fig. 3 gezeigt ist.

Eine Steuerschaltung 22 konventioneller Art ist zwischen die Spannungsquelle V und die Druckelektrode 18 geschaltet. Eine Steuerschaltung, die besonders für die Verwendung in einem elektrolytischen Farbmatrixdrucker geeignet ist, ist in der US-Patentanmeldung Ser. No. 323 843 beschrieben. Die Steuerschaltung 22 dient dem Beaufschlagen der Druckelektrode 18 mit einem Spannungsimpuls geeigneter Amplitude bzw. Breite. Die Impulse werden den gewünschten Druckelektroden durch die Steuerschaltung 22 entsprechend von einer über die Eingangsleitung 24 angeschlossene Text- oder Graphikquelle erhaltenen Befehlen zugeführt.

Um das Drucken zu erleichtern, ist ein Flüssigkeitsvorratsbehälter 26 und die Elektrode 28 vorgesehen. Die Details eines typischen Flüssigkeits-Meßsystems, in dem der Vorratsbehälter 26 und die Elektrode 28 verwenbar sind, ist in der US-Patentanmeldung Ser. No. 240 332 beschrieben. Die Elektrode ist zum gleichförmigen Auftragen einer sehr kleinen Menge von Flüssigkeit auf die Oberflächenschicht 12 des Aufzeichnungs-

trägers 10 geeignet, bevor der letztere die Druckelektrode 18 passiert. Die Anwendung von Flüssigkeit auf der Oberflächenschicht 12 dient einem doppelten Zweck. Da die Druckelektrode 18 in losem Kontakt mit der Oberflächenschicht 12 angeordnet ist, vermindert die Anwesenheit einer Flüssigkeit auf der letzteren die Reibungskräfte und erhöht dadurch die Druckgeschwindigkeit. Zusätzlich unterstützt die Anwesenheit der Flüssigkeit wesentlich die elektrolytische Druckreaktion durch Erhöhung der Leitfähigkeit des Aufzeichnungsträgers 10, insbesondere seiner Oberflächenschicht 12. Aus ökonomischen und Sicherheitsgründen ist Wasser eine bevorzugte Flüssigkeit, jedoch sind auch andere Flüssigkeiten, die mit den Komponenten der Oberflächenschicht verträglich sind, erfolgreich verwendbar.

Mit dem Ausdruck "Druckreaktionszone" ist die Fläche gemeint, in welcher das Drucken stattfindet, das ist die Oberflächenschicht 12 des Aufzeichungsträgers 10, die unmittelbar bei den Druckelektroden 18 und 20 liegt. Das Drucken wird vorgenommen durch Zuführung der erhaltenen Impulse zur angefeuchteten Oberfläche des Aufzeichnungsträgers 10. Als Ergebnis dieser Impulse werden freie Bromionen, die in der Oberflächenschicht 12 als Teil der Elektrolytkomponenten liegen, umgewandelt, um Brom an der Druckelektrode 18 zu bilden. Diese Reaktion erfolgt in Übereinstimmung mit

$$2Br^- \quad <===> \quad Br_2 + 2e^- \qquad (1) \quad \text{und}$$

$$2H_2O \quad <===> \quad O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (2).$$

Das durch die Reaktion (1) verfügbar gemachte Brom wandelt den Leukofarbstoff um, d.h. verursacht seine permantente Verschiebung in das sichtbare Spektrum, wobei neben der Druckelektrode 18 ein gedrucktes Bildelement

entsteht. Jedoch ruft die Reaktion (2) ein Übermaß an Säure an der Anode hervor, infolge der Anwesenheit von Extrawasserstoffkationen. Als direktes Ergebnis wird die Druckelektrode geätzt oder elektrochemisch angefressen, wenn eine ungepufferte Oberflächenschicht 12 verwendet wird oder wenn der pH-Wert der Oberfläche in der Reaktionszone 5 oder weniger beträgt. Bei einem Druckkopf, der dem in Fig. 3 gezeigten ähnelt, beeinflußt diese elektrochemisch hervorgerufene Abnutzung auch das die Anode umgebende Isolationsmaterial, wodurch die Druckkopfoberfläche angefressen und gerillt wird. In schlimmen Fällen wurden Teile des Druckelektrodenmateriales auf die Grundelektrode 20 plattiert, wodurch Grate von niedergeschlagenem Material erzeugt wurden. Dadurch wird die Druckqualität und die Effizienz der Bromerzeugung gemindert, jedoch außer bei den weiter oben geschilderten extremen Fällen tritt eine kleine Abnutzung an der Kathode auf.

