(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 19 642 T2** 2006.03.09

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 243 623 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 19 642.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP00/07449**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 970 052.7**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/030924**
(86) PCT-Anmeldetag: **25.10.2000**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **03.05.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.09.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **20.04.2005**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.03.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C09D 11/00*** (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)
B41J 2/21 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
30767699 28.10.1999 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Kao Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(72) Erfinder:
NAKANO, Yukihiro, Wakayama-shi, Wakayama 640-8580, JP; SAWADA, Michitaka, Wakayama-shi, Wakayama 640-8580, JP

(54) Bezeichnung: **TINTE AUF WASSERBASIS FÜR TINTENSTRAHLAUFZEICHNUNG**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Tinte auf Wasserbasis für Tintenstrahlaufzeichnung.

[0002] Tintenstrahlaufzeichnung wird durch direktes Anstoßen von Tintentröpfchen aus sehr feinen Düsen auf ein Aufzeichnungsmedium und Abscheiden der Tintentröpfchen auf dem Aufzeichnungsmedium durchgeführt, wobei Buchstaben oder Bilder gebildet werden. Als Farbmittel der zur Tintenstrahlaufzeichnung verwendeten schwarzen Tinte wurde ein wasserlöslicher schwarzer Farbstoff oder eine wässrige Ruß-Dispersion verwendet. Der wasserlösliche schwarze Farbstoff weist ausgezeichnete Ausstoßstabilität auf. Jedoch weist der Farbstoff einige Nachteile auf, wie den, dass der Farbstoff schlechte Wasserbeständigkeit und Lichtechtheit aufweist. Ebenfalls ergibt die wässrige Ruß-Dispersion hohe optische Dichte. Jedoch weist die wässrige Ruß-Dispersion einige Nachteile auf, wie den, dass die wässrige Ruß-Dispersion schlechte Fixierfähigkeit auf einer Papieroberfläche, Reibbeständigkeit und Leuchtstiftbeständigkeit besitzt.

[0003] Daher wurde zur Verbesserung der Fixierfähigkeit der wässrigen Ruß-Dispersion auf einer Papieroberfläche die Zugabe einer Polymeremulsion vorgeschlagen, die der wässrigen Ruß-Dispersion Filmbildungsfähigkeit verleiht (japanische Offenlegungsschriften Nr. Hei 9-208870 und Hei 10-195355 und Hei 10-152640). Wenn eine große Menge der Polymeremulsion zugegeben wird, wird die Fixierfähigkeit verbessert. Jedoch gibt es einige Nachteile bei der Polymeremulsion, wie den, dass die optische Dichte verringert wird, da die Polymeremulsion nicht als Farbmittel dient. Zusätzlich wird, wenn die Polymeremulsion in dem Bereich zugegeben wird, in dem die optische Dichte erfüllt wird, die Fixierfähigkeit in geringem Maße verbessert.

[0004] In den letzten Jahren wurde zur Verbesserung der Fixierfähigkeit und Wasserbeständigkeit eine wässrige Dispersion eines Vinylpolymers vorgeschlagen, das einen in Öl löslichen schwarzen Farbstoff (japanische Offenlegungsschrift Nr. Hei 9-241565) enthält. Wenn diese wässrige Dispersion als Tintenfarbmittel verwendet wird, werden die Fixierfähigkeit und die Wasserbeständigkeit sicher verbessert, wobei eine optische Dichte ähnlich der eines wasserlöslichen Farbstoffs gezeigt wird. Jedoch wäre die optische Dichte für Verwendungen nicht ausreichend, die hohe optische Dichte erfordern. Daher besitzt die wässrige Dispersion einige Nachteile, wie den, dass die Stabilität verringert wird, wenn die Menge eines in Öl löslichen Farbstoffs in der wässrigen Dispersion zum Verbessern der optischen Dichte erhöht wird, und dass die Viskosität erhöht wird, wenn die verwendete Menge der wässrigen Dispersion erhöht wird, wobei die Ausströmfähigkeit verringert wird.

[0005] Weitere Ansätze für Tinten für Tintenstrahlaufzeichnung sind veranschaulicht in EP 0 997 288 (veröffentlicht am 3. Mai 2000), wo eine Tinte auf Wasserbasis offenbart ist, die einen selbstdispergierenden Ruß enthält, der hydrophile Gruppen an seiner Oberfläche aufweist; in EP 0 985 715 (veröffentlicht am 15. Mai 2000), das eine Aufzeichnungsflüssigkeit betrifft, die Ruß und ein anionisches Polymer umfasst; in EP 0 943 666, das eine Tinte offenbart, die ein oder mehrere bestimmte Salze in Kombination mit einem selbst dispergierbaren Rußpigment umfasst; in EP 0 933 406, das eine Tintenzusammensetzung betrifft, die ein Farbmittel, Acetylenglycol als Durchdringungsmittel und ein wasserlösliches Styrol/(Meth)acrylsäureharz als Dispergiermittel enthält, und in EP 0 899 311, das eine Tintenzusammensetzung offenbart, die Ruß, ein organisches Pigment und ein Dispergiermittel umfasst.

[0006] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Tinte auf Wasserbasis für Tintenstrahlaufzeichnung bereitzustellen, die hohe optische Dichte zeigt, wobei keine Verzerrung, einschließlich Krümmung der gedruckten Gegenstände, erhalten wird und ausgezeichnete Wasserbeständigkeit, Reibbeständigkeit und Leuchtstiftbeständigkeit zeigt.

[0007] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Tinte auf Wasserbasis für Tintenstrahlaufzeichnung, umfassend:

(A) eine wässrige Vinylpolymerteilchen-Dispersion A, erhältlich durch Einschließen eines in Öl löslichen schwarzen Farbstoffs oder Ruß in ein wasserunlösliches Vinylpolymer, erhältlich durch Copolymerisieren eines Monomers (a), enthaltend einen Rest, welcher einen kationischen Rest oder einen anionischen Rest bilden kann, wenn der Rest mit einer Säure oder einer Base neutralisiert wird, [nachstehend als Bestandteil (a) bezeichnet], eines Monomers (b) der Formel (I):

$$CH_2=C(R^1)COO(R^2O)_pR^3 \quad (I)$$

wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder ein Niederalkylrest ist; R^2 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest, welcher ein Heteroatom enthalten kann, ist; R^3 ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest, welcher ein Heteroatom enthalten kann, ist; p eine Zahl von 1 bis 60 ist, [nachstehend als Bestandteil (b) bezeichnet], eines Makro-

mers (c) [nachstehend als Bestandteil (c) bezeichnet], ausgewählt aus Monomeren mit einem polymerisierbaren ungesättigten Rest und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 100.000, eines Monomers (d), welches mit diesen Monomeren copolymerisierbar ist, [nachstehend als Bestandteil (d) bezeichnet]; und

(B) eine wässrige Ruß-Dispersion B mit der gleichen Ionizität wie die wässrige Dispersion A,

wobei das Gewichtsverhältnis des Feststoffgehalts der wässrigen Dispersion A zum Feststoffgehalt der wässrigen Dispersion B (der Feststoffgehalt der wässrigen Dispersion A/der Feststoffgehalt der wässrigen Dispersion B) 5/95 bis 95/5 beträgt.

[0008] Als für die wässrige Dispersion A verwendetes Vinylpolymer wird ein wasserunlösliches Vinylpolymer verwendet und zum Erhalt einer Tinte auf Wasserbasis mit sowohl hoher Fixierfähigkeit als auch hoher Dispersionsstabilität wird ein wasserunlösliches Vinylpolymer, erhältlich durch Copolymerisieren des Bestandteils (a), des Bestandteils (b), des Bestandteils (c) und des Bestandteils (d), verwendet.

