



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 602 12 758 T2 2007.04.19

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 254 931 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 602 12 758.0

(96) Europäisches Aktenzeichen: 02 252 753.5

(96) Europäischer Anmeldetag: 18.04.2002

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 06.11.2002

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 28.06.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 19.04.2007

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C09D 11/00 (2006.01)  
C09B 67/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
**845870** 30.04.2001 US

(74) Vertreter:  
**Schoppe, Zimmermann, Stöckeler & Zinkler, 82049  
Pullach**

(73) Patentinhaber:  
**Hewlett-Packard Development Co., L.P., Houston,  
Tex., US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB, NL**

(72) Erfinder:  
**Tyvoll, David, La Jolla, CA 92037, US**

(54) Bezeichnung: **Anisotropische Pigmente für den 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 eingelebt, 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 Technik

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf anisotrope Farbmittel und Tintenstrahltintenzusammensetzungen, die anisotrope Farbmittel aufweisen. Diese anisotropen Farbmittel sind höchst stabil und können entworfen sein, um ein verbessertes Chroma, einen verbesserten Glanz, eine verbesserte Glanzeinheitlichkeit, eine verbesserte Schmiererechtheit, eine verbesserte Druckqualität, eine verbesserte Trocknungszeit und einen verbesserten Widerstand gegenüber Wasser zu liefern, wenn dieselben auf ein Medium aufgebracht sind. Zudem sind Tinten, die mit diesen neuen Farbmitteln formuliert sind, bei einem Tintenstrahldrucken nützlich, einschließlich eines thermischen Tintenstrahldruckens, einer piezoelektrischen Tintenstrahldruckens und eines kontinuierlichen Tintenstrahldruckens.

## Technischer Hintergrund

**[0002]** Die meisten kommerziell verwendeten Farbmittel sind entweder diskrete Farbstoffe oder dispergierte Pigmente. In dem Fall der Letzteren ist das Pigmentpartikel typischerweise entweder mit Polymeren (durch nichtkovalente Wechselwirkungen) dispergiert oder kovalent mit löslich machenden Moietäten modifiziert (wobei „selbstdispergierte“ Pigmente gebildet werden). In keinem Fall ist die resultierende räumliche Homogenität (oder Inhomogenität) des diskreten Partikels von Belang.

**[0003]** Dies schreibt zwangsläufig vor, dass keine Reihenfolge oder Strukturierung der Farbmittel an dem bedruckten Substrat nachfolgend auferlegt werden kann. Dies ist ein bedeutsamer Punkt, weil derselbe bestimmten Leistungsfähigkeitsattributen der Pigmente, insbesondere Chroma und Glanz (und Glanzeinheitlichkeit), feste Grenzen setzt. In der Branche ist gut bekannt, dass Pigmente hinsichtlich Chroma und Glanz auf nichtspezialisierten Medien Farbstoffen unterlegen sind. Ein Teil dieses Mangels an Leistungsfähigkeit ist direkt der amorphen Beschaffenheit des Pigments selbst und der daraus folgenden amorphen Beschaffenheit des Pigmentensembles auf dem Substrat zuzuschreiben.

**[0004]** Tintenstrahldrucker bieten eine kostengünstige, qualitativ hochwertige und vergleichsweise rauschfreie Option zu anderen Typen von Druckern, die häufig bei Computern verwendet werden. Derartige Drucker setzen ein Widerstandselement in einer Kammer ein, die mit einem Ausgang für Tinte versehen ist, um von einem Plenum aus einzutreten. Das Plenum ist mit einem Reservoir zum Speichern der Tinte verbunden. Eine Mehrzahl derartiger Widerstandselemente sind in einem Druckkopf in einem speziellen Muster angeordnet, das ein Grundelement

genannt wird. Jedes Widerstandselement ist einer Düse in einer Düsenplatte zugeordnet, durch die Tinte zu einem Druckmedium hin ausgestoßen wird. Die gesamte Anordnung von Druckkopf und Reservoir bildet einen Tintenstrahlstift.

**[0005]** In Betrieb ist jedes Widerstandselement über eine leitfähige Bahn mit einem Mikroprozessor verbunden, wobei stromtragende Signale bewirken, dass eines oder mehrere ausgewählte Elemente sich erwärmt oder sich erwärmen. Das Erwärmen erzeugt eine Tintenblase in der Kammer, die durch die Düse hindurch zu dem Druckmedium hin ausgestoßen wird. Auf diese Weise bildet ein Abfeuern einer Mehrzahl derartiger Widerstandselemente in einer speziellen Reihenfolge in einem gegebenen Grundelement alphanumerische Schriftzeichen, führt eine Flächenausfüllung durch und liefert andere Druckfähigkeiten an dem Medium.

**[0006]** Tintenstrahltinten, die bei einem thermischen Tintenstrahldrucken verwendet werden, weisen typischerweise ein Farbmittel und ein Trägermittel auf, wobei das Trägermittel häufig Wasser und andere Flüssigkeiten mit relativ niedriger Oberflächenspannung enthält.