Die elektrochemische Reaktion erzeugt an der Kathode oder Grundelektrode 20 Vorgänge entsprechend

$$4e^- + 2H_2O \quad <===> \quad 2OH^- + H_2 \qquad (3).$$

Die Hydroxidanionen, die OH^-, die sich mit dem verfügbaren Sauerstoff nicht wiedervereinigen, verursachen den Aufbau einer die Kathode umgebenden, potentiell übermäßigen alkalischen Umgebung. Wenn die Reaktionszone oder Oberflächenschicht 12 auf einen pH-Wert von 7 oder mehr gebracht wird, greifen diese übermäßigen alkalischen Ionen das umgebende Material an und verursachen an der Kathode eine elektrochemisch erzeugte Abtragung. An der Anode erzeugen die Basenionen eine geringe oder keine Abnutzung.

Die Abtragung der Elektroden macht deren häufigen Ersatz nötig und übt einen negativen Einfluß auf die Druckqualität und den Druckerdurchsatz aus. Es wurde beobachtet, daß niedrige pH-Werte den anodischen Abbau begünstigen und hohe pH-Werte die kathodische Abtragung begünstigen. Die Verwendung einer neutralen pH-Oberflächenschicht 12 hilft, ohne jedoch nicht gänzlich vermeiden zu können, die Elektrodenabtragungsprobleme zu mindern, da das erzeugte Übermaß an Säure und Base unausgeglichen gefunden wurde. Das Abnutzungsproblem ist jedoch abgestellt durch einen pH-Wert der Oberflächenschicht 12 in der Größenordnung von 5 bis 7 und vorzugsweise in der Größenordnung von 6 bis 6,5. Da Brom langsam auf den Druckkopf und das Elektrodenmaterial einwirkt, würde eine sorgfältige pH-Wertsteuerung der Reaktionszone an der Oberfläche der Oberflächenschicht 12 durch Halten desselben in einem bevorzugten Bereich das saure Ätzen der Anode und des umgebenden Materiales begrenzen. Ähnliche oder noch bessere Vorteile sind an der Kathode erreichbar als Ergebnis eines derartigen pH-Pufferns.

Ein Weg der Steuerung des pH-Wertes der Reaktionszone ist die Pufferung der Oberflächenschicht 12 durch Einbringen eines geeigneten Materiales. Entweder kohlesaurer Kalk oder phosphorsaures Kali wurden als für diese Aufgabe geeignet gefunden. Der kohlesaure Kalk bewirkt das Puffern in Übereinstimmung mit den Reaktionen

$$H^+ + CaCO_3 \;\langle===\rangle\; HCO_3^- + Ca^{2+} \quad (4)$$ an der Anode und

$$OH^- + HCO_3^- \;\langle===\rangle\; H_2O + CO_3^{2-} \quad (5)$$ an der Kathode.

Die Reaktionen, durch welche das phosphorsaure Kali das Puffern erreicht, wobei zu bemerken ist, daß das Kalium nicht in diese Reaktionen eingeht, sind

$$H^+ + HPO_4^{2-} \text{ <===> } H_2PO_4^- \quad (6) \text{ an der Anode und}$$
$$OH^- + H_2PO_4^- \text{ <===> } HPO_4^{2-} + H_2O \quad (7) \text{ an der Kathode.}$$

Es würde auch möglich sein, die Reaktionszone zu puffern durch Einführung des korrekten Wertes des Pufferagens in die verwendete Flüssigkeit, um die Oberflächenschicht 12 anzufeuchten. Somit könnte eine geeignete Menge eines Pufferagens dem Flüssigkeitsvorratsbehälter 26 hinzugefügt werden. Solch ein Vorgehen würde gestatten, die Oberflächenschicht 12 des Aufzeichnungsträgers auf einen konstanten pH-Wert für Herstellungszwecke zu setzen, und würde sogar ein abgestimmtes Puffern der Reaktionszone erlauben, um die pH-Veränderungen dort zu kompensieren. Solche Unterschiede können verursacht werden durch Alterung des Aufzeichnungsträgers, seines Speichers oder der verwendeten Umgebung, der Natur des Druckkopfmaterials oder irgendwelcher anderer Faktoren.