[0009] Veranschaulichende Beispiele des Bestandteils (a) schließen die kationischen Monomere und die anionischen Monomere ein, die auf Seite 5, Spalte 7, Zeile 24 bis Spalte 8, Zeile 29 der japanischen Offenlegungsschrift Nr. Hei 9-286939 beschrieben sind.

[0010] Das kationische Monomer schließt tertiäres Amin enthaltende, ungesättigte Monomere, Ammoniumsalz enthaltende ungesättigte Monomere und dgl. ein. Unter ihnen sind N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-(N',N'-Dimethylaminopropyl)acrylamid, N-(N',N'-Dimethylaminopropyl)methacrylamid und Vinylpyrrolidon bevorzugt.

[0011] Das anionische Monomer schließt ungesättigte Carbonsäuremonomere, ungesättigte Sulfonsäuremonomere, ungesättigte Phosphorsäuremonomere und dgl. ein. Unter ihnen sind ungesättigte Carbonsäuremonomere, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure, bevorzugt.

[0012] Der Bestandteil (b) zeigt ausgezeichnete Wirkungen der Erhöhung der Ausstoßstabilität der erfindungsgemäßen Tinte auf Wasserbasis und Unterdrückung der Erzeugung von Verzerrung, auch wenn das Drucken kontinuierlich durchgeführt wird.

[0013] In der Formel (I) ist R^1 ein Wasserstoffatom oder ein Niederalkylrest. Der Niederalkylrest schließt lineare oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ein.

[0014] R^2 ist ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest, der ein Heteroatom aufweisen kann. Das Heteroatom schließt zum Beispiel ein Stickstoffatom, Sauerstoffatom, ein Halogenatom und Schwefelatom ein.

[0015] Veranschaulichende Beispiele von R^2 schließen einen aromatischen Ring mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, der einen Substituenten aufweisen kann; einen heterocyclischen Ring mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, der einen Substituenten aufweisen kann; und einen Alkylenrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, der einen Substituenten aufweisen kann, ein. Diese Ringe oder Reste können in Kombination von mindestens zwei Arten verwendet werden. Der Substituent schließt einen aromatischen Ring mit 6 bis 29 Kohlenstoffatomen; einen heterocyclischen Ring mit 3 bis 29 Kohlenstoffatomen; einen Alkylrest mit 1 bis 29 Kohlenstoffatomen; ein Halogenatom; eine Aminogruppe und dgl. ein.

[0016] Bevorzugte Beispiele von R^2 schließen eine Phenylengruppe, die einen Substituenten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen aufweisen kann; einen aliphatischen Alkylenrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen; einen einen aromatischen Ring enthaltenden Alkylenrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen und einen einen heterocyclischen Ring enthaltenden Alkylenrest mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen ein.

[0017] Zusätzlich schließen bevorzugte Beispiele des Rests R^2O Alkylenoxidreste mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen, wie eine Ethylenoxid-, (Iso)propylenoxid-, Tetramethylenoxid-, Heptamethylenoxid-, Hexamethylenoxidgruppe und Kombinationen von mindestens zwei Arten dieser Alkylenoxidreste und eine Phenylenoxidgruppe ein.

[0018] R^3 ist ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest, der ein Heteroatom aufweisen kann. Das Heteroatom schließt ein Stickstoffatom, Sauerstoffatom und Schwefelatom ein.

[0019] Veranschaulichende Beispiele von R^3 schließen einen aromatischen Ring mit 6 bis 30 Kohlenstoffato-

men, der einen Substituenten aufweisen kann; einen heterocyclischen Ring mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, der einen Substituenten aufweisen kann; und einen Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, der einen Substituenten aufweisen kann, ein. Der Substituent schließt einen aromatischen Ring mit 6 bis 29 Kohlenstoffatomen; einen heterocyclischen Ring mit 4 bis 29 Kohlenstoffatomen; ein Halogenatom; eine Aminogruppe und dgl. ein.

[0020] Bevorzugte Beispiele von R^3 schließen eine Phenylgruppe, einen aliphatischen Alkylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einen einen aromatischen Ring enthaltenden Alkylrest mit 7 bis 30 Kohlenstoffatomen und einen einen heterocyclischen Ring enthaltenden Alkylrest mit 4 bis 30 Kohlenstoffatomen ein.

[0021] Stärker bevorzugte Beispiele von R^3 schließen Alkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie eine Methyl-, Ethyl-, (Iso)propyl-, (Iso)butyl-, (Iso)pentyl- und (Iso)hexylgruppe; eine Phenylgruppe und dgl. ein.

[0022] p ist eine Zahl von 1 bis 60, wobei eine Zahl von 1 bis 30 bevorzugt ist.

[0023] Konkrete Beispiele des ein Alkylenoxidrest enthaltenden Monomers der Formel (I) schließen Methoxypolyethylenglycol(1-30: p-Wert in der Formel (I), nachstehend genauso)-(Meth)acrylate, Methoxypolytetramethylenglycol(1-30)(Meth)acrylate, Ethoxypolyethylenglycol(1-30)-(Meth)acrylate, (Iso)propoxypolyethylenglycol(1-30)-(Meth)acrylate, Butoxypolyethylenglycol(1-30)-(Meth)acrylate, Methoxypolypropylenglycol(1-30)(Meth)acrylate, Propoxypolypropylenoxid(1-30)(Meth)acrylate, Methoxy(ethylenglycol-propylenglycol-Copolymer)(1-30, darunter Ethylenglycol: 1-29)-(Meth)acrylate und dgl. ein. Diese Monomere können allein oder in einem Gemisch von mindestens zwei Arten verwendet werden. Unter ihnen sind Methoxypolyethylenglycol(1-30)-(Meth)acrylate bevorzugt. Nebenbei bemerkt bedeutet der Begriff „(Meth)acrylat", wie hier verwendet, Acrylat oder Methacrylat. Ebenfalls bedeutet der Begriff „(Iso)propoxy", wie hier verwendet, n-Propoxy oder Isopropoxy.

[0024] Die Makromere des Bestandteils (c) sind Monomere mit einem polymerisierbaren ungesättigten Rest und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 100.000, vorzugsweise 1000 bis 10.000. Unter ihnen ist ein Siliconmakromer der Formel (II):

$$X(Y)_qSi(R^4)_{3-r}(Z)_r \qquad (II)$$

wobei X ein polymerisierbarer ungesättigter Rest ist; Y ein zweiwertiger Rest ist; R^4 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Niederalkylrest, ein Arylrest oder ein Alkoxyrest ist, Z ein einwertiger Siloxanpolymerrest mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von nicht weniger als 500 ist, q 0 oder 1 ist und r eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und/oder ein Styrol-Makromer mit einem polymerisierbaren funktionellen Rest an einem Ende bevorzugt.

[0025] Das Zahlenmittel des Molekulargewichts des Makromers wird durch Gelchromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standardsubstanz und Chloroform, das 1 mmol/l Dodecyldimethylamin enthält, als Lösungsmittel bestimmt.

[0026] Das Siliconmakromer kann bevorzugt im Hinblick auf die Verhinderung von Bildung von Ablagerungen auf dem Druckerkopf eines Tintenstrahldruckers verwendet werden.