**[0007]** Wie es oben angemerkt ist, gibt es zwei allgemeine Klassifikationen von Farbmitteln: farbstoffbasiert und pigmentbasiert. Farbstoffe weisen den Vorteil auf, dass dieselben wasserlöslich sind. Probleme bei Farbstoffen umfassen jedoch eine schlechte Wasserechtheit, eine schlechte Schmiererechtheit, eine schlechte Verlaufssteuerung zwischen Farben und eine schlechte Lichtechtheit. Pigmente sind allgemein wasserunlöslich und erfordern ein Dispergiermittel oder eine andere Einrichtung, um dieselben wasserlöslich zu machen. Bei den nichtkovalent dispergierten Pigmenten sind die Beschaffenheit des Dispergiermittels und das Massenverhältnis von Pigment zu Dispergiermittel die Faktoren, die gesteuert werden. Bei den selbstdispersierten Pigmenten sind die Beschaffenheit der kovalent gebundenen löslich machenden Gruppen und die Dichte derselben an der Pigmentoberfläche die Faktoren, die gesteuert werden. Von dem Bezugssystem des Farbmittels aus sind diese Modifikationen naturgemäß räumlich zufällig. Die resultierenden Pigmente sind somit ein statistisches Ensemble der Dispersionsprozesse.

**[0008]** Obwohl der relevante Stand der Technik viele Beispiele von Tintenstrahltintenformulierungen enthält, die diese Farbmittel verwenden, besteht ein Bedarf nach Tintenzusammensetzungen, die stabile, wasserlösliche Farbmittel aufweisen, die ein verbessertes Chroma, einen verbesserten Glanz, eine verbesserte Glanzeinheitlichkeit, eine verbesserte Schmiererechtheit, eine verbesserte Druckqualität, eine verbesserte Trocknungszeit und einen verbesserten Widerstand gegenüber Wasser liefern, wenn

dieselben auf ein Medium aufgebracht sind.

**[0009]** Das US-Patent Nr. 5,886,065 offenbart eine Tintenzusammensetzung, die (a) ein Trägermittel, das zumindest ein organisches Lösungsmittel und zumindest ein wasserlösliches oberflächenaktives Mittel oder amphiphiles Polymer aufweist; (b) zumindest ein partiell chemisch modifiziertes, wasserlösliches Farbmittel; und (c) Wasser aufweist.

**[0010]** Das US-Patent Nr. 5922118 offenbart ein modifiziertes farbiges Pigment, das ein farbiges Pigment aufweist, an dem zumindest eine organische Gruppe gebunden ist.

#### Offenbarung der Erfindung

**[0011]** Gemäß der Erfindung ist eine Tintenstrahl tintenzusammensetzung vorgesehen, die ein Farbmittel aufweist, das sowohl wasserlöslich ist als auch zwei oder mehr diskrete, kovalent gebundene Substituenten an dem Farbmittelpartikel enthält. Diese Anlagerungen können homogen oder inhomogen an dem Partikel angeordnet sein; die Anlagerungen sind jedoch nicht wie typische bisher verwendete Pigmente zufällig gebunden.

**[0012]** Bei diesem Ausführungsbeispiel sind Farbmittel auf eine derartige Weise synthetisiert, dispergiert oder modifiziert, dass die resultierenden diskreten Partikel mit Bezug auf die Dispergiermittel, Polymere oder anderen gebundenen Zusatzstoffe derselben anisotrop sind. Mit anderen Worten sind auf einer mikroskopischen oder molekularen Ebene eine oder mehrere „Seiten“ oder „Flächen“ des Partikels zweckmäßigerweise von einer anderen Fläche oder anderen Flächen chemisch/physikalisch unterschiedlich. Anders gesagt soll der Dispersionsprozess nun eine Anisotropie, eine unterschiedliche Morphologie und/oder Chiralität auf das Pigment übertragen. Dies wird mit der Absicht vorgenommen, eine zwei- und dreidimensionale Struktur auf das resultierende bedruckte Substrat zu übertragen.

**[0013]** Durch ein Erzeugen anisotroper Farbmittel und dadurch Beeinflussen der resultierenden Ausrichtung der Partikel auf dem Substrat ist es möglich, die Oberflächenenergie des bedruckten Substrats einen wesentlichen Grad zu verändern. Dies resultiert in Verbesserungen an Eigenschaften, wie beispielsweise einer verbesserten Wasserechtheit, einer verbesserten Schmirechtheit, einem verbesserten Chroma und einem verbesserten Glanz.

**[0014]** Man kann spezifische Stellen oder Flächen an dem Farbmittel entwerfen, um bevorzugt mit dem Substrat, der Umgebung oder beidem in Wechselwirkung zu treten. Moleküle ähnlich oberflächenaktiven Mitteln können an einer Seite der Farbmittel gebunden sein, um dasselbe an dem Substrat zu „veran-

kern“, während hydrophobe oder nichtbenetzende Moietäten (Fluorpolymere, Siloxane, etc.) entworfen sein können, um an der Oberfläche vorhanden zu sein.