Es würde sogar möglich sein, ein dynamisches Puffern zu bewirken durch Hinzufügen eines Pufferagens zur Flüssigkeit im Vorratsbehälter 26 in Übereinstimmung mit der tatsächlichen Notwendigkeit, die durch einen am Druckkopf angeordneten Fühler gemessen werden könnte. So ist, wie in Fig. 4 gezeigt, ein pH-Abfühler 30 in der unmittelbaren Nähe der Druckelektrode 18 angeordnet. Er mißt den pH-Wert der Reaktionszone auf der Oberflächenschicht 12 und sendet ein zum gemessenen pH-Wert proportionales Signal einer Vergleichsschaltung 32, in der es mit dem gewünschten pH-Wert verglichen wird. Die Vergleichsschaltung 32 erzeugt ein

Fehlersignal proportional zum Grad der Abweichung zwischen dem tatsächlichen und gewünschten pH-Wert, das dem Vorrat 34 des Pufferagens zugeführt wird. Ein Auslaßventil (nicht gezeigt) konventioneller Ausführung wird dann durch das Fehlersignal geöffnet, und zwar soweit, daß die richtige Menge von Pufferagens über die Leitung 34 in den Flüssigkeitsvorratsbehälter 26 fließt und anschließend das Fehlersignal zu Null bringt. Obwohl diese Anordnung langsam wirken würde, stellt sie ein Mittel des dynamischen Einstelles des pH-Wertes dar, das vorzuziehen ist, statt auf eine Charge neuer Anfeuchtungsflüssigkeit, die mit einem anderen in den Drucker einzusetzenden Aufzeichnungsträger zu kombinieren ist, zu warten. Folglich vermindert oder vermeidet die Erfindung vollständig die rauhen Einflüsse von übermäßigen Säuren oder Basenmaterial durch ein haltbares Abstimmen derselben mit Hilfe von Puffern.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Steuerung des pH-Wertes der Druckreaktionszone eines elektrolytischen Druckers mit mindestens einer Anode und einer Kathode, mit Drucksteuermitteln, mit einem Aufzeichnungsträger, der eine behandelte Oberflächenschicht besitzt, die einen Leukofarbstoff enthält und mit einem Vorrat von Flüssigkeit zum Befeuchten des Aufzeichnungsträgers, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

   a) Befeuchten der behandelten Oberflächenschicht des Aufzeichnungsträgers vor seinem Bedrucken;

   b) Transportieren der befeuchteten Oberflächenschicht in eine Druckreaktionszone neben der Anode und Kathode;

   c) Zuführung eines elektrischen Impulses zur Anode, um den Leukofarbstoff in das sichtbare Spektrum zu verschieben; und

   d) Aufrechterhalten der Druckreaktionszone auf einem pH-Wert zwischen 5,5 und 7,0.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der pH-Wert der Druckreaktionszone zwischen 6,0 und 6,5 gehalten wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der pH-Wert der Druckreaktionszone innerhalb eines gewünschten Bereiches gehalten wird durch Hinzufügen eines Pufferagens zur Oberflächenschicht des Aufzeichnungsträgers.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem der pH-Wert der Reaktionszone innerhalb eines gewünschten Bereiches gehalten wird durch Hinzufügen eines Pufferagens zur bevorrateten Befeuchtungsflüssigkeit.

5. Vorrichtung nach Anspruch 1, bei der der pH-Wert der Reaktionszone innerhalb eines gewünschten Bereiches gehalten wird durch die zusätzlichen Schritte des Überwachens des pH-Wertes, des Vergleichens des Ist-Wertes mit einem gewünschten Standardwert und des Hinzufügens eines Pufferagens zur bevorrateten Befeuchtungsflüssigkeit bis der Ist-ph-Wert mit dem Standard-ph-Wert übereinstimmt.

6. Verfahren zur Begrenzung der durch elektrolytisch hervorgerufene Reaktionen in der Druckreaktionszone eines elektrolytischen, einen Aufzeichnungsträger mit einer behandelten Oberflächenschicht verwendenden Druckers erzeugten Abnutzung des Druckkopfes und Elektroden, wobei die Reaktionen entweder ein Übermaß von Säure an der Anode des Druckkopfes oder durch ein Übermaß von Alkali an der Kathode desselben verursacht wird, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

a) Vorsehen von Elektroden und eines Druckkopfes, die unter normalen elektrolytischen Druckzuständen nicht verbrauchbar sind;

b) Bestimmung des Wertes der an der Anode als Folge des Druckens erzeugten Säure;

c) Bestimmung des Wertes der an der Kathode infolge des Druckens erzeugten Base; und

d) Pufferung der Druckreaktionszone in Übereinstimmung mit den bestimmten Werten von Säure und Base zum Ausgleichen und Vermindern der Auswirkungen des übermäßigen Materiales auf den Druckkopf und die Elektroden.