[0027] Im Siliconmakromer der Formel (II) schließt X einen einwertigen ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie eine Gruppe CH_2=CH- und eine Gruppe CH2C(CH_3)-, ein. Y schließt zweiwertige Reste, wie eine Gruppe -COO-, einen Rest -$COOC_aH_{2a}$-, wobei a eine ganze Zahl von 1 bis 5 ist, und eine Phenylengruppe ein. Unter ihnen ist -$COOC_3H_6$- bevorzugt. R^4 schließt ein Wasserstoffatom; einen Niederalkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie eine Methyl- und Ethylgruppe; einen Arylrest mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie eine Phenylgruppe; einen Alkoxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie eine Methoxygruppe, und dgl. ein. Unter ihnen ist eine Methylgruppe bevorzugt. Z ist vorzugsweise ein einwertiger Dimethylsiloxanpolymerrest mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 5.000. q ist 0 oder 1 und vorzugsweise 1. r ist eine ganze Zahl von 1 bis 3 und vorzugsweise 1.

[0028] Veranschaulichende Beispiele des Siliconmakromers schließen ein Siliconmakromer der Formel (II-1):

$$CH_2=CR^5\text{-}COOC_3H_6\text{-}[Si(R^6)_2\text{-}O]_b\text{-}Si(R^6)_3 \qquad (II\text{-}1)$$

wobei R^5 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist, R^6 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder ein Niederalkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist; und b eine Zahl von 5 bis 65 ist;
ein Siliconmakromer der Formel (II-2):

$$CH_2=CR^5\text{-}COO\text{-}[Si(R^6)_2\text{-}O]_b\text{-}Si(R^6)_3 \quad \text{(II-2)}$$

wobei R^5, R^6 und b die vorstehend angegebene Bedeutung haben; ein Siliconmakromer der Formel (II-3):

$$CH_2=CR^5\text{-}Ph\text{-}[Si(R^6)_2\text{-}O]_b\text{-}Si(R^6)_3 \quad \text{(II-3)}$$

wobei Ph eine Phenylengruppe ist; und R^5, R^6 und b die vorstehend angegebene Bedeutung haben;
ein Siliconmakromer der Formel (II-4):

$$CH_2=CR^5\text{-}COOC_3H_6\text{-}Si(OE)_3 \quad \text{(II-4)}$$

wobei R^5 die vorstehend angegebene Bedeutung hat; E ein Rest der Formel $-[Si(R^5O]_c\text{-}\ Si(R^5)_3$ ist, wobei R^5 die vorstehend angegebene Bedeutung hat und c eine Zahl von 5 bis 65 ist;
und dgl. ein.

[0029] Unter ihnen ist das Siliconmakromer der Formel (II-1) bevorzugt und ein Siliconmakromer der Formel (II-1a):

$$CH_2=\ C(CH_3)\text{-}COOC_3H_6\text{-}[Si(CH_3)_2\text{-}O]_d\text{-}CH_3 \quad \text{(II-1a)}$$

wobei d eine Zahl von 8 bis 40 ist,
ist insbesondere bevorzugt. Beispiele des Siliconmakromers schließen ein Siliconmakromer, hergestellt von CHISSO CORPORATION unter dem Handelsnamen FM-0711, und dgl. ein.

[0030] Das Styrolmakromer kann bevorzugt verwendet werden, da ein öllöslicher schwarzer Farbstoff oder Ruß ausreichend in das Vinylpolymer eingeschlossen wird.

[0031] Das Styrolmakromer schließt Styrolhomopolymere mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe an einem Ende oder Copolymere von Styrol mit dem anderen Monomer ein. Unter ihnen sind jene mit einer Acryloyloxygruppe oder Methacryloyloxygruppe als polymerisierbare funktionelle Gruppe an einem Ende bevorzugt. Es ist erwünscht, dass der von Styrolgehalt im vorstehend genannten Copolymer mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-%, im Hinblick auf den ausreichenden Einschluß von Ruß im Vinylpolymer beträgt. Das vorstehend genannte andere Monomer schließt Acrylnitril und dgl. ein.

[0032] Der Bestandteil (d) schließt (Meth)acrylate, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, (Iso)propyl(meth)acrylat, (Iso oder tert-)butyl(meth)acrylat, (Iso)amyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Benzyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, (Iso)octyl(meth)acrylat, (Iso)decyl(meth)acrylat, (Iso)dodecyl(meth)acrylat, (Iso)stearyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat und 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat; Styrolmonomere, wie Styrol, Vinyltoluol, 2-Methylstyrol und Chlorstyrol; und dgl. ein. Diese können allein oder in einem Gemisch von mindestens zwei Arten verwendet werden. Nebenbei bemerkt bedeutet „(Iso oder tert-)butyl" n-Butyl, Isobutyl oder tert-Butyl. Ebenfalls bedeutet „(Iso)" n- oder Iso.

[0033] Vorzugsweise enthält der Bestandteil (d) ein Styrolmonomer im Hinblick auf die Verbesserung der optischen Dichte und der Leuchtstiftbeständigkeit. Als Styrolmonomer sind Styrol und 2-Methylstyrol bevorzugt. Diese Styrolmonomere können allein oder im Gemisch verwendet werden. In diesem Fall ist erwünscht, dass der Gehalt des Styrolmonomers im Bestandteil (d) 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 100 Gew. %, im Hinblick auf die Verbesserung der optischen Dichte und hohen Leuchtstiftbeständigkeit beträgt.

[0034] Zusätzlich ist bevorzugt; dass der Bestandteil (d) ein eine Hydroxylgruppe enthaltendes Monomer im Hinblick auf die Ausstoßstabilität in einem Tintenstrahldrucker enthält. Als eine Hydroxylgruppe enthaltendes Monomer sind 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat und 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat bevorzugt, und diese können allein oder im Gemisch verwendet werden. In diesem Fall beträgt der Gehalt des eine Hydroxylgruppe enthaltenden Monomers im Bestandteil (d) 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-%, im Hinblick auf die Ausstoßstabilität in einem Tintenstrahldrucker.

[0035] Es ist erwünscht, dass der Gehalt des Bestandteils (a) im Vinylpolymer 1 bis 50 Gew. %, vorzugsweise

5 bis 40 Gew.-%, im Hinblick auf die Dispersionsstabilität der erhaltenen Dispersion beträgt.

[0036] Es ist erwünscht, dass der Gehalt des Bestandteils (b) im Vinylpolymer 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, im Hinblick auf die Ausstoßstabilität und Dispersionsstabilität beträgt.

[0037] Zusätzlich ist bevorzugt, dass der Gesamtgehalt des Bestandteils (a) und des Bestandteils (b) im Vinylpolymer 6 bis 75 Gew.-% im Hinblick auf die Dispersionsstabilität in Wasser und die Ausstoßstabilität beträgt.

[0038] Es ist erwünscht, dass der Gehalt des Bestandteils (c) im Vinylpolymer 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, im Hinblick auf die Erhöhung des Gehalts eines öllöslichen schwarzen Farbstoffs oder von Ruß im Vinylpolymer und im Hinblick auf die Unterdrückung der Bildung von Ablagerungen auf der erwärmten Oberfläche eines Tintenstrahldruckers beträgt.

[0039] Es ist erwünscht, dass der Gehalt des Bestandteils (d) im Vinylpolymer 5 bis 93 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, im Hinblick auf die Unterdrückung der Bildung von Ablagerungen auf der erwärmten Oberfläche eines Tintenstrahldruckers und im Hinblick auf die Stabilität beträgt. Wenn der Bestandteil (d), der das Styrolmonomer umfasst, verwendet wird, ist bevorzugt, dass der Gehalt des Bestandteils (d) im Vinylpolymer 10 bis 60 Gew.-% beträgt. Ebenfalls ist bevorzugt, wenn der Bestandteil (d) verwendet wird, der das eine Hydroxylgruppe enthaltende Monomer umfasst, dass der Gehalt des Bestandteils (d) im Vinylpolymer 1 bis 30 Gew.-% beträgt.