**[0015]** Es gibt mehrere Möglichkeiten, wie die Farbmittel dieser Erfindung anisotrop dispergiert sein können. Während diese Verfahren auf dem Gebiet eines molekularen Entwurfs und einer Synthese bekannt sind, umfassen Beispiele Folgendes:

- das Vorhandensein eines sterischen Volumens an einem Dispergiermittel derart, dass die Region um die Anlagerungsstelle herum nicht mehr für nachfolgende Reaktionen verfügbar ist. Dies kann auch als eine partielle Verkapselung betrachtet werden.
- die Verwendung von biphasigen oder heterogenen Reaktionen, bei denen lediglich ein Teil der Pigmentoberfläche gegenüber den Reagenzien freigelegt ist.
- eine Modifikation der gesamten Oberfläche eines größeren Partikels mit einem nachfolgenden Aufbrechen, wodurch unreagierte Oberflächen freigelegt werden.

**[0016]** Tinten, die diese anisotropen Farbmittel aufweisen, sind bei einem Reduzieren des Verschmierruns sehr wirksam und weisen eine erhöhte Wasserechtheit, einen erhöhten Glanz, eine erhöhte Glanzeinheitlichkeit und eine verbesserte Druckqualität auf. Die Tinte kann weitere Komponenten enthalten, um bei einem Liefern einer verbesserten Druckqualität und Leistungsfähigkeit bei einem Tintenstrahldrucker zu helfen.

**[0017]** Zusätzlich ist ein Verfahren zum Tintenstrahldrucken vorgesehen, das die offebarten Tinten verwendet und die Eigenschaften der Tinten ausnutzt.

**[0018]** Alle Konzentrationen hierin sind in Gewichtsprozent, außer wenn anderweitig angegeben. Die Reinheit aller Komponenten ist diese, die bei einer normalen kommerziellen Praxis für Tintenstrahlinten eingesetzt wird. Alle Druckschriften sind durch Bezugnahme hierdurch aufgenommen.

#### Beste Modi zum Ausführen der Erfindung

**[0019]** Ein Beispiel von anisotropen Farbmitteln, die hierin nützlich sind, umfasst modifizierte schwarze Pigmente, die von Farbmittellieferfirmen wie Cabot Corp. und Orient Chemical erhältlich sind. Viele Pigmente sind in der Praxis dieser Erfindung nützlich. Die folgenden Pigmente weisen eine partielle Liste von nützlichen Farbmitteln bei dieser Erfindung auf.

**[0020]** Paliogen® Orange, Heliogen® Blue L 6901F, Heliogen® Blue NBD 7010, Heliogen® Blue K 7090, Heliogen® Blue L 7101F, Paliogen® Blue L 6470, Heliogen® Green K 8683 und Heliogen® Green L 9140

sind alle von BASF erhältlich.

**[0021]** Die folgenden Pigmente sind von Cabot erhältlich: Monarch® 1400, Monarch® 1300, Monarch® 1100, Monarch® 1000, Monarch® 900, Monarch® 880, Monarch® 800 und Monarch® 700.

**[0022]** Die folgenden Pigmente sind von Ciba erhältlich: Chromophtal® Yellow 3G, Chromophtal® Yellow GR, Chromophtal® Yellow 8G, Igrazin® Yellow 5GT, Igralite® Rubine 4BL, Monastral® Magenta, Monastral® Scarlet, Monastral® Violet R, Monastral® Red B und Monastral® Violet Maroon B.

**[0023]** Die folgenden Pigmente sind von Columbian erhältlich: Raven 7000, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000 und Raven 3500. Die folgenden Pigmente sind von Degussa erhältlich: Color Black FW 200, Color Black FW 2, Color Black FW 2V, Color Black FW 1, Color Black FW 18, Color Black S 160, Color Black S 170, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4, Printex U, Printex V, Printex 140U und Printex 140V. Tipure® R-101 ist von DuPont erhältlich. Die folgenden Pigmente sind von Heubach erhältlich: Dalamar® Yellow YT-858-D und Heucophthal® Blue G XBT-583D. Die folgenden Pigmente sind von Hoechst erhältlich: Permanent Yellow GR, Permanent Yellow G, Permanent Yellow DHG, Permanent Yellow NCG-71, Permanent Yellow GG, Hansa Yellow RA, Hansa Brilliant Yellow 5GX-02, Hansa Yellow-X, Novoperm® Yellow HR, Novoperm® Yellow FGL, Hansa Brilliant Yellow 10GX, Permanent Yellow G3R-01, Hostaperm® Yellow H4G, Hostaperm® Yellow H3G, Hostaperm® Orange GR, Hostaperm® Scarlet GO und Permanent Rubine F6B. Die folgenden Pigmente sind von Mobay erhältlich: Quindo® Magenta, Indofast® Brilliant Scarlet, Quindo® Red R6700, Quindo® Red R6713 und Indofast® Violet. Die folgenden Pigmente sind von Sun Chemical erhältlich: L74-1357 Yellow, L75-1331 Yellow und L75-2577 Yellow.