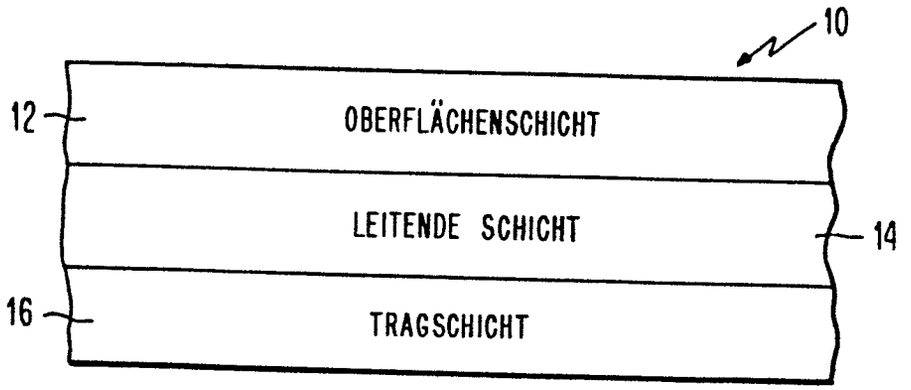
10
12
OBERFLÄCHENSCHICHT
LEITENDE SCHICHT
14
16
TRAGSCHICHT

FIG. 1

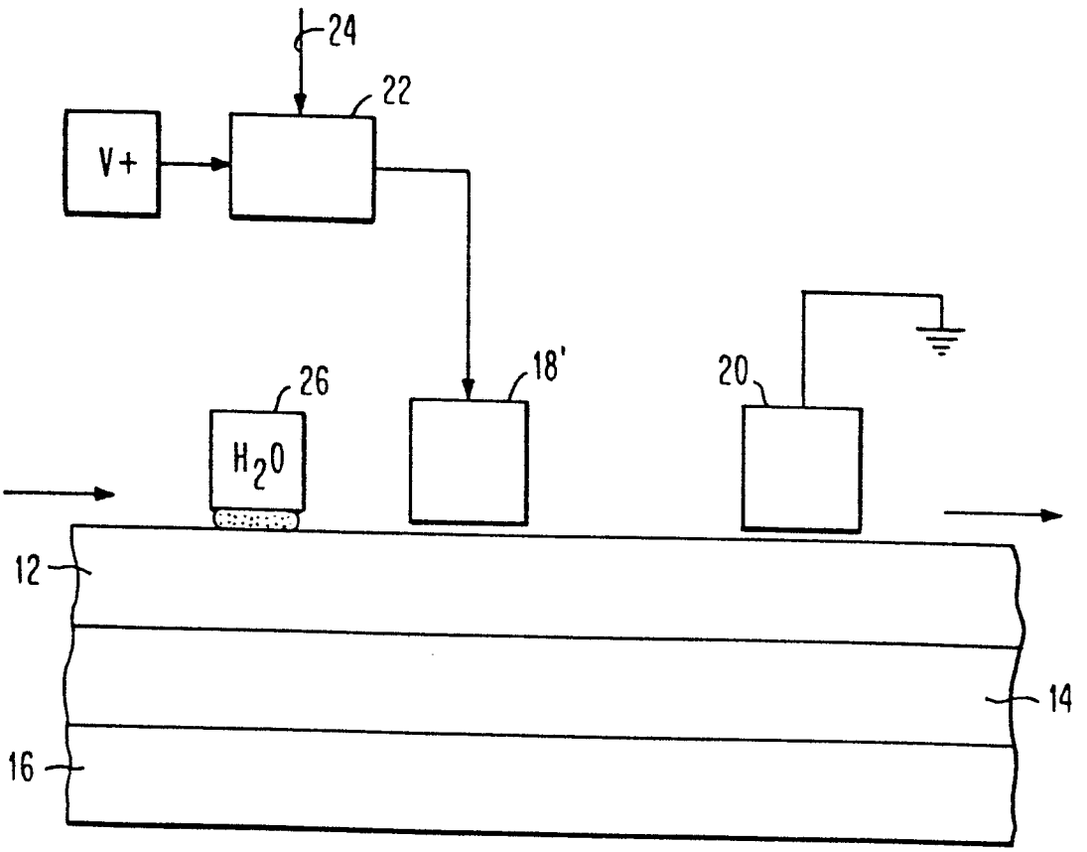
24
22
V+
18'
26
H_2O
20
12
14
16

FIG. 2

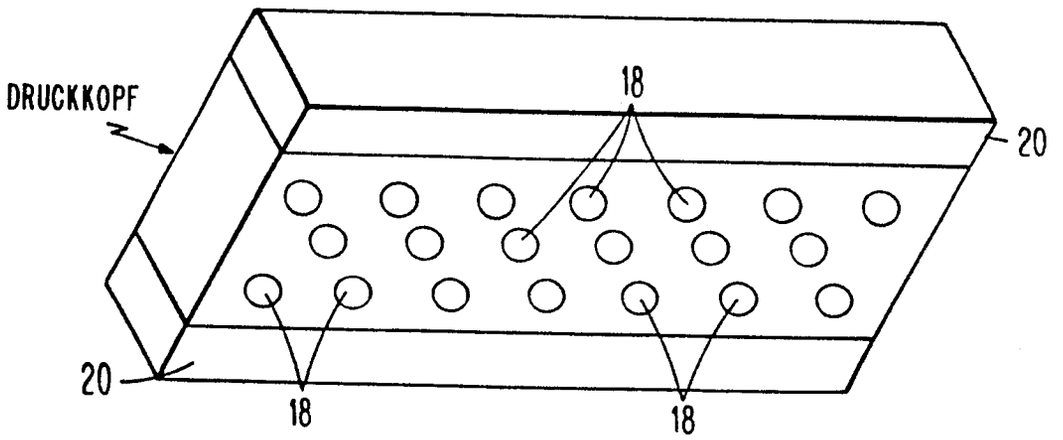

FIG. 3

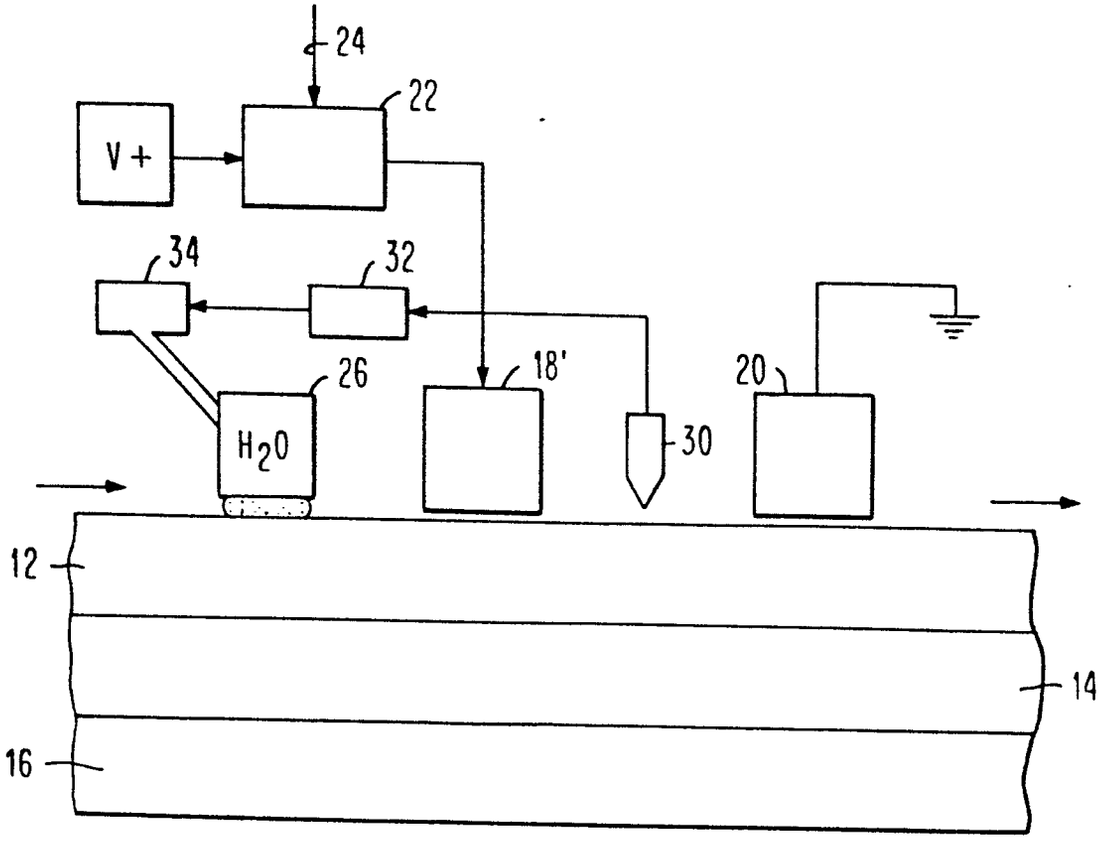

FIG. 4