[0040] Das Vinylpolymer wird durch Polymerisieren der Monomere (a) bis (d) mit einem bekannten Polymerisationsverfahren, wie einem Massepolymerisationsverfahren, einem Lösungspolymerisationsverfahren, einem Suspensionspolymerisationsverfahren oder einem Emulsionspolymerisationsverfahren, hergestellt. Unter diesen Polymerisationsverfahren ist das Lösungspolymerisationsverfahren bevorzugt.

[0041] Das im Lösungspolymerisationsverfahren verwendete Lösungsmittel ist nicht auf bestimmte beschränkt, und jedes mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel und wasserunlösliche organische Lösungsmittel kann verwendet werden. Beispiele des Lösungsmittels schließen einen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen; Ketone, wie Aceton und Methylethylketon; Ester, wie Ethylacetat; Toluol und dgl. ein. Unter ihnen sind Ethanol, Aceton, Methylethylketon und Toluol bevorzugt.

[0042] Nebenbei bemerkt kann ein Radikalpolymerisationsinitiator bei der Polymerisation verwendet werden. Als Radikalpolymerisationsinitiator können beliebige Azoverbindungen und organische Peroxide verwendet werden. Vorzugsweise beträgt die Menge des Radikalpolymerisationsinitiators 0,001 bis 5 mol-%, insbesondere 0,01 bis 2 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Bestandteile (a) bis (d).

[0043] Bei der Polymerisation kann darüber hinaus ein Polymerisationskettenübertragungsmittel zugegeben werden. Das Polymerisationskettenübertragungsmittel schließt Mercaptane, Xanthogendisulfide, Thiuramdisulfide, halogenierte Kohlenwasserstoffe und dgl. ein. Vorzugsweise beträgt die Menge des Polymerisationskettenübertragungsmittels üblicherweise 0,001 bis 5 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der verwendeten Monomere.

[0044] Die Bedingungen für die Polymerisation der Monomere (a) bis (d) unterscheiden sich abhängig von den Arten des Radikalpolymerisationsinitiators, der Monomere und des Lösungsmittels, die verwendet werden, und dgl. Die Polymerisationstemperatur beträgt üblicherweise 30°C bis 100°C, vorzugsweise 50°C bis 80°C, und der Polymerisationszeitraum beträgt üblicherweise 1 bis 20 Stunden. Zusätzlich ist bevorzugt, dass die Polymerisationsatmosphäre eine Atmosphäre eines Inertgases, wie Stickstoffgas, ist.

[0045] Nach Beenden der Polymerisationsreaktion kann ein Copolymer aus der Reaktionslösung mit einem bekannten Verfahren, wie Umfällen oder Abdestillieren des Lösungsmittels, isoliert werden. Ebenfalls kann das erhaltene Copolymer durch Entfernen der nicht umgesetzten Monomere und dgl. durch Wiederholen des Umfällens, Membrantrennung, Chromatographie oder Extraktion gereinigt werden.

[0046] Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts des Vinylpolymers (bestimmt mit dem in Herstellungsbeispiel 1 beschriebenen Verfahren) beträgt vorzugsweise 3.000 bis 200.000, stärker bevorzugt 5.000 bis 100.000, im Hinblick auf Ausstoßeigenschaft, Verhindern der Bildung von Ablagerungen auf einem Druckkopf, Haltbarkeit der Tinte auf Wasserbasis nach Drucken und Stabilität der Dispersion.

[0047] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten öllöslichen schwarzen Farbstoffe schließen C.I. Solvent Black 3, C.I. Solvent Black 7, C.I. Solvent Black 27, C.I. Solvent Black 29, C.I. Solvent Black 34 und dgl. ein. Ebenfalls schließt der Ruß Monarch 880, Monarch 280, Monarch 400, Regal 400R und Mogul L (vorstehend Handelsnamen, hergestellt von Cabot Corporation); PRINTEX-L, PRINTEX-150T, PRINTEX-90, PRINTEX-60 und PRINTEX-80 (vorstehend Handelsnamen, hergestellt von Degussa-AG); #950, #960 und MA 600 (vorstehend Handelsnamen, hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation) und dgl. ein.

[0048] Wünschenswerterweise beträgt die Gesamtmenge des öllöslichen schwarzen Farbstoffs und Ruß 20 bis 400, vorzugsweise 30 bis 300 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Harzfeststoffgehalts des Vinylpolymers, im Hinblick auf die optische Dichte und Erleichterung des Einschlusses des schwarzen Farbstoffs oder des Rußes in das Vinylpolymer.

[0049] Die wässrige Dispersion der Vinylpolymerteilchen, die den öllöslichen schwarzen Farbstoff oder den Ruß enthalten, können zum Beispiel mit

(i) einem Verfahren, umfassend Lösen des Vinylpolymers zusammen mit dem öllöslichen schwarzen Farbstoff in einem hydrophilen organischen Lösungsmittel, Zugabe eines Neutralisationsmittels nach Bedarf zum Kationisieren oder Anionisieren des salzbildenden Rests des Polymers, Zugabe von Wasser zum erhaltenen Gemisch und danach Abdestillieren des hydrophilen organischen Lösungsmittels, um eine Phaseninversion in ein System auf Wasserbasis durchzuführen;

(ii) einem Verfahren, umfassend Lösen des Vinylpolymers in einem organischen Lösungsmittel, Zugabe eines Neutralisationsmittels nach Bedarf zum Kationisieren oder Anionisieren des salzbildenden Rests des Polymers, Zugabe von Wasser und Ruß und Kneten und Abdestillieren des organischen Lösungsmittels vom gekneteten Produkt, um ein System auf Wasserbasis zu erhalten;

(iii) einem Verfahren, umfassend Zugabe von Wasser, eines Neutralisationsmittels und nach Bedarf eines oberflächenaktiven Mittels zu einer Lösung, erhalten durch Lösen des Vinylpolymers und des in öllöslichen schwarzen Farbstoffs in einem wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel zum Kationisieren oder Anionisieren des salzbildenden Rests des Polymers, Emulgieren des erhaltenen Gemisches und danach Abdestillieren des wasserunlöslichen organischen Lösungsmittels, um eine wässrige Dispersion zu erhalten; oder dgl. hergestellt werden.

[0050] Das zum Neutralisieren des kationischen Rests verwendbare Neutralisationsmittel schließt anorganische Säuren, wie Salzsäure, salpetrige Säure, Schwefelsäure und Phosphorsäure; und organische Säuren, wie eine Carbonsäure mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Dialkylphosphorsäure mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen und Oxysäuren, wie Milchsäure, Glycolsäure, Glycersäure und Gluconsäure, ein. Ebenfalls schließt das zum Neutralisieren des anionischen Rests verwendbare Neutralisationsmittel Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Lithiumhydroxid; basische Substanzen, wie Ammoniak, Triethylamin und Morpholin; Alkoholamine, wie Triethanolamin, Diethanolamin und N-Methyldiethanolamin, und dgl. ein. Wünschenswerterweise wird der Neutralisationsgrad so eingestellt, dass die erhaltene wässrige Dispersion neutral wird.

[0051] Der mittlere Teilchendurchmesser der Vinylpolymerteilchen, die den öllöslichen schwarzen Farbstoff oder Ruß einschließen, beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,50 μm, stärker bevorzugt 0,02 bis 0,20 μm, im Hinblick auf die Verhinderung der Erzeugung von Fließen und Stabilität der Dispersion.

[0052] Wünschenswerterweise wird die Menge der wässrigen Dispersion A der Vinylpolymerteilchen, die den in Öl löslichen schwarzen Farbstoff oder den Ruß in der Tinte auf Wasserbasis enthalten, üblicherweise so eingestellt, dass der Gehalt der Vinylpolymerteilchen in der Tinte auf Wasserbasis 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-%, im Hinblick auf die optische Dichte und die Ausstoßstabilität beträgt.

[0053] Die Menge des öllöslichen schwarzen Farbstoffs oder Ruß beträgt vorzugsweise 20 bis 400 Gew.-Teile, stärker bevorzugt 30 bis 300 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des Feststoffgehalts des Vinylpolymers, im Hinblick auf die optische Dichte und Erleichterung des Einschlußes des in Öl löslichen schwarzen Farbstoffs oder Rußes im Vinylpolymer.

[0054] Obwohl die wässrige Dispersion B des Rußes schlechte Wasserbeständigkeit aufweist, kann sie den Gehalt des Rußes, verglichen mit der wässrigen Dispersion A, erhöhen. Daher kann ausgezeichnete Wirkung gezeigt werden, dass die optische Dichte der erfindungsgemäßen Tinte auf Wasserbasis erhöht werden kann.

[0055] Die wässrige Dispersion B des Rußes weist die gleiche Ionizität wie die wässrige Dispersion A im Hinblick auf das Verhindern der Aggregation bei Mischen mit der wässrigen Dispersion A auf.

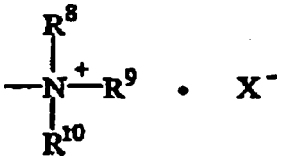
[0056] Die Ionizität bezieht sich nicht auf die Ionizität jedes Bestandteils, wie des Vinylpolymers, des wasserlöslichen Dispergiermittels und des Rußes, sondern auf die Ionizität der wässrigen Dispersion A oder der wässrigen Dispersion B insgesamt. Insbesondere bedeutet es, dass, wenn die wässrige Dispersion A kationisch ist, die wässrige Dispersion B anionisch ist und, dass, wenn die wässrige Dispersion A anionisch ist, die wässrige Dispersion B kationisch ist. Die Bestimmung, ob die Dispersion kationisch oder anionisch ist, wird zum Beispiel durch Bestimmung des Zeta-Potentials durchgeführt.

[0057] Die wässrige Dispersion B schließt eine wässrige Ruß-Dispersion, hergestellt durch Dispergieren von Ruß in Wasser mit einem wasserlöslichen Dispergiermittel oder eine wässrige Ruß-Dispersion, hergestellt durch Dispergieren eines selbstdispergierenden Rußes, auf dessen Oberfläche eine dispergierfähige Verbindung direkt gebunden ist, in Wasser ein. Unter ihnen ist, da sie die Verwendung einer kleineren Menge des Dispergiermittels ermöglicht, die wässrige Ruß-Dispersion, hergestellt durch Dispergieren in Wasser eines selbstdispergierenden Rußes, auf dessen Oberfläche eine dispergierfähige Verbindung direkt gebunden ist, bevorzugt.

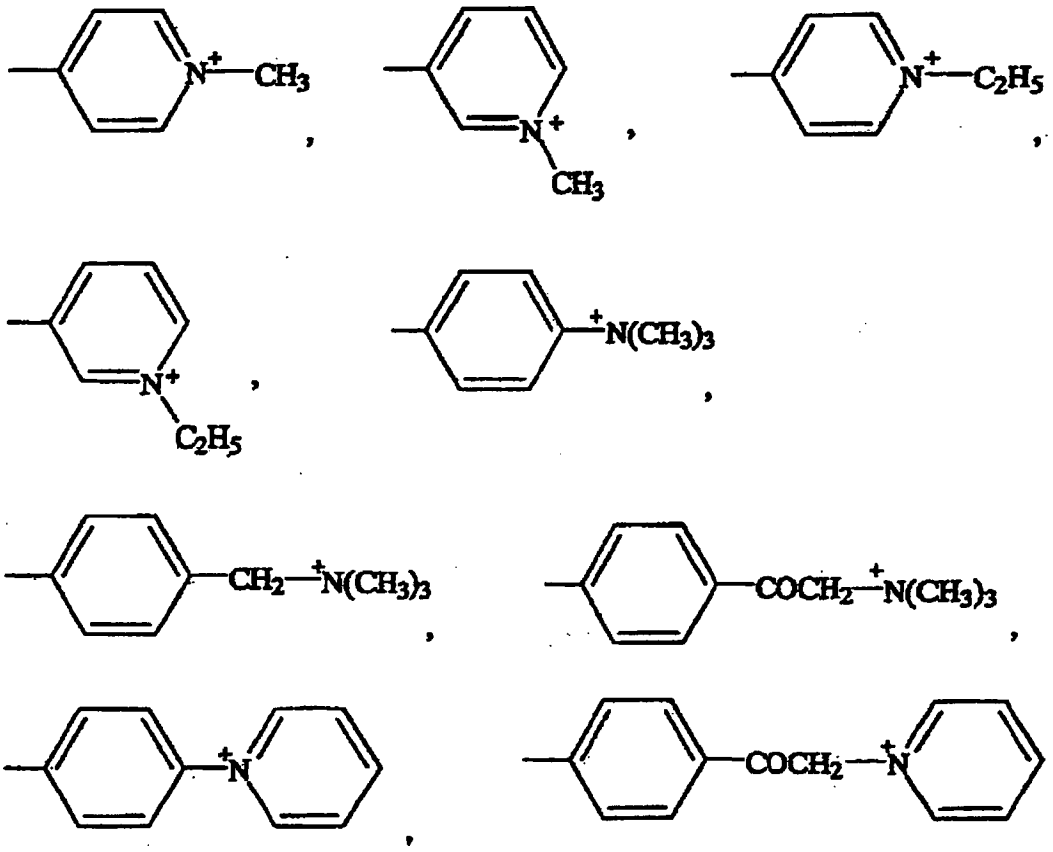
[0058] Das in Wasser lösliche Dispergiermittel, das für die wässrige Ruß-Dispersion verwendet wird, hergestellt durch Dispergieren von Ruß in Wasser mit einem in Wasser löslichen Dispergiermittel, kann jedes in Wasser lösliche Dispergiermittel sein, sofern es in Wasser löslich ist und ausgezeichnete Dispersionsstabilität ergibt, auch wenn die wässrige Dispersion eine große Menge an Ruß umfasst, und ist nicht auf bestimmte beschränkt. Veranschaulichende Beispiele des in Wasser löslichen Dispergiermittels schließen in Wasser lösliche Styrolharze, in Wasser lösliche Acrylharze, in Wasser lösliche Harze auf Polyesterbasis, in Wasser lösliche Harze auf Polyurethanbasis und dgl. ein. Im Fall des anionischen Dispergiermittels ist es bevorzugt ein in Wasser lösliches Copolymer von mindestens einem, ausgewählt aus Styrol, einem substituierten Styrol und einem (Meth)acrylat, und (Meth)acrylsäure. Ebenfalls ist es im Fall des kationischen Dispergiermittels vorzugsweise ein in Wasser lösliches Copolymer von mindestens einem Monomer, ausgewählt aus Styrol, einem substituierten Styrol und einem (Meth)acrylat, und einem ein tertiäres Amin enthaltenden ungesättigten Monomer, wie N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-(N',N'-Dimethylaminopropyl)acrylamid oder N-(N',N'-Dimethylaminopropyl)methacrylamid.

[0059] Wünschenswerterweise beträgt die Menge des Rußes 40 bis 400 Gew.-Teile, vorzugsweise 60 bis 300 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile des in Wasser löslichen Dispergiermittels.