**[0024]** Beispielsweise können die anisotropen Farbmittel für eine Verwendung bei der vorliegenden Tintenformel chemische Modifikationen aufweisen, um eine Wasserlöslichkeit auf das Partikel zu übertragen. Unter typischen chemischen Prozessen besteht die resultierende Oberfläche des Pigments aus zufällig platzierten hydrophilen Substituenten, wie beispielsweise Carboxylat-, Phosphat- und/oder Sulfonatfunktionalitäten für anionische Pigmente und Amonium-, quaternären Amonium- oder Phosphoniumfunktionalitäten für kationische Pigmente. Für diese Erfindung wären die wasserlöslichen Substituenten bei diskreten Positionen an der Oberfläche kovalent an dem Pigmentpartikel gebunden, während ein hydrophober Substituent bei speziell ausgewählten Stellen benachbart zu oder gegenüber den hydrophilen Stellen platziert sein könnte. Somit ist ermöglicht, dass das Pigment wasserlöslich und für Tintenstrahl-

tintenformulierungen geeignet ist, doch wenn dasselbe auf die Medien aufgebracht ist, sich selbst räumlich anordnet, derart, dass die hydrophobe Seite eine Wasserechtheit für die gedruckte Tinte liefert.

**[0025]** Siehe US-Patente Nr. 5,707,432; 5,630,868; 5,571,311 und 5,554,739 hinsichtlich einer Erörterung von modifizierten Kohleschwarzpigmenten und Verfahren zum Binden der funktionalisierten Gruppen.

**[0026]** Um bei Tintenformulierungen nützlich zu sein, die tintenstrahlbar sein sollen, weisen die Farbmittelpartikel der vorliegenden Erfindung vorzugsweise einen nützlichen mittleren Durchmesser in dem Bereich von etwa 0,005 bis etwa 12 µm auf. Farbmittel dieses Typs resultieren aus chemischen Reaktionen, bei denen lösungsmittelzugreifbare funktionale Gruppen derivatisiert werden, um löslich machende Gruppen zu liefern, die das Farbmittel in Wasser löslich machen.

**[0027]** Tintenstrahlträgeermittel – Die Tintenzusammensetzungen dieser Erfindung weisen die anisotropen Farbmittel oben plus ein Trägeermittel auf. Hinsichtlich einer Erörterung von Tinten und den Eigenschaften derselben siehe The Printing Manual, 5. Ausg. Leach u. a. (Chapman and Hall, 1993). Siehe ferner die US-Patente Nr. 2,833,736; 3,607,813; 4,104,061; 4,770,706 und 5,026,755. Beispiele von Komponenten in dem Tintenträgeermittel umfassen oberflächenaktive Mittel, Colösungsmittel, Puffer, Biözide, Kolloide, Viskositätsmodifizierer und Mischungen derselben.

**[0028]** Die Tinten der vorliegenden Erfindung weisen typischerweise etwa 1 bis etwa 20 Gewichtsprozent eines mit Wasser mischbaren organischen Colösungsmittels auf. Bevorzugter weisen die Tinten etwa 3 bis 15 Gewichtsprozent eines organischen Colösungsmittels auf.

**[0029]** Die wassermischbaren organischen Colösungsmittel, die geeigneterweise bei der Praxis der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, umfassen jegliche oder eine Mischung von zwei oder mehr von derartigen Verbindungen, wie beispielsweise Stickstoff enthaltende Ketone, wie beispielsweise 2-Pyrrolidon, N-Methyl-Pyrrolid-2-on (NMP), 1,3-Dimethylimidazolid-2-on und Octyl-Pyrrolidon; Diole, wie beispielsweise Ethandiole (z. B. 1,2-Ethandiol), Propandiole (z. B. 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2-Ethyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Propandiol, Ethylhydroxy-Propandiol (EHPD)), Butandiole (z. B. 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol), Pentandiole (z. B. 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol), Hexandiole (z. B. 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol,), Heptandiole (z. B. 1,2-Heptandiol, 1,7-Heptandiol), Octandiole (z. B. 1,2-Octandiol, 1,8-Octandiol); Alkohole, wie beispielsweise C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkohole (Propanol,

Butanol, Pentanol und Hexanol) einschließlich Isomeren derselben (z. B. 1-Propanol und 2-Propanol); Glykolether und Thioglykolether, die gewöhnlich bei Tintenstrahlinten eingesetzt werden, wie beispielsweise Polyalkylenglycole, wie beispielsweise Polylethylenglycole (z. B. Diethylenglykol (DEG), Triethylenglykol, Tetraethylenglykol), Propylenglycole (z. B. Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol), polymerische Glykole (z. B. PEG 200, PEG 300, PEG 400, PPG 400) und Thiodiglykol. Zusätzliche Colösungsmittel umfassen Hydantoin (Glykharnstoffe) und Derivate derselben, wie beispielsweise ein Hydantoin, das Ethylhydroxyd- und Methylgruppen enthält, erhältlich von Lonza, Inc. als Dantocol DHE, und polyalkoxylierte Triole, wie beispielsweise Multranol 4012, das ein polyalkoxiliertes Triol mit einem Molekulargewicht von etwa 440 ist, das von Bayer erhältlich ist.

**[0030]** Andere Klassen von Colösungsmitteln, die in der Praxis dieser Erfindung eingesetzt werden, umfassen Caprolactame, Formamide, Acetamide und langketige Alkohole, aber sind nicht darauf begrenzt.

**[0031]** Vorzugsweise weist das organische Colösungsmittel eine Mischung aus 2-Pyrrolidon und 1,6-Hexandiol auf.

**[0032]** Puffer, die in der Praxis der Erfindung eingesetzt werden, um den pH zu modulieren, können biologische Puffer auf einer organischen Basis oder anorganische Puffer sein, vorzugsweise auf organischer Basis. Beispiele von Puffern umfassen Tris(hydroxymethyl)aminomethan, erhältlich von Firmen, wie beispielsweise Aldrich Chemical (Milwaukee, Wisconsin), 4-Morpholinethansulfonsäure (MES) und 4-Morpholinpropansulfonsäure (MOPS).

**[0033]** Metallchelatoren, die optional in der Praxis der Erfindung eingesetzt werden, werden verwendet, um Übergangsmetallkationen zu binden, die eventuell in der Tinte vorhanden sind. Beispiele von vorzugsweise eingesetzten Metallchelatoren umfassen: EDTA, Diethylentetraaminpentaessigsäure (DTPA), Trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (CDTA), (Ethylendioxy-) Diethylendinitrilotetraessigsäure (EGTA), Malonsäure, Salicylsäure oder andere Chelatoren, die Übergangsmetallkationen binden können.

**[0034]** Irgendwelche der Biozide, die gewöhnlich bei einer Tintenstrahlinten eingesetzt werden, können optional in der Praxis der Erfindung eingesetzt werden, wie beispielsweise Nuosept 95, erhältlich von Huls America (Piscataway, NJ); Proxel GXL, erhältlich von Zeneca (Wilmington, Del.); und Glutaraldehyd, erhältlich von Union Carbide Company (Bound Brook, NJ) unter der Handelsbezeichnung Ucaricide 250.

**[0035]** Die Farbtinten der vorliegenden Erfindung können ferner eines oder mehrere oberflächenaktive Mittel aufweisen, wobei die Gesamtkonzentration an oberflächenaktiven Mitteln zwischen etwa 0,05 und 6 Gewichtsprozent liegt. Die Mischung von oberflächenaktiven Mitteln kann anionische, nichtionische, amphotische und oberflächenaktive Mittel aus Fluor aufweisen. Das US-Patent Nr. 5,106,416 offenbart die meisten der oben aufgelisteten oberflächenaktiven Mittel ausführlicher.

**[0036]** Ein Beispiel eines geeigneten nichtionischen oberflächenaktiven Mittels umfasst die SURFYNOL-Reihe, die acetylenische ethoxylierte Diole sind, die von Air Products erhältlich sind. Ein anderes Beispiel eines geeigneten nichtionischen oberflächenaktiven Mittels umfasst die TERGITOL-Reihe, die Polyethylen- oder Polypropylenoxidether sind, die von Union Carbide erhältlich sind.

**[0037]** Ein Beispiel eines geeigneten anionischen oberflächenaktiven Mittels umfasst die DOWFAX-Reihe, die Diphenylsulfonat-Derviate sind, die von Dow Chemical erhältlich sind. Ein anderes Beispiel eines geeigneten anionischen oberflächenaktiven Mittels ist die OT-Reihe, die Dioctylnatrium-sulfosuccinate sind, die von Cytec Ind. erhältlich sind.

**[0038]** Bevorzugte oberflächenaktive Mittel aus Fluor umfassen ZONYL FSA, ZONYL FS-62 und FLUOR-RAD FC-129.

**[0039]** Eine typische Formulierung für eine Tinte, die in der Praxis der Erfindung nützlich ist, umfasst das Farbmittel (in etwa 0,001–10 Gewichtsprozent), eines oder mehrere Colösungsmittel, eines oder mehrere wasserlösliche oberflächenaktive Mittel/Amphiphile, optional eines oder mehrere Kolloide mit hohem Molekulargewicht (0 bis etwa 3 Gewichtsprozent) und Wasser (Rest).

**[0040]** Zwischen 0 und 3 Gewichtsprozent eines Kolloids mit hohem Molekulargewicht, das von natürlichen oder synthetischen Quellen abgeleitet ist, kann optional zu der Tintenformulierung hinzugefügt sein. Die Hinzufügung eines Kolloids mit hohem Molekulargewicht verbessert eine Druckqualität. Beispiele von Kolloiden mit hohem Molekulargewicht, die in der Praxis dieser Erfindung eingesetzt werden, umfassen Alginate, Mannuronsäure, Carrageenan, Guaran, Xanthan, Dextran, Chitin, Chitosan, Carboxymethylzellulose, Nitromethylzellulose und alle Derivate derselben. Diese Kolloide sind in dem US-Patent Nr. 5,133,803 „High Molecular Weight Colloids for Bleed Control“ offenbart. Die bevorzugte Konzentration des Kolloids mit hoher Molekulargewichtskomponente in den Tinten dieser Erfindung liegt zwischen 0 und etwa 0,75 Gewichtsprozent.

**[0041]** Andere bekannte Zusatzstoffe, wie beispiels-

weise Viskositätsmodifizierer und andere Acryl- und Nicht-Acrylpolymeren können hinzugefügt sein, um verschiedene Eigenschaften der Tintenzusammensetzungen wie gewünscht zu verbessern.

**[0042]** Die Tinten sind durch ein Kombinieren der verschiedenen Komponenten des Trägermittels und Mischen derselben mit den hierin offenbarten Farbmitteln formuliert. Tintenformulierungen, die die Farbmittel einsetzen, weisen allgemein einem pH zwischen etwa 3 und etwa 12 auf. Die Viskosität der endgültigen Tintenzusammensetzung liegt zwischen etwa 0,8 und etwa 8 cps, vorzugsweise zwischen etwa 0,9 und etwa 4 cps.

**[0043]** Hierin ist ebenfalls ein Verfahren zum Tintenstrahldrucken offenbart. Die Tinten dieser Erfindung können bei irgendeinem herkömmlichen Tintenstrahl- oder Blasenstrahl- oder piezoelektrischen Drucker verwendet werden. Vorzugsweise werden die Tinten bei thermischen Tintenstrahldruckern verwendet. Die Tinte wird typischerweise in eine Druckerkassette geladen und auf irgendein Medium gedruckt. Beispiele von geeigneten Medien zum Drucken umfassen Papier, Textilien, Holz und Kunststoff.

## BEISPIELE

### Beispiel 1

Synthese eines Kohleschwarzpigments mit 75 % einer hydrophilen Moietät und 25 % einer fluorierten, hydrophoben Moietät

**[0044]** Normalerweise resultieren Anlagerungsmethodologien in fluorierten Moietäten, die zufällig über die gesamte meist hydrophile Pigmentoberfläche gestreut sind. (Siehe US-Patente Nr. 6,221,142 und 6,214,100, die beide an Hewlett-Packard Co. übertragen sind). Im Gegensatz dazu kann das gleiche Pigment mit einem 75:25-Gleichgewicht von hydrophilen und fluorierten Moietäten synthetisiert sein, wobei die Fluorierung auf eine Region an der Partikelloberfläche örtlich begrenzt ist. Dies betrifft einen Zweischritt-Anlagerungsprozess. Der erste Schritt betrifft ein Binden einer oder mehrere hydrophiler Moietäten (Polyacrylate beispielsweise) an die Oberfläche des Pigments. Mögliche Reaktionen, die verwendet werden können, umfassen Amidierungen, Acylierungen und Additionen zu Vinylsulfonen. Die Reaktion wird ausgeführt, um nicht alle reaktiven Stellen an der Oberfläche zu sättigen. Dann wird eine zweite Reaktion angewendet, bei der ein Fluorpolymer eingebracht wird und mit einer kleinen Anzahl (einschließlich einer) der verbleibenden Stellen an der Oberfläche reagiert. In diesem Fall sollte das Fluorpolymer groß sein. Bei dem richtigen Abgleich einer Pigmentlöslichkeit und einer Lösungsmittelmischnung (einschließlich einer ionischen Stärke) wird eine einzige Anlagerung einer hydrophoben Moietät

vorgenommen und das resultierende Pigment fällt aus einer Lösung aus und ist wirksam vor weiteren Reaktionen abgeschirmt. Alternativ werden bei dem ersten Schritt größere Mengen der hydrophilen Moietät gebunden, bei einer damit einhergehenden Verringerung der Anzahl von verfügbaren Stellen für die zweite Reaktion. Ein Steuern der Stöchiometrie der zweiten Reaktion führt zu vorherrschend einzelnen Anlagerungen des Fluorpolymers. Beide Verfahren führen zu der Erzeugung anisotroper Partikel. Durch ein Konstruieren der Benetzungseigenschaften des Pigments ist es möglich, das Pigment an dem Substrat bevorzugt auszurichten, wobei bei diesem Beispiel die Fluorierung der Umgebung ausgesetzt ist.

### Beispiel 2

**[0045]** Analog zu dem vorhergehenden Beispiel, außer dass der erste und nachfolgende Anlagerungsschritte unterschiedliche chemische Reaktionen oder unterschiedliche Reaktivitäten verwenden. Bei diesem Beispiel verwendet der erste Anlagerungsschritt eine Amidierungsreaktion und der zweite Schritt eine Acylierung. Gleichmaßen betreffen beide Reaktionen eine nukleophile Verlagerung, aber die Anlagerungsgruppen weisen eine unterschiedliche Nukleophilie auf. Beide Beispiele liefern eine Einrichtung, um die Menge und den Typ einer Moietät zu steuern, die an das Partikel gebunden ist.

### Beispiel 3

**[0046]** Analog zu den vorhergehenden Beispielen, außer dass das Fluorpolymer mit einer Latexmoietät, einer Silizium enthaltenden Moietät oder einer gewissen anderen hydrophoben Moietät ersetzt ist, die sich vorzugsweise zu der Luftgrenzfläche hin ausrichtet.

**[0047]** Die Pigmente der obigen Beispiele zeigen eine verbesserte Wasserechtheit, Verschmierechtheit, verbessern ein Verlaufsverhalten, eine Trocknungszeit, etc. Andere Beispiele von Substituenten umfassen Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Polysaccharid und Metallchelatoren.

### Beispiel 4

**[0048]** Bei diesem Beispiel wird der erste Schritt der Oberflächenmodifikation bei den obigen Beispielen an der gesamten Partikelloberfläche durchgeführt. In diesem Fall jedoch wird das modifizierte Pigment nachfolgend gefräst oder aufgebrochen, um frische, innere Oberflächen freizulegen. Folglich ist die Anfangspartikelgröße des Pigments größer als bei diesen, die bei den obigen Beispielen verwendet werden. Siehe das US-Patent Nr. 6,169,129, erteilt an Cabot, das die Synthese von mit Silizium behandelten Kohleschwarzarten beschreibt, bei der eine Siliziumverbindung simultan in den Kohleschwarz bildenden Vorrat eingebracht wird „In diesem Fall werden

die Kohleschwarzaggregate erhalten, bei denen Silizium oder eine Silizium enthaltende Spezies primär an oder nahe der Oberfläche des Kohleschwarzaggregats vorhanden ist ... Mit Silizium behandelte Kohleschwarzaggregate der vorliegenden Erfindung sind keine Mischung von diskreten Kohleschwarzaggregaten und diskreten Silika-Aggregaten, sondern umfassen zumindest eine Silizium enthaltende Region entweder an der Oberfläche oder innerhalb des Kohleschwarzaggregats." Andere Chemien außer Siliziummoietäten können bei diesem Schritt verwendet werden. Ungeachtet dessen ist ein weiteres Aufbrechen des Aggregats erforderlich, um unmodifizierte Pigmentoberflächen freizulegen. Die frischen Oberflächen können dann geeignet mit anderen Substituenten modifiziert werden, um die erwünschten, funktionalen, anisotropen Partikel zu erzeugen.

**[0049]** Ungleich dem Kohleschwarzbeispiel, bei dem die Modifikation während der tatsächlichen Synthese des Pigments auftritt, kann dieses Konzept auf größere Partikel im Allgemeinen, einschließlich Farbpigmente, angewendet werden. Beispielsweise kann die gesamte Oberfläche einer 500 Nanometer großen Phthalocyaninpigmentprobe unter Verwendung einer existierenden Anlagerungstechnologie, die Fachleuten auf dem Gebiet bekannt ist, mit Dodecylamin modifiziert werden. Durch ein nachfolgendes Fräsen werden diese Partikel größtmäßig reduziert (d. h. 200 Nanometer Durchmesser), bei einer Freilegung innerer Oberflächen für eine weitere Modifizierung. Das resultierende Partikel weist somit eine örtlich begrenzte Kohlenwasserstoffregion an der Oberfläche desselben sowie Oberflächen auf, die mit anderen, unterschiedlichen chemischen Spezies modifiziert sind.

**[0050]** Es existieren andere Einrichtungen, die biphasige Flüssigkeitsreaktionen oder eine chemische Dampfaufbringung an trockenen Pigmentpartikeln verwenden. Noch eine andere Einrichtung, um eine Anisotropie zu übertragen, umfasst eine Gesamtverkapselung des Partikels mit einem „so genannten“ Kernschalenpolymer. (Siehe die US-Patente Nr. 5,990,202 und 6,057,384, die beide an Hewlett-Packard Co. übertragen sind).

**[0051]** Und bei noch einem anderen Verfahren sind komplexere Lösungen bei einer Kristallisationstechnologie zu finden. Hier wird ein Pigmentpartikel aus einer Kristallisierung diskreter Moleküle synthetisiert. Ein Synthetisieren von Partikeln von einem „Bottom-up“-Ansatz ausgehend ist ein Gebiet, das noch in den Kinderschuhen steckt, doch es sind Beispiele in der pharmazeutischen Industrie und bei der Formulierung neuer Pigmente für die Farbindustrie zu finden. Durch ein wohlüberlegtes Wählen des Moleküls und Steuern der Kristallisationsbedingungen ist es möglich, einzelne Kristalle von hauptsächlich monodispersen Partikeln zu erhalten. In diesem Fall ist

die Anisotropie der Partikel inhärent. Hier können die Partikel so verwendet werden, wie sie sind, oder die Anisotropie derselben kann zu einer weiteren selektiven chemischen Modifizierung verwendet werden. Beispielsweise kann der Kristall eine einzige Fläche aufweisen, die in Karbonsäuren endet. Diese können selektiv mit n-Hexylamin amidiert werden, um Partikel mit diskreten Kohlenwasserstoffbereichen zu ergeben, die über Amidbindungen gebunden sind. Als logische Folge dieses Verfahrens liefern molekulare Modellierungstechniken eine Einrichtung, um spezifische Flächen eines Kristalls zu modifizieren.

**[0052]** Gewöhnlich wird diese Technik verwendet, um das Wachstum einer spezifischen Fläche eines Kristalls zu verstärken oder zu verlangsamen. Hier wird dieselbe verwendet, um chemische Zusatzstoffe zu entdecken, die mit einer spezifischen Kristallfläche in Wechselwirkung treten. Durch ein Übertragen einer chemischen Anisotropie auf das Partikel werden dadurch die physikalischen Eigenschaften spezifischer Flächen oder Bereiche des Partikels geändert.

#### Industrielle Anwendbarkeit

**[0053]** Es wird erwartet, dass die Einbeziehung der oben beschriebenen anisotropen Farbmittel bei Tinten Anwendung findet, die bei einem Tintenstrahldrucken verwendet werden.

#### Patentansprüche

1. Eine Tinte zur Verwendung bei einem Tintenstrahldrucken, die eines oder mehrere anisotrope Farbmittel und ein Trägermittel aufweist, wobei die anisotropen Farbmittel der Tinte ein Pigment aufweisen, das mit zwei oder mehr Substituenten modifiziert ist, die kovalent an dem Pigment gebunden sind; wobei die Substituenten nicht zufällig auf die Partikeloberfläche gestreut sind.

2. Eine Tinte gemäß Anspruch 1, bei der das anisotrope Farbmittel zwei oder mehr örtlich begrenzte Bereiche an der Farbmittelloberfläche aufweist und wobei an einem der örtlich begrenzten Bereiche hydrophile Moietäten gebunden sind und an einem anderen der örtlich begrenzten Bereiche hydrophobe Moietäten gebunden sind.

3. Eine Tinte gemäß Anspruch 1, die ferner Komponenten aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus oberflächenaktiven Mitteln, Colösungsmitteln, Puffern, Bioziden, Kolloiden, Viskositätsmodifizierern und Mischungen derselben besteht.

4. Eine Tinte gemäß Anspruch 1, bei der die Farbmittel tintenstrahldruckbar sind und einen mittleren Durchmesser in einem Bereich von 0,005 bis 12 µm aufweisen.

5. Eine Tinte gemäß Anspruch 1, bei der die Substituenten hydrophile Moietäten und hydrophobe Moietäten aufweisen, wobei die hydrophilen Moietäten aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Polyacrylaten, Carboxylat, Phosphat, Sulfonat, Ammonium, quaternärem Ammonium, Phosphoniummoietäten und Mischungen derselben besteht; und die hydrophoben Moietäten aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Fluorpolymeren, Latex, Silizium enthaltenden Moietäten und Mischungen derselben besteht.
6. Ein Verfahren zum Tintenstrahldrucken, bei dem eine Tintenformulierung auf ein Medium mittels eines anschlagfreien Druckers aufgebracht wird; wobei die Tinte ein anisotropes Farbmittel und ein Trägermittel aufweist, wobei die anisotropen Farbmittel der Tinte ein Pigment aufweisen, das mit zwei oder mehr Substituenten modifiziert ist, die an das Pigment kovalent gebunden sind; wobei die Substituenten nicht zufällig auf die Partikeloberfläche gestreut sind.
7. Ein Verfahren gemäß Anspruch 6, bei dem das anisotrope Farbmittel zwei oder mehr örtlich begrenzte Bereiche an der Farbmittelloberfläche aufweist und wobei an einem der örtlich begrenzten Bereiche hydrophile Moietäten gebunden sind und an einem anderen der örtlich begrenzten Bereiche hydrophobe Moietäten gebunden sind.
8. Ein Verfahren gemäß Anspruch 7, bei dem die Substituenten hydrophile Moietäten und hydrophobe Moietäten aufweisen.
9. Ein Verfahren gemäß Anspruch 6, das ferner Komponenten aufweist, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus oberflächenaktiven Mitteln, Colösungsmitteln, Puffern, Bioziden, Kolloiden, Viskositätsmodifizierern und Mischungen derselben besteht.
10. Ein Verfahren zum Verbessern der Wasserfestigkeit einer Tinte für ein Tintenstrahldrucken, das ein Drucken der Tinte auf ein Medium aufweist; wobei die Tinte ein anisotropes Farbmittel aufweist, wobei das Farbmittel zwei oder mehr örtlich begrenzte Bereiche an der Farbmittelloberfläche aufweist und wobei an einem der örtlich begrenzten Bereiche hydrophile Moietäten gebunden sind und an einem anderen der örtlich begrenzten Bereiche hydrophobe Moietäten gebunden sind.
11. Ein Verfahren gemäß Anspruch 10, bei dem die hydrophilen Moietäten aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Polyacrylaten, Carboxylat, Phosphat, Sulfonat, Ammonium, quaternärem Ammonium, Phosphoniummoietäten und Mischungen derselben besteht; und die hydrophoben Moietäten aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Fluorpolymeren, Latex, Silizium enthaltenden Moietäten und Mischungen derselben besteht.
- Es folgt kein Blatt Zeichnungen