

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **87810385.2**

51 Int. Cl.4: **B 41 M 1/36**
B 41 M 1/30

22 Anmeldetag: **06.07.87**

30 Priorität: **10.07.86 US 884258**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.01.88 Patentblatt 88/02

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)

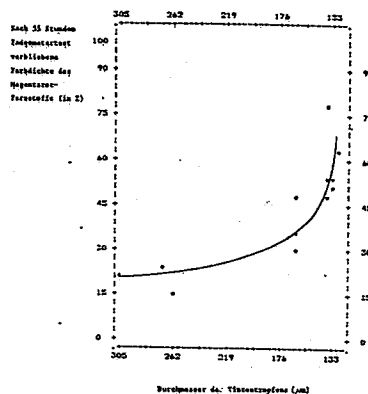
72 Erfinder: **Miller, Harris R.**
Stora Tomegatan, 34B-337
S-22351 Lund (SE)

54 **Verfahren zur Verbesserung der Auflösung gedruckter Abbildungen.**

57 Es wird ein Verfahren beschrieben mit dessen Hilfe hochaufgelöste Abbildungen durch Druckverfahren, bei denen einzelne Punkte übertragen werden, erzielt werden können.

Das Verfahren ist gekennzeichnet durch eine Vorbehandlung der zu bedruckenden Oberfläche mit einer öl- und wasserabweisenden Beschichtung aus einem fluoraliphatischen Material.

Abbildung 1: Lebensdauer der Partikelchen in Abhängigkeit des Durchmessers eines Titanoxydfolies



Beschreibung

Verfahren zur Verbesserung der Auflösung gedruckter Abbildungen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erzielen hoher Auflösung bei Druckverfahren, bei denen die Abbildung mittels einzelner Punkte erfolgt. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Verhindern der lateralen Diffusion der punktförmigen Druckmedien auf den zu bedruckenden Substraten.

Mit Ausnahme von Thermo- oder Laserdruck oder von photographischen Druckverfahren, bei denen die Abbildungen in hitze- oder lichtempfindlichen Schichten erzeugt werden und von ähnlichen Druckverfahren, bei denen homogene Medien- und Substratelemente verwendet werden, wird bei den übrigen Druckverfahren das Druckmedium in Form von Tröpfchen oder tropfenähnlichen Elementen auf das Substrat aufgebracht.

Tinten, Farbstoffe, Tuschen und ähnliche Medien werden mit den zu bedruckenden Substraten in Kontakt gebracht, um eine Abbildung herzustellen. Die verschiedenen Medien können schwarz oder gefärbt sein. Ausserdem können sie auf Oel-, Wasser- oder Lösungsmittelgrundlage aufgebaut sein.

Bei dem Substrat kann es sich entweder um zusammenhängende Filme oder um Vliese aus gewobenem oder nicht gewobenem fasrigem Material handeln oder um Bögen aus zusammengebackenen, zerriebenen Hohlkugeln oder Schuppen. Bei den zusammenhängenden Filmen kann es sich beispielsweise um Polymerfilme handeln oder um Bögen mit einem hautähnlichen Gefüge, wie beispielsweise um Pergament.

Die Vliese bestehen in der Regel aus gewobenen oder nicht gewobenen Textilfasern oder es handelt sich um filzartige Materialien, wie beispielsweise Papier.

Die gedruckte Abbildung entsteht durch das Aufbringen des Druckmediums entweder durch direkte Kontaktübertragung, wie beispielsweise bei der Lithographie, beim Offsetdruck, beim Siebdruck, bei der Elektrophotographie oder beim Hochdruck; oder durch Absorptionsübertragung, wie beispielsweise beim Tiefdruck; oder durch Sprühübertragung, wobei das feinverteilte Medium auf das Substrat gesprüht wird. Dabei erfolgt die Steuerung beispielsweise durch elektrostatisches Aufladen, wie im Continuous-jet Verfahren oder durch gezieltes Ausüben von Druckstössen auf das Medium, wie im Impuls-jet Verfahren (drop-on-demand Verfahren) oder durch Ausüben von Druck auf das Medium, wie beim Versprühen von Farben bei der Herstellung von Anschlagtafeln oder grossflächigen Reklamebildern.

Bei der Verwendung von Farben in der Lithographie kann die Bildauflösung auch von den Pigmenten und deren Korngrössenverteilung in der jeweiligen Farbe oder dem Zeichenmedium, welche(s) von der Druckform auf das zu bedruckende Papier übertragen werden soll, abhängen.

Beim Tiefdruck wird die Auflösung des Halbtonebildes durch die Auflösung der Tiefdruckform begrenzt, die zum Auflösen des Bildes in seine einzelnen Rasterpunkte verwendet wird.

Bei hochauflösenden Verfahren dieses Typs werden in der Regel 8 bis 16 Einzelpunkte pro Millimeter aufgebracht.

Bei Tintenstrahldruckverfahren wird ein solcher Standard angestrebt. Neuere und verbesserte Tintenstrahldrucker sind in der Lage, ebenfalls eine solche Auflösung zu erzielen.

Gegenwärtig ist die Diffusion der Tinte auf und/oder in das Substrat der limitierende Faktor bei den Gravur- und/oder Tintenstrahldruckverfahren, obgleich mit der Tiefdruckform und/oder dem Tintenstrahl ein hoher Standard bei der Auflösung erzielt werden könnte.

Bislang stellte man fest, dass der Tropfendurchmesser sich infolge Diffusion der Tinte um 100 bis 300 %, bezogen auf den Durchmesser des ursprünglich aufgetragenen Tropfens, vergrösserte.

Es ist relativ einfach, die in dem Tintenstrahl und die auf dem bedruckten Substrat erzeugten Tröpfchen zu messen; ein Vergleich der Tropfengrösse auf der Druckplatte mit der Tropfengrösse auf dem Substrat zeigt, dass die Diffusion des Tropfens etwa in der gleichen Grössenordnung der Tropfengrösse liegt, also etwa +100 % bis +300 % ausmacht.

Es wäre deshalb wünschenswert, diese Diffusion zu kontrollieren und herabzusetzen, um eine grössere Auflösung bei besagten Druckverfahren zu erreichen.

Bislang wird das Problem der Diffusion der Drucktinte durch Modifikation derselben angegangen, d.h. es werden beispielsweise viskositätsregelnde Additive eingesetzt oder es wurden der Tinte rasch trocknende Lösungsmittel zugesetzt.

Ferner werden verschiedene oberflächenaktive Mittel der Tinte zugesetzt; dies erfolgt hauptsächlich zur Herabsetzung der Oberflächenspannung der Drucktinte, um eine Benetzung des Substrates herbeizuführen, so dass die Tinte rasch vom Papier absorbiert wird und somit rasch trocknet.

Mit einer raschen Absorption der Drucktinte in die Substratoberfläche ist jedoch ein vertikales und laterales Spreiten der Tinte verbunden; dieses ist in der Regel unerwünscht, wenn beispielsweise eine hohe Farbdichte gewünscht wird.

Das laterale Spreiten des Tintenpunktes führt darüber hinaus zu einer Verringerung der Bildauflösung, da der Punkt vergrössert wird und somit die Trennung zwischen einem Einzelpunkt und seinen Nachbarn herabgesetzt wird.

Das laterale Spreiten ist in der Technik auch als Tintenverlauf (feathering) oder als Punktvergrösserung (dot-gain) bekannt.

Der gegenwärtige Stand der Technik des Tintenstrahldruckens mit gefärbten Drucktinten wird von Bjorkengreen et al. in Journal of Imaging Technology, 11, 1 - 3 (1985) diskutiert. Darin werden Tintenstrahlen in der Grössenordnung von 5 - 10 µm und Systeme, die Tropfen dieser Grössenordnung aus grösseren

Strahlöffnungen erzeugen, beschrieben.

Im US-Patent 4,419,388 wird ein Verfahren beschrieben, das das Verschmelzen der Tintenpunkte nach dem Druck verhindert. Dabei wird das Bild nach Aufbringen der Tintenstrahlen auf das Papier und nach dem Trocknen der Tinte mit einer wasserabstossenden Zusammensetzung beschichtet; diese Zusammensetzung enthält gewisse Alaune, die als wasserabweisende Papierbeschichtungsmittel bekannt sind. Dieses Verfahren kann allerdings die Punktvergrösserung oder den Tintenverlauf während der Bildherstellung nicht verhindern. Guenther und Putnam et al. beschreiben in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Auflage, 10, 897 (1980) und 16, 803 - 825 (1980) weitere Ansätze zur Kontrolle des Trocknens oder der Absorption der Tinte. In diesen Artikeln werden Additive für die Papierherstellung und insbesondere Papierleime beschreiben, die dem "Firniss" bei der Papierherstellung zugesetzt werden.

5

10

Solche Techniken beschreibt auch das kürzlich erschienene US-Patent 4,426,466 von Schwartz, worin Papierleime beschrieben werden, die sowohl öl- als auch wasserabweisende Eigenschaften verleihen.

Diese Leime werden dem Firnis zugegeben oder werden auf das fertige Papier appliziert; dabei verwendet man solche Mengen und solche Medien, so dass besagte Leime in die Cellulosefasern eindringen können.

15

Im US-Patent 4,442,172 von Oshima et al. wird eine Oberflächenbeschichtung für den Tintenstrahldruck vorgeschlagen. Dabei handelt es sich im wesentlichen um Gemische aus synthetischen Zeolithen und Glasfasern, wobei die Zeolithteilchen zu einer guten Tintenabsorption führen und die Glasfasern die laterale Ausbreitung der Tinte vermindern.

Es bleibt jedoch festzustellen, dass sich die Grösse der auf dem behandelten Papier aufgetragenen Tintenstrahltröpfchen um $\pm 2,7 - 5,5$ % von der Grösse der Tröpfchen auf entsprechend unbehandeltem Papier unterscheidet.

20

Schliesslich wird in der JP-OS 60-260,376 ein Aufzeichnungsmaterial beschrieben, das eine äussere und eine innere Tintenabsorptionsschicht enthält, wobei letztere Wasser und ein fluorhaltiges wasserabweisendes Mittel enthält.

Das Aufzeichnungsmaterial erlaubt eine verbesserte Reproduktion der Tröpfchendichte, des Farbtons und der Fähigkeit zur Absorption der Tinte.

25

Bei den bisherigen Ansätzen zum Verhindern des Tintenverlaufs und des Spreitens der übertragenen Tintentröpfchen werden also wasserabweisende Papierleime oder Beschichtungen oder wasserabweisende Zusätze in den Drucktinten verwendet.

Solche Verfahren sind teilweise wirksam, wenn man Drucktinten auf Wasserbasis verwendet; sie sind jedoch nur von begrenztem Wert, wenn Drucktinten auf Ölbasis oder auf Basis von Öl und anderen organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

30

Bei der Anwendung in Tintenstrahldruckern ist sogar die mit Tinten auf Wasserbasis erzielbare Punktgrösse etwa fünfmal so gross wie die Öffnung der Strahlmündung. Die Grösse dieser Mündung wird durch die Diffusionscharakteristik auf dem Papier und durch die zur Verfügung stehende Ausrüstung begrenzt, und die Auflösung bei Verfahren aus dem Stand der Technik wird durch die Grösse des aufgespritzten Tintenpunktes begrenzt.

35

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Druckverfahren zum Bedrucken von Papier, wobei die Grösse der durch das Druckverfahren zu übertragenden Tropfen verringert wird und wobei auch die Unabhängigkeit der einzelnen übertragenen Tropfen verminderter Grösse nach der Bildherstellung erhalten bleibt.

40

Ferner kann im Fadeometertest festgestellt werden, dass durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung die Farbdichte von Farbbildern und die Lebensdauer solcher Farbbilder in der Regel um bis zu 200 % vergrössert werden.

Solche und andere Ziele und Vorteile können durch die vorliegende Erfindung erreicht werden, die ein Verfahren zur Verbesserung der Auflösung und der Bildqualität von Druckverfahren darstellt, bei denen Tintentröpfchen übertragen werden oder bei denen Kontaktdruck ausgeübt wird.

45

Das Verfahren umfasst den Schritt des Kontaktierens der Tinte, welche in solchen Verfahren übliche Farbstoffe, Pigmente oder Farbstoff-Vorläufer enthält, mit einer zu bedruckenden Oberfläche; dabei ist besagte Oberfläche vor dem Bedrucken mit einer zusammenhängenden Beschichtung aus einer Zusammensetzung vorbehandelt, so dass besagte Oberfläche in einem solchen Ausmass öl- und wasserabweisende Eigenschaften besitzt, dass die Grenzflächenspannung zwischen Beschichtung und Tinte zur Ausbildung von einzelnen auf besagtem beschichtetem Substrat haftenden kugelförmigen Tröpfchen mit begrenzter Kontaktfläche zu besagtem Substrat führt.

50

In der Regel sind diese Tintentröpfchen halbkugelförmig und trocknen innerhalb der von der Grenzflächenspannung vorgegebenen Dimension auf dem beschichteten Substrat.

55

Ein weiteres Ergebnis des erfindungsgemässen Verfahrens ist die Reduktion der Grösse der gedruckten Punkte um mehr als die Hälfte, verglichen mit einem Kontrollexperiment (gleiche Tinte und gleicher Tintenstrahlschreiber). Ferner besteht ein Zusammenhang zwischen dem Durchmesser eines Tintenpunktes und der Lebensdauer der Farbdichte. Bei Reduktion der Dimension des Tintentröpfchens steigt die Lebensdauer der Farbdichte logarithmisch an.

60

Die Kombination von verringerter Punktgrösse und damit verbundener Farbdichte führt zu einer höheren Auflösung bei üblichen Tintenstrahldruckverfahren.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Abbildungen, die durch Druckverfahren, bei denen einzelne Punkte übertragen werden, erhältlich sind umfassend die Schritte.

65

- i) Aufbringen einer Beschichtung einer öl- und wasserabweisenden Zusammensetzung auf die zu bedruckende Oberfläche und
- ii) Kontaktieren der Drucktinte in Form diskreter Bereiche oder in Tropfenform mit der beschichteten Oberfläche.

Die Zusammensetzung zum Erzielen der öl- und wasserabweisenden Eigenschaften auf der zu bedruckenden Oberfläche enthält eine wirksame Menge eines fluoraliphatischen öl- und wasserabweisenden Netzmittels oder Derivates der allgemeinen Formel



worin R_f ein fluoraliphatischer Rest ist,

10 Q eine mehrwertige Brückengruppe ist, die wenigstens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung oder eine cyclische oder nicht cyclische Gruppe mit wenigstens einem Heteroatom aufweist oder ein Rest $-C_nH_{2n-}$ ist, worin n 1 bis 20 bedeutet, oder ein mehrwertiger cycloaliphatischer oder polycycloaliphatischer Rest ist, und

15 X eine Löslichkeits- oder emulgierbarkeitsvermittelnde Gruppe ist, die wenigstens eine ionisierbare Funktion im Molekül bereitstellt.

Bevorzugt liegen ein bis drei Gruppen R_f vor, die entweder identisch oder voneinander verschieden sein können.

R_f ist in der Regel eine ein- oder zweiwertige Gruppe enthaltend wenigstens drei vollständig fluorierte Kohlenstoffatome.

Die aliphatische Kette besitzt in der Regel eine Länge von 3 - 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise von 6 - 16 Kohlenstoffatomen und besonders bevorzugt von 8 Kohlenstoffatomen.

Die Hauptkette des Restes R_f kann geradkettig oder verzweigt sein oder es können Verzweigungen auftreten, so dass sich alicyclische Gruppen bilden, von denen jede fluoriert ist.

Q ist vorzugsweise eine mehrwertige Brückengruppe mit wenigstens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung oder eine cyclische oder nicht cyclische Gruppe mit wenigstens einem Heteroatom.

Die mehrwertige Brückengruppe Q umfasst beispielsweise die Reste, -O-, -S-, -N<, -CO-, -NR'-, -CONR'-, -CON<, -SO₂ N<, -SO₂ NR'-, -SO₂ -, -C_nH_{2n}-, -CH=CH-, -O-C₂H₄-, -C₆H₄-, -C₆H₃<, >C₆H₂<, -C₃H₃Cl-, -C₆Cl₄-, heteroaromatische Reste, cycloaliphatische Reste und polycyclische aliphatische Reste, worin R' Wasserstoff oder C₁ -C₄ -Alkyl ist und n 1 - 20 bedeutet.

Bevorzugte Brückengruppen sind die oben erwähnten schwefelhaltige Einheiten und -O-.

Als Gruppe X liegt wenigstens eine Löslichkeits- oder emulgierbarkeitsvermittelnde Gruppe vor, die eine ionisierbare Einheit bereitstellt, so dass das gesamte Molekül im Anwendungsmedium löslich oder emulgierbar ist.

35 Das bevorzugte Anwendungsmedium ist Wasser.

Löslichkeitsvermittelnde Gruppen, die für Wasser die oben gekennzeichneten Kriterien erfüllen, sind beispielsweise Carbonsäuren, deren Salze, Ester oder Anhydride; Amidsäuren; Urethane; Amine; Amide; Carbamate; lösliche Metallsalze, quaternäre Ammoniumsalze oder Ammoniumphosphate.

Besonders bevorzugt im Rahmen dieser Erfindung werden Ammoniumphosphate und Carbonsäuresalze.

40 Ganz besonders bevorzugte Gruppen X sind

- $(\text{COO}^\ominus)_m \text{Rm}^\oplus$ und $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{-(O)-} \frac{1}{3} \text{O} \text{-(O)-} \end{array} \text{R}^\oplus$, worin m 1, 2 oder 3 ist, 0 oder 2 bedeutet und Rm^\oplus ein ein- bis dreiwertiges Metal ist oder, falls m = 1, zusätzlich NH_4^\oplus oder hydroxyalkyl-substituiertes Ammonium sein kann.

Die oben gekennzeichneten Fluorverbindungen können durch an sich bekannte Verfahren hergestellt werden. Dazu zählen beispielsweise die elektrochemische Fluorierung und Telomerisation, wobei Zwischenprodukte entstehen, die mittels bekannter Verfahren in die gewünschten Fluorverbindungen übergeführt werden können. Bei solchen Verfahren handelt es sich beispielsweise um Hydrolyse, Kondensationsreaktionen oder Additionsreaktionen. Geeignete präparative Verfahren zur Herstellung solcher Fluorverbindungen und Zwischenprodukte werden beispielsweise im oben erwähnten Artikel von Guenther et al. beschrieben.

50 Repräsentative Beispiele für fluoralkoholische Verbindungen werden beispielsweise in den US-Patenten 3.989.725, 4.239.915, 4.267.087, 4.419.298, 4.426.666 und 4.515.640 erwähnt.

Die Herstellung und Identifizierung dieser Verbindungen ist in diesen US-Patenten beschrieben und der Inhalt dieser Patente ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Beschreibung.

55 Im allgemeinen verleihen die bevorzugten Verbindungen, welche zur Beschichtung verwendet werden, dem Substrat eine ausreichende Oberflächenenergie, so dass die Dimensionen des Tintentröpfchens oder -punktes auf der Oberfläche eingeschränkt werden und ein möglichst geringer Umfang erzielt wird, während die Tinte trocknet oder rasch in das Substrat oder die Beschichtung absorbiert wird.

Die im Einzelfall benötigte Grössenordnung der Oberflächenspannung wird durch die spezifische Geschwindigkeit der Tröpfchen im Tintenstrahl und durch Kenngrössen der Tinte, wie Viskosität, Grösse und Gehalt an Tintenzusätzen, bestimmt. Art und Menge der im Einzelfall ausgewählten oberflächenaktiven Komponente sollten daher sicherstellen, dass die fertiggestellte beschichtete Oberfläche nach dem Trocknen sowohl öl- als auch wasserabweisend ist, und dass dann flüssige Tropfen bei Kontakt Sphäroide minimalen Durchmessers bilden und rasch trocknen.

65 Infolge der verkleinerten Einflüsse diffundiert der Tintentropfen nicht lateral und kann deshalb nur innerhalb der Kontaktfläche in die Beschichtung und das darunterliegende Substrat eindringen. Die

netzmittelhaltigen Zusammensetzungen, welche für die Beschichtung verwendet werden, können ferner ein Applikationsmedium enthalten, beispielsweise Wasser, organische Lösungsmittel oder Gemische davon. Es können auch übliche Zusätze und Hilfsmittel in diesen Beschichtungsmitteln enthalten sein. Beispiele dafür sind Verlaufmittel, Pigmente, UV-Absorber, Lichtstabilisatoren, Füllstoffe, Aufrauhmittel, Weichmacher, Streckmittel, wasserabstossende Zusätze und andere Additive, die man üblicherweise zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen für Papier oder für zu bedruckende Filme einsetzt.

Im Falle des Tintenstrahldruckes sollte das Beschichtungsmittel in einer Menge von 0,05 - 1,0 g/m², vorzugsweise 0,05 - 0,10 g/m², auf das Substrat appliziert werden und das Beschichtungsmittel sollte 0,005 - 10 Gew.%, vorzugsweise 0,005 - 2 Gew.%, bezogen auf die Zusammensetzung, an oberflächenaktiver Komponente enthalten, damit man die gewünschte Kontrolle der Punktdichte und des Punktdurchmessers erzielt.

Zum Beschichten des Substrates kann jedes übliche Beschichtungsverfahren verwendet werden.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann jedes Substrat als Druckoberfläche verwendet werden, das mit einer Zusammensetzung beschichtet werden kann, welche nach dem Trocknen einen zusammenhängenden Film von Beschichtungsmittel ergibt, der die weiter oben definierte Oberflächenspannung und öl- und wasserabweisende Eigenschaften besitzt.

So eignen sich beispielsweise geleimte und ungeleimte Feinpapiere zur Beschichtung, in der oben beschriebenen Weise und ergeben hochaufgelöste Abbildungen gemäss der vorliegenden Erfindung.

Die Papiere können Cellulosefasern oder andere Fasern oder Gemische solcher Fasern enthalten.

Neben den üblicherweise verwendeten filzartigen Papieren lässt sich das erfindungsgemässe Verfahren auch auf neuerdings eingesetzte Papiere, welche aus Polymerschuppen hergestellt werden, oder auf Druckoberflächen aus Polymerfilmen ausführen. All diese Substrate lassen sich mit öl- und wasserabweisenden Beschichtungen versehen und im Verfahren dieser Erfindung verwenden.

Bevorzugt eingesetzte Druckoberflächen sind Oberflächen von Substraten ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus zusammenhängenden Filmen und Schichten aus gewobenen oder nicht gewobenen synthetischen oder polymeren Fasern oder Teilchen oder aus Cellulosefasern oder -teilchen.

Die oben gekennzeichnete Erfindung eignet sich für den Einsatz bei einer Vielzahl von Druckverfahren. Sie ist in der vorliegenden Beschreibung und in den gegebenen Beispielen jedoch anhand des Tintenstrahldruckverfahrens erläutert, da die einzelnen und getrennten Tintenstrahltröpfen einer direkten Messung zugänglich sind, wenn sie die Schreiberöffnungen verlassen, sich durch den Luftspalt bewegen, auf die zu bedruckende Oberfläche auftreffen und auf der Oberfläche eintrocknen. Man kann also anhand dieses Verfahrens die Erfindung genauer untersuchen, sowie ihre Wirkung und die Gründe für die erzielten Ergebnisse erklären.

Tintenstrahldrucker sind in der Regel kleine Tischgeräte mit denen sich im allgemeinen vergleichbare Ergebnisse erzielen lassen wie mit einer grossen Offset-Druckpresse. Sie eignen sich insbesondere zur Reproduktion von Texten, Zeichnungen oder Farbbild-Photographien. Solche Drucker werden üblicherweise als "berührungslos arbeitend" bezeichnet, da keine Druckplatte oder -rolle benötigt wird, die mit dem zu bedruckenden Material in Kontakt kommt.

Ein Tintenstrahldrucker sprüht in der Regel eine Folge von mikroskopisch kleinen Tintentröpfchen auf das Papier, so dass ein Bild entsteht.

Bei diesen Druckverfahren bestehen bislang noch einige Probleme hinsichtlich der Bildauflösung und der Lichtstabilität der Abbildungen.

Die vorliegende Erfindung führt zu einer Verbesserung dieser Bildeigenschaften.

Drucktinten für Tintenstrahldruck die auf Wasserbasis aufgebaut sind, enthalten in der Regel Feuchthaltemittel, um das Verdampfen aus dem Tintenvorratsgefäss und somit das Verstopfen der Schreiberöffnung zu verhindern. Wenn die Tinte allerdings die Schreiberöffnung verlassen hat und auf dem Papier aufgetroffen ist, wird ein möglichst rasches Trocknen des Tropfens gefordert.

Hersteller von Druckpapieren für den Tintenstrahldruck haben dieses Problem durch Herstellung von relativ absorbierenden Papieren zu lösen versucht (mit PVA- und Silikatgehalt). Die Absorptionsfähigkeit des Papiers verhindert das Verlaufen der Tinte teilweise. Beim Auftreffen auf die Papieroberfläche vergrössert sich der Tintentropfen jedoch um ein Mehrfaches der Ausmasse des ursprünglichen Tropfens.

Zur Verbesserung der Bildqualität ist es daher nützlich, wenn man die Grösse der Tintentropfen auf dem Papier kontrollieren kann und die Auflösung von Tintenstrahldruck-Farbbildern durch Zusatz von öl- und wasserabweisenden Netzmitteln zu Beschichtungen von Tintenstrahlschreiber Papieren vergrössert.

Diese Art der Kontrolle bietet mehrere Vorteile:

- a) Verbesserte Auflösung der Tintenstrahlabbildungen,
- b) vergrösserte Lebensdauer der Farbdichte und
- c) erhöhte Farbdichte.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1: Eine Reihe von öl- und wasserabweisenden Beschichtungszusätzen werden auf ihre Verwendbarkeit untersucht, die Tropfendichte und die Tropfendurchmesser von durch Tintenstrahldruck erzeugten Abbildungen zu kontrollieren.

Man stellt Testbeschichtungen auf nicht geleimten Papier (Schoeller C-15 Papier) her und verwendet eine Auftragsmenge von 0,1 g/m² (bezogen auf die Menge an nichtflüchtigen Bestandteilen). Die Basisformulierung für die Beschichtungsmittel besteht aus:

13,01 g Polyvinylalkoholspänen (M.G. 22,000),

1,00 g Netzmittel (Nical BX, (8 % w/v) und bis zu einer Gesamtmenge von 100,00 g deionisiertem Wasser.

Die gebrauchsfertigen öl- und wasserabweisenden Beschichtungsmittel werden durch Vermischen der Suspensionen A und B hergestellt:

- 5 A. 0,73 g des jeweiligen Additivs
15,00 g deionisiertes Wasser
- B. 12,60 g der oben definierten Basisformulierung
2,00 g kolloidaler Kieselsäure.

10 Die Suspensionen A und B werden vermischt und dann in einem Ultraschallbad dispergiert. Der pH Wert wird mit Natronlauge auf 7,0 eingestellt. Mit der erhaltenen Beschichtungslösung wird das ungeleimte Papier behandelt. Man verwendet dabei eine Rakel (Meyer #2) und beschichtet mit einer Geschwindigkeit von etwa 11,4 cm/min. Die Auftragsmenge beträgt etwa 0,1 g/m². Nach dem Beschichten wird das Papier zwei Minuten bei 50°C getrocknet.

15 Auf diesem beschichteten Papier werden Tintenstrahlabbildungen erzeugt. Im Vergleichsversuch wird ähnliches Papier verwendet, das jedoch nicht beschichtet ist.

Die Dichte einzelner ausgewählter Tropfen in den Testbildern wird mit einem Mikrodensitometer bestimmt, dessen Spaltlänge 63 µm und dessen Spaltbreite 0,8 µm beträgt. Bei der Aufzeichnung entspricht 1 Millimeter auf dem Schreiberastab 1,99 µm.

20 In Tabelle I sind die der unterschiedlichen öl- und wasserabweisenden Zusätze aufgeführt, die in den Beschichtungszusammensetzungen verwendet werden. Ferner enthält diese Tabelle die Mikrodichte der gedruckten Tintenpunkte und den Durchmesser dieser Punkte.

Bei den Zahlenangaben handelt es sich um Mittelwerte, die von repräsentativen Tintenpunkten der Probe aus unterschiedlichen Durchläufen des Mikrodensitometers erhalten werden.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle I

Versuch	Additiv	Dichte	Punktdurchmesser (µm)
Vergleich	—	0,96	305
A	$(R_f-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-O)_3-P(O^-)_n(H_2N^+(CH_2-CH_2-OH)_2)_n$	0,98	163
B		1,05	135
C	$(R_f-CH_2-CH_2-S-)_2C(CH_3)-CH_2-CH_2-COO^-(H_2N^+(CH_2-CH_2-OH)_2)_2$	1,05	134
D	Lodyne T-33 (Ciba-Geigy Corporation)	0,94	134
E	$(R_f-CH_2-CH_2-O)_2-P(O^-)_2(H_2N^+(CH_2-CH_2-OH)_2)_2$	1,08	135
F	$(R_f-SO_2-N(C_2H_5)-CH_2-CH_2-O)_2-P(O^-)_2(H_4N^+)_2$	1,09	159
G	$R_f-SO_2-N(C_2H_5)-CH_2-CH_2-O-P(O^-)_2(H_4N^+)_2$	0,98	269
H	$R_f-SO_2-N(C_2H_5)-CH_2-CH_2-COO^+K^+$	0,98	262

Verbindungen A und E: R_f ist ein Gemisch aus $-C_6F_{13}$, $-C_8F_{17}$ und $-C_{10}F_{21}$.
 Verbindungen F, G und H: R_f ist $-C_8H_{17}$

Verbindungen B und D: R_f ist ein Gemisch aus $-C_6 F_{13}$, $-C_8 F_{17}$, $-C_{10} F_{21}$ und $-C_{12} F_{25}$.

Verbindung C: R_f ist ein Gemisch aus $-C_8 F_{17}$, $-C_{10} F_{21}$ und $-C_{12} F_{25}$.

Aus den Werten der Tabelle I ist ersichtlich, dass das erfindungsgemässe Verfahren in der Regel zu einer Verringerung der Tropfengrösse um mehr als die Hälfte des Kontrollversuchs führt.

5 Beispiel 2: Die gemäss Beispiel 1 hergestellten Proben werden in einem Xenon-Fadeometer 18,4, 39,7, 55,4 und 77,2 Stunden belastet. Nach jeder Unterbrechung werden die Werte der makroskopischen Dichte (Apertur 3 mm) von dunkelblauen (cyan), magentaroten, gelben und schwarzen Punkten ermittelt. In den Tabellen II, III und IV werden die Dichten der einzelnen Farben jeweils nach der Fadeometerbelastung aufgeführt.

10

Tabelle II: Verbliebene Schwarzdichte (in %) während des Fadeometer-
testes

15

20

25

30

Zusatz	Belastungsdauer (h)			
	18,4	39,7	55,4	77,2
Kontrolle	92	71	58	46
A	94	85	72	56
B	100	87	85	67
C	100	88	77	66
D	100	95	95	97
E	100	88	88	78
F	100	84	76	62
G	81	63	54	41
H	80	61	49	35

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle III: Verbliebene Magentarotdichte (in %) während des Fadeometer-
metertests

Zusatz	Belastungsdauer (h)		
	18,4	39,7	55,4
Kontrolle	80	41	22
A	88	64	49
B	98	70	54
C	87	64	49
D	88	61	79
E	89	67	55
F	81	53	31
G	60	37	24
H	65	44	17

Tabelle IV: Verbliebene Cyandichte (in %) während des Fadeometer-
testes

Zusatz	Belastungsdauer (h)			
	18,4	39,7	55,4	77,2
Kontrolle	85	74	69	62
A	96	90	93	51
B	94	85	78	81
C	98	89	88	85
D	100	94	94	92
E	95	84	86	86
F	98	89	86	80
G	82	71	67	61
H	75	64	59	55

Aus den Tabellen II, III und IV ist ersichtlich, dass die Lebensdauer der Farbdichte in einer Vielzahl von Fällen durch den Einsatz der Additive erhöht wird.

Ferner kann durch statistische Analyse gezeigt werden, dass eine 82%ige Korrelation zwischen dem Durchmesser des Tintentropfens und der Lebensdauer der Farbdichte besteht.

Dieser Zusammenhang wird in Abbildung 1 dargestellt, worin diese Korrelation für den magentaronen Farbstoff angegeben wird.

Dieser Farbstoff wird ausgewählt, da er von den in Farbtinten für den Tintenstrahldruck verwendeten Farbstoffen die geringste Lichtechtheit aufweist.

Die Farbdichte nach dem Belichten ist eine wichtige Eigenschaft auf dem Gebiet des Tintenstrahldruckverfahrens, da für diese Methode weitere Anwendungsgebiete erschlossen werden sollen. Beispielsweise sollen Gravurverfahren bei der Herstellung grossflächiger Anschlagtafeln für die Werbung durch solche Verfahren ersetzt werden.

Solche Werbetafeln sind extremen Witterungsbedingungen ausgesetzt. Fadeometer-tests sind nützliche Hilfsmittel zur Abschätzung der Lebensdauer bei Langzeitbelastung.

Man erkennt also, dass die Beschichtungen, die im Druckverfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden, eine höhere Bildauflösung gestatten, da die Unabhängigkeit der einzelnen gedruckten Punkte gewahrt bleibt. Die Punkte verlaufen nicht ineinander durch Verschmieren und laterale Diffusion der Tinte und somit wird das verschwommene Aussehen vermieden, das häufig auf Druckerzeugnissen des Tintenstrahldrucks, des Hochdrucks oder des Gravurdrucks zu erkennen ist, bei denen unbeschichtete Papiere oder

geleimte oder beschichtete Papiere verwendet werden, welche nur wasserabstossende oder nur ölabbstossende Eigenschaften besitzen.

Beim erfindungsgemässen Druckverfahren werden spezifisch beschichtete Papiere verwendet, wodurch die Tintentröpfchen sich perlartig anordnen und somit kleinere Tröpfchen auf dem Papier ergeben, wodurch die Fläche, innerhalb derer die Farbstoffe absorbiert werden, begrenzt wird. Ferner nimmt mit dem abnehmenden Tropfendurchmesser die Lebensdauer der Farbdichte logarithmisch zu (vgl. Abbildung 1), und die durch die erfindungsgemässe Methode erhältliche Bildauflösung wird auch nach langer Belastung der Abbildung gegeben sein.

Die vorliegende Erfindung stellt also einen neuen Ansatz zur Verbesserung von durch Einzelpunktdruckverfahren erhältliche Abbildungen dar. Dabei wird die zu bedruckende Oberfläche in der oben gekennzeichneten Weise beschichtet.

Variationen der Verfahrensschritte, Mengenverhältnisse und Materialien sind selbstverständlich möglich und sind von der in den nachfolgenden Ansprüchen definierten Erfindung ebenfalls umfasst.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verbesserung der Qualität von Abbildungen, die durch Druckverfahren, bei denen einzelne Punkte übertragen werden, erhältlich sind umfassend die Schritte.

i) Aufbringen einer Beschichtung eines öl- und wasserabweisenden Netzmittels der allgemeinen Formel



auf die zu bedruckende Oberfläche, worin R_f ein fluoraliphatischer Rest ist,

Q eine mehrwertige Brückengruppe ist, die wenigstens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung oder eine cyclische oder nicht cyclische Gruppe mit wenigstens einem Heteroatom aufweist, oder ein Rest $-C_nH_{2n-}$ ist, worin n 1 bis 20 bedeutet, oder ein mehrwertiger cycloaliphatischer oder polycycloaliphatischer Rest ist, und

X eine Löslichkeits- oder dispergierbarkeitsvermittelnde Gruppe ist, die wenigstens eine ionisierbare Funktion im Molekül bereitstellt, und

ii) Kontaktieren der Drucktinte in Form diskreter Bereiche oder in Tropfenform mit der beschichteten Oberfläche.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin ein bis drei Reste R_f vorliegen und R_f eine ein- oder zweiwertige fluoraliphatische Gruppe ist, die wenigstens drei vollständig fluoriierte C-Atome und eine geradkettige, verzweigte oder cycloaliphatische C_3-C_{20} Gruppe aufweist.

3. Verfahren gemäss Anspruch 2, worin besagte aliphatische Gruppe 8 C-Atome aufweist.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin Q eine mehrwertige Brückengruppe ist, die wenigstens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung oder eine cyclische oder nicht cyclische Gruppe mit wenigstens einem Heteroatom aufweist.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin Q ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus $-O-$, $-S-$, $-N<$, $-CO-$, $-NR'-$, $-CONR'-$, $-CON<$, $-SO_2 N<$, $-SO_2 NR'-$, $-SO_2 -$, $-C_nH_{2n-}$, $-CH=CH-$, $-OC_2H_4-$, C_6H_4- , $-C_6H_3<$, $>C_6H_2<$, $-C_6H_3Cl-$, $-C_6Cl_4-$, heteroaromatischen Resten, cycloaliphatischen Resten und polycycloaliphatischen Resten, worin R' Wasserstoff oder C_1-C_4 Alkyl ist und n 1 bis 20 bedeutet.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, worin Q ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus $-O-$, $-S-$, $-SO_2 N<$, $-SO_2 NR'-$, $-SO_2 -$ und $-CH=CH-$.

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin X ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Carbonsäuren, Salzen von Carbonsäuren, Estern und Anhydriden, Amidsäuren, Urethane, Aminen, Amiden, Carbamaten, löslichen Metallsalzen, quaternären Ammoniumsalzen oder Ammoniumphosphaten.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7, worin X ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus $-(COO^-) R_m^{\oplus}$ und $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \end{matrix} (O)_n R^{\oplus}$ worin m 1, 2 oder 3 ist, o 1 oder 2 bedeutet und R_m^{\oplus} ein ein- bis dreiwertiges Metall ist oder, falls m = 1, zusätzlich NH_4^{\oplus} oder ein hydroxyalkylsubstituiertes Ammonium sein kann.

9. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin besagtes Netzmittel in einem wässrigen Medium aufgebracht wird.

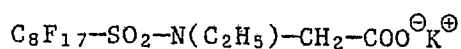
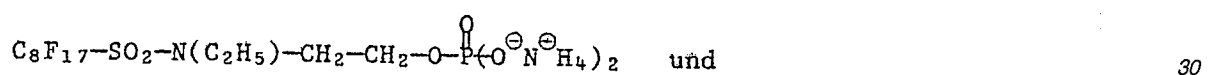
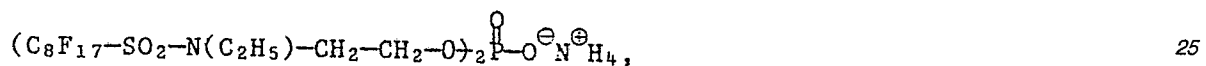
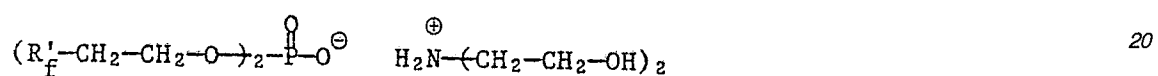
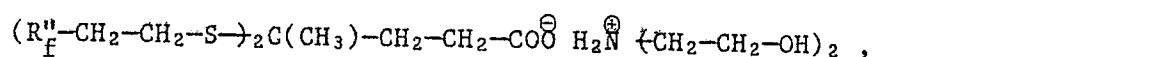
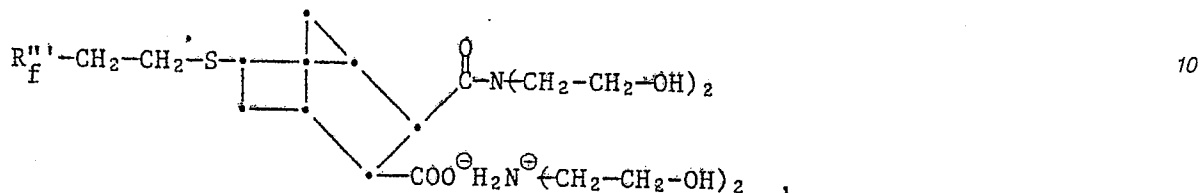
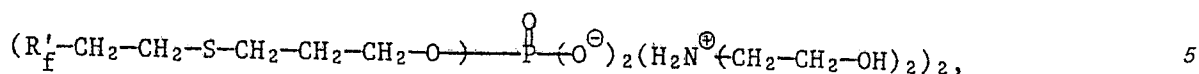
10. Verfahren gemäss Anspruch 9, worin besagte wässrige Zusammensetzung 0,005 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Zusammensetzung, des Netzmittels enthält und in einer Menge von 0,05 bis 1,0 g/m² aufgebracht wird.

11. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin besagte Oberfläche die Oberfläche eines Substrates ist, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus zusammenhängenden Filmen und Schichten aus gewobenen oder nicht gewobenen synthetischen oder polymeren Fasern oder Teilchen oder aus Cellulosefasern oder -teilchen.

12. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin eine Tinte auf Wasserbasis verwendet wird.

13. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin eine Tinte auf Ölbasis verwendet wird.

14. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin besagtes Netzmittel ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus



worin R_f' ein Gemisch von Resten der Formeln $-C_6 F_{13}$, $-C_8 F_{17}$ und $-C_{10} F_{21}$ ist, R_f'' ein Gemisch von Resten der Formeln $-C_8 F_{17}$, $-C_{10} F_{21}$ und $-C_{12} F_{25}$ ist und R_f''' ein Gemisch von Resten $-C_6 F_{13}$, $-C_8 F_{17}$, $-C_{10} F_{21}$ und $-C_{12} F_{25}$ ist.

0252884

Abbildung 1: Lebensdauer der Farbdichte in Abhängigkeit des Durchmessers eines Tintentropfens