[0060] In der wässrigen Ruß-Dispersion, die durch Dispergieren in Wasser von selbstdispergierdem Ruß, auf dessen Oberfläche eine dispergierfähige Verbindung direkt gebunden ist, hergestellt wird, kann der vorstehend genannte selbstdispergierende Ruß zum Beispiel durch Binden mindestens eines anionischen oder kationischen hydrophilen Rests an die Oberfläche des Rußes direkt oder über einen anderen atomaren Rest hergestellt werden. Der anionische hydrophile Rest schließt -COOM, $-SO_3M$, $-PO_3HM$, $-PO_3M_2$, $-SO_2NH_2$, $-SO_2NHCOR^7$ und dgl. ein, wobei M ein Wasserstoffatom; ein Alkalimetall, wie Lithium, Natrium oder Kalium; Ammonium; oder ein organisches Ammonium, wie eine Monomethylammonium-, Dimethylammonium-, Trimethylammonium-, Monoethylammonium-, Diethylammonium-, Triethylammonium-, Monomethanolammonium-, Dimethanolammonium- oder Trimethanolammoniumgruppe darstellt, und R^7 ein Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Phenylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, oder eine Naphthylgruppe, die einen Substituenten aufweisen kann, ist. Unter ihnen sind -COOM und $-SO_3M$ bevorzugt. Als kationischer hydrophiler Rest ist eine quaternäre Ammoniumgruppe bevorzugt, unter denen ein Rest der Formel:



bevorzugt ist, wobei R^8, R^9 und R^{10} jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom oder R^7 sind, wobei R^7 die vorstehend angegebene Bedeutung hat; und X ein Halogenatom, wie ein Fluoratom oder ein Chloratom, eine Carbonsäure, wie Essig-, Propion-, Milch-, Glycol-, Glucon- oder Glycersäure, oder einen anionischen Rest eines Alkylsulfats mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen einschließlich der folgenden darstellt:



[0061] Wünschenswerterweise beträgt der Gehalt der wässrigen Dispersion B in der Tinte auf Wasserbasis 0,2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise – 0,5 bis 10 Gew.-%, im Hinblick auf die Verbesserung der optischen Dichte.

[0062] Der primäre Teilchendurchmesser (der mittlere Teilchendurchmesser, bestimmt mit SEM-Untersuchung) des in der wässrigen Dispersion B enthaltenen Rußes beträgt vorzugsweise mindestens 0,02 μm, stärker bevorzugt 0,03 bis 0,10 μm, im Hinblick auf die weitere Verbesserung der optischen Dichte.

[0063] Der mittlere Teilchendurchmesser des Feststoffgehalts in der wässrigen Dispersion B beträgt vorzugsweise 0,01 bis 0,50 μm, stärker bevorzugt 0,02 bis 0,20 μm, im Hinblick auf die Stabilität der Dispersion.

[0064] Die Mengen der wässrigen Dispersion A und der wässrigen Dispersion B werden so eingestellt, dass das Gewichtsverhältnis des Feststoffgehalts der wässrigen Dispersion A zum Feststoffgehalt der wässrigen Dispersion B (wässrige Dispersion A/wässrige Dispersion B) 5/95 bis 95/5, vorzugsweise 10/90 bis 90/10, stärker bevorzugt 20/80 bis 80/20, im Hinblick auf die Verbesserung der Fixierfähigkeit auf Papier und optische Dichte beträgt.

[0065] Der gesamte Feststoffgehalt der wässrigen Dispersion A und der wässrigen Dispersion B, die in der erfindungsgemäßen Tinte auf Wasserbasis enthalten sind, beträgt vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, stärker bevorzugt 3 bis 15 Gew.-%, im Hinblick auf die optische Dichte und Strahlstabilität.

[0066] Zusätze, wie ein Benetzungsmittel, ein Dispergiermittel, ein Entschäumungsmittel, ein Mittel für Schimmelbeständigkeit und ein Chelatbildner können zur erfindungsgemäßen Tinte auf Wasserbasis für Tintenstrahlaufzeichnung nach Bedarf gegeben werden.

Herstellungsbeispiel 1

[0067] Ein Reaktor wurde mit 20 Teilen (Gew.-Teilen, nachstehend genauso bezeichnet) Methylethylketon als Polymerisationslösungsmittel und Monomere als polymere ungesättigte Monomere und einem Polymerisationskettenübertragungsmittel, aufgeführt in der Spalte der anfänglich eingebrachten Monomere von Tabelle 1, befüllt und mit Stickstoffgas ausreichend gespült.

[0068] Andererseits wurde ein Tropftrichter ausreichend mit Stickstoffgas gespült und danach mit Monomeren und einem Polymerisationskettenübertragungsmittel, die in der Spalte der zuzutropfenden Monomere von Ta-

belle 1 aufgeführt sind, und 60 Teilen Methylethylketon und 0,2 Teilen 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) beschickt.

[0069] Die Temperatur der gemischten Lösung im Reaktor wurde unter einer Stickstoffgasatmosphäre unter Rühren auf 65°C erhöht und eine gemischte Lösung im Tropftrichter allmählich während eines Zeitraums von 3 Stunden zugetropft.

[0070] 2 Stunden nach Beenden des Zutropfens wurde eine Lösung, hergestellt durch Lösen von 0,1 Teil 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) in 5 Teilen Methylethylketon, in den Reaktor gegeben und das Gemisch weiter 2 Stunden bei 65°C und 2 Stunden bei 70°C gealtert, wobei eine Copolymerlösung erhalten wurde.

[0071] Ein Teil der erhaltenen Copolymerlösung wurde bei 105°C unter vermindertem Druck 2 Stunden getrocknet und durch vollständiges Entfernen des Lösungsmittels von der Copolymerlösung isoliert. Das Molekulargewicht wurde mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standardsubstanz und Tetrahydrofuran als Lösungsmittel bestimmt. Als Ergebnis betrug das Gewichtsmittel des Molekulargewichts etwa 10.000.

[0072] Fünf Teile eines durch Trocknen der vorstehend erhaltenen Copolymerlösung unter vermindertem Druck erhaltenen Copolymers wurden in 25 Teilen Methylethylketon gelöst und 5,2 Teile eines Neutralisationsmittels (30%ige wässrige Gluconsäure) zugegeben, um einen Teil des Copolymers zu neutralisieren. Ferner wurden 30 Teile entionisiertes Wasser und 5 Teile Ruß (hergestellt von Cabot Corporation unter dem Handelsnamen: Monarch 880) zugegeben und das Gemisch in einer Kugelmühle geknetet. Das organische Lösungsmittel wurde vom erhaltenen gekneteten Produkt bei 60°C unter vermindertem Druck vollständig entfernt und ein Teil des Wassers weiter entfernt, wobei eine kationische wässrige Dispersion des Ruß-enthaltenden Vinylpolymers (nachstehend als „BK-A") bezeichnet erhalten wurde, deren Feststoffgehalt 20 % betrug.

[0073] Gemäß Messung des Zeta-Potentials war BK-A kationisch. Die Beurteilung der nachstehend genannten ionischen Eigenschaft wurde ebenfalls durch Messung des Zeta-Potentials durchgeführt.

Herstellungsbeispiel 2

[0074] Eine Copolymerlösung wurde wie in Herstellungsbeispiel 1 unter Verwendung der in der Spalte der anfänglich eingebrachten Monomere von Tabelle 1 aufgeführten Monomere und eines Polymerisationskettenübertragungsmittels, der in der Spalte der zuzutropfenden Monomere von Tabelle 1 aufgeführten Monomere und eines Polymerisationskettenübertragungsmittels und der in Tabelle 1 gezeigten anfänglich eingebrachten Monomere und zuzutropfenden Monomere erhalten. Das Molekulargewicht des Vinylpolymers wurde wie in Herstellungsbeispiel 1 bestimmt. Als Ergebnis betrug das Gewichtsmittel des Molekulargewichts etwa 10.000.

[0075] Zu 5 Teilen eines Copolymers, erhalten durch Trocknen der vorstehend erhaltenen Copolymerlösung unter vermindertem Druck, wurden 25 Teile Aceton und 5 Teile eines öllöslichen schwarzen Farbstoffs (hergestellt von Orient Chemical Co., Ltd. unter dem Handelsnamen: Orient Black 860) gegeben und das Copolymer vollständig gelöst. Ein Neutralisationsmittel (30 %ige wässrige Gluconsäure) wurde in einer Menge von 3,2 Teilen zugegeben, um eine salzbildende Gruppe des Copolymers teilweise zu neutralisieren, und 300 Teile entionisiertes Wasser zugegeben. Nach Rühren wurde das Gemisch unter Verwendung eines Mikrofluidisators (hergestellt von Microfluidizer) 30 Minuten emulgiert. Das organische Lösungsmittel wurde von der erhaltenen Emulsion bei 60°C unter vermindertem Druck vollständig entfernt, wobei eine kationische Dispersion eines schwarzen öllöslichen Farbstoffs erhalten wurde, die ein Vinylpolymer enthält (nachstehend als „BK-B" bezeichnet), deren Feststoffgehalt 20 % betrug.

Herstellungsbeispiel 3

[0076] Eine Copolymerlösung wurde wie in Herstellungsbeispiel 1 unter Verwendung der in der Spalte der anfänglich eingebrachten Monomere von Tabelle 1 aufgeführten Monomere und eines Polymerisationskettenübertragungsmittels, der in der Spalte der zuzutropfenden Monomere von Tabelle 1 aufgeführten Monomere und eines Polymerisationskettenübertragungsmittels und der in Tabelle 1 gezeigten anfänglich eingebrachten Monomere und zuzutropfenden Monomere erhalten. Das Molekulargewicht des Vinylpolymers wurde wie in Herstellungsbeispiel 1 bestimmt. Als Ergebnis betrug das Gewichtsmittel des Molekulargewichts etwa 10.000.

[0077] Die gleichen Verfahren wie in Herstellungsbeispiel 1 wurden durchgeführt, außer dass 25 Teile Methylethylketon, 0,5 Teile eines Neutralisationsmittels (30 %iges wässriges Natriumhydroxid) und 5 Teile Ruß (her-

gestellt von Degussa unter dem Handelsnamen: Printex-90) zu 5 Teilen eines Copolymers, erhalten durch Trocknen der vorstehend erhaltenen Copolymerlösung unter vermindertem Druck, gegeben wurden, wobei eine anionische wässrige Ruß-Dispersion enthaltendem Vinylpolymer (nachstehend als „BK-C" bezeichnet) erhalten wurde, deren Feststoffgehalt 20 % betrug.

[0078] Jede Abkürzung für das in Tabelle 1 aufgeführte Makromer bedeutet folgendes: Siliconmakromer: hergestellt von CHISSO CORPORATION unter dem Handelsnamen: FM-0711 Styrolmakromer: hergestellt von TOAGOSEI CO., LTD. unter dem Handelsnamen AS-6 [Styrol-homopolymerisiertes Makromer mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts: 6.000]

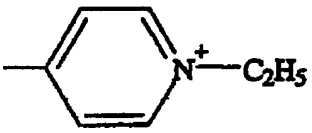
Tabelle 1

Herstellungsbeispiel 1	Herstellungsbeispiel 2	Herstellungsbeispiel 3
Anfänglich eingebrachte Monomere (Teile)		
Styrol [7,5]	tert-Butylmethacrylat [20]	Styrol [7,5]
Laurylmethacrylat [3]	N,N-Dimethylaminoethyl-	Acrylsäure [2]
N,N-Dimethylaminoethyl-	methacrylat [20]	Methoxypolytetraethylen-
methacrylat [10]	Methoxypolyethylen-	glycol(12)methacrylat [10]
Methoxypolyethylen-	glycol(9)methacrylat [5]	Styrol-Makromer [5]
glycol(4)methacrylat [20]	Siliconmakromer [2]	2-Hydroxyethyl-
Styrol-Makromer [5]	n-Dodecylmethacrylat	methacrylat [10]
Mercaptoethanol [0,2]	[0,2]	n-Dodecylmercaptan [0,3]
Zuzutropfende Monomere (Teile)		
Styrol [7,5]	tert-Butylmethacrylat [23]	Styrol [20]
Laurylmethacrylat [5]	N,N-Dimethylaminoethyl-	Acrylsäure [3]
N,N-Dimethylaminoethyl-	methacrylat [20]	Methoxypolytetraethylen-
methacrylat [15]	Methoxypolyethylen-	glycol(12)methacrylat [15]
Methoxypolyethylen-	glycol(9)methacrylat [5]	Styrolmakromer [5]
glycol(4)methacrylat [20]	Siliconmakromer [3]	2-Hydroxyethyl-
Styrol-Makromer [5]	n-Dodecylmethacrylat	methacrylat [10]
Mercaptoethanol [1,8]	[1,8]	n-Dodecylmercaptan [1,7]

Herstellungsbeispiel 4

[0079] 10 g Ruß mit einer Oberfläche von 230 m^2/g und einer DBP-Ölabsorption von 70 m^2/g und mit einem primären Teilchendurchmesser von 0,028 µm und 3,06 g 3-Amino-N-ethylpyridiniumbromid wurden mit 72 g Wasser gründlich gemischt und danach 1,62 g Salpetersäure zugetropft und das Gemisch bei 70°C gerührt. Nach 4 Minuten wurde eine Lösung, hergestellt durch Lösen von 1,07 g Natriumnitrit in 5 g Wasser, zugegeben und das Gemisch zusätzlich 1 Stunde gerührt.

[0080] Die erhaltene Aufschlämmung wurde mit Toyo Roshi Nr. 2 (hergestellt von ADVANTICE) filtriert und die Rußteilchen wurden ausreichend mit Wasser gewaschen. Dieser nasse Filterkuchen-ähnliche Ruß wurde wieder in 3000 ml Wasser dispergiert und mit einer Umkehrosmosemembran entsalzt, bis die elektrische Leitfähigkeit 0,2 µs erreichte. Ferner wurde diese flüssige Ruß-Dispersion auf eine Rußkonzentration von 10 % konzentriert, wobei eine kationische, selbstdispergierende wässrige Ruß-Dispersion erhalten wurde, an deren Oberfläche eine Gruppe der Formel:



gebunden war (nachstehend als BK-D bezeichnet).

Herstellungsbeispiel 5

[0081] 300 g eines im Handel erhältlichen sauren Rußes (hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation unter dem Handelsnamen: MA-7, primärer Teilchendurchmesser: 0,024 μm) wurden mit 1000 ml Wasser gemischt und danach 450 g Natriumhypochlorit (effektive Chlorkonzentration 12 %) zugetropft und das Gemisch bei 100°C bis 105°C für 10 Stunden gerührt. Die erhaltene Aufschlämmung wurde mit Toyo Roshi Nr. 2 (hergestellt von ADVANTICE) filtriert und die Rußteilchen ausreichend mit Wasser gewaschen. Dieser nasse Filterkuchen-ähnliche Ruß wurde wieder in 3000 ml Wasser dispergiert und mit einer Umkehrosmosemembran entsalzt, bis die Leitfähigkeit 0,2 μs erreichte. Ferner wurde diese flüssige Ruß-Dispersion auf eine Rußkonzentration von 10 % konzentriert, wobei eine kationische selbstdispergierende wässrige Ruß-Dispersion erhalten wurde, an deren Oberfläche eine Gruppe -COONa gebunden war (nachstehend als BK-E bezeichnet).

Beispiel 1

[0082] 30 Teile BK-A, 20 Teile BK-D, 5 Teile Glycerin, 5 Teile 2-Pyrrolidon, 2 Teile Isopropylalkohol, 1 Teil Acetylenol EH (hergestellt von Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.) und 37 Teile Wasser wurden gemischt, wobei eine flüssige Dispersion erhalten wurde. Diese flüssige Dispersion wurde mit einem Filter mit 0,2 um filtriert, um Verunreinigungen und grobe Teilchen zu entfernen, wobei eine schwarze Tinte auf Wasserbasis erhalten wurde.

[0083] Das Gewichtsverhältnis der Feststoffgehalte der wässrigen Dispersion A zur wässrigen Dispersion B (wässrige Dispersion A/wässrige Dispersion B) in dieser Tinte betrug 3/1.

Beispiel 2

[0084] Die gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, außer dass 20 Teile BK-B statt BK-A verwendet wurden, dass die Menge an zugegebenem BK-D auf 40 Teile geändert wurde und dass die Menge an zugegebenem Wasser auf 27 Teile geändert wurde, wobei eine schwarze Tinte auf Wasserbasis erhalten wurde.

[0085] Das Gewichtsverhältnis der Feststoffgehalte der wässrigen Dispersion A zur wässrigen Dispersion B (wässrige Dispersion A/wässrige Dispersion B) in dieser Tinte betrug 1/1.

Beispiel 3

[0086] Die gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, außer dass 32,5 Teile BK-C, 15 Teile BK-E, 5 Teile Glycerin, 5 Teile N-Methylglycin, 5 Teile Harnstoff, 1 Teil Natriumpolyoxyethylenlaurylethersulfat (hergestellt von Kao Corporation unter dem Handelsnamen EMAL 20C) und 36,5 Teile Wasser für die Bestandteile einer Tinte verwendet wurden, wobei eine schwarze Tinte auf Wasserbasis erhalten wurde.

[0087] Das Gewichtsverhältnis der Feststoffgehalte der wässrigen Dispersion A zur wässrigen Dispersion B (wässrige Dispersion A/wässrige Dispersion B) in dieser Tinte betrug 4,3/l.

Beispiel 4

[0088] Die gleichen Verfahren wie in Beispiel 3 wurden durchgeführt, außer dass 40 Teile einer wässrigen Ruß-Dispersion (Feststoffgehalt 10 %), hergestellt durch Dispergieren mit einem Natriumsalz eines aromatischen Sulfonsäure-Formalin-Kondensats (hergestellt von Kao Corporation unter dem Handelsnamen: Demol C), statt BK-E verwendet wurden, dass die Menge an zugegebenem BK-C auf 20 Teile geändert wurde und dass die Menge an zugegebenem Wasser auf 24 Teile geändert wurde, wobei eine schwarze Tinte auf Wasserbasis erhalten wurde.

[0089] Das Gewichtsverhältnis der Feststoffgehalte der wässrigen Dispersion A zur wässrigen Dispersion B

(wässrige Dispersion A/wässrige Dispersion B) in dieser Tinte betrug 1/1.

Vergleichsbeispiel 1

[0090] Die gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, außer dass die Menge an zugegebenem BK-A auf 40 Teile geändert wurde, dass die Menge an zugegebenem Wasser auf 47 Teile geändert wurde und dass BK-D nicht zugegeben wurde, wobei eine schwarze Tinte auf Wasserbasis erhalten wurde.

Vergleichsbeispiel 2

[0091] Die gleichen Verfahren wie in Beispiel 1 wurden durchgeführt, außer dass die Menge an zugegebenem BK-D auf 80 Teile geändert wurde, dass die Menge an zugegebenem Wasser auf 7 Teile geändert wurde und dass BK-A nicht zugegeben wurde, wobei eine schwarze Tinte auf Wasserbasis erhalten wurde.

Vergleichsbeispiel 3

[0092] Die gleichen Verfahren wie in Beispiel 3 wurden durchgeführt, außer dass 80 Teile einer wässrigen Ruß-Dispersion (Feststoffgehalt 10 %), hergestellt durch Dispergieren mit einem Natriumsalz eines aromatischen Sulfonsäure-Formalin-Kondensats (hergestellt von Kao Corporation unter dem Handelsnamen: Demol C), statt BK-E verwendet wurde, dass die Menge an zugegebenem Wasser auf 4 Teile geändert wurde und dass BK-C nicht zugegeben wurde, wobei eine schwarze Tinte auf Wasserbasis erhalten wurde.

Vergleichsbeispiel 4

[0093] Die gleichen Verfahren wie in Vergleichsbeispiel 3 wurden durchgeführt, außer dass 8 Teile eines wasserlöslichen schwarzen Farbstoffs (C.I. Direct Black 195) und 76 Teile Wasser statt der wässrigen Ruß-Dispersion (Feststoffgehalt 10 %), hergestellt durch Dispergieren mit einem Natriumsalz eines aromatischen Sulfonsäure-Formalin-Kondensats (hergestellt von Kao Corporation unter dem Handelsnamen: Demol C) verwendet wurde, wobei eine schwarze Tinte auf Wasserbasis erhalten wurde.

[0094] Die physikalischen Eigenschaften der in den Beispielen 1 bis 4 und Vergleichsbeispielen 1 bis 4 erhaltenen schwarzen Tinten wurden mit den folgenden Verfahren beurteilt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

(1) Optische Dichte

[0095] Drucken eines Vollfarbtonbilds wurde auf einem regenerierten Papier für PPC (hergestellt von Nippon Kako Seishi K.K.) unter Verwendung eines Tintenstrahldruckers Bubble jet-Drucker, hergestellt von Hewlett Packard Co., unter der Modellnummer „Desk Jet 720C") durchgeführt und das gedruckte Bild zum Trocknen 24 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen und danach seine optische Dichte unter Verwendung eines Macbeth Densitometers (hergestellt von Macbeth Process Measurements Co. unter der Produktnummer RD918) bestimmt.

(2) Verzerrung der gedruckten Gegenstände

[0096] Das Ausmaß der Verzerrung wurde mit dem bloßen Auge untersucht, wenn Strichlinien unter Verwendung des vorstehend genannten Druckers gedruckt und auf der Basis der folgenden Beurteilungskriterien beurteilt wurden.

[Beurteilungskriterien]

◎: Keine Verzerrung
O: Geringe Verzerrung
Δ: Gewisse Verzerrung
x: Verzerrung

(3) Wasserbeständigkeit

[0097] Drucken eines Vollfarbtonbilds wurde auf einem regenerierten Papier für PPC (hergestellt von Nippon Kako Seishi K.K.) unter Verwendung des vorstehend genannten Druckers durchgeführt und bei Raumtempe-

ratur 1 Stunde getrocknet. Das bedruckte Kopierpapier wurde in stillstehendes Wasser für 10 Sekunden getaucht und das Papier vertikal herausgehoben. Die optische Dichte wurde gemessen und der Restanteil der optischen Dichte nach Eintauchen der optischen Dichte unmittelbar nach Drucken des Vollfarbtonbilds bestimmt. Die Wasserbeständigkeit wurde auf der Basis der folgenden Beurteilungskriterien beurteilt:

[Beurteilungskriterien]

◎: Der Restanteil beträgt mindestens 95 %
O: Der Restanteil beträgt mindestens 90 % und ist geringer als 95 %
Δ: Der Restanteil beträgt mindestens 70 % und ist geringer als 90 %
x: Der Restanteil ist geringer als 70 %

(4) Reibbeständigkeit

[0098] Drucken eines Vollfarbtonbilds wurde auf einem regenerierten Papier für PPC (hergestellt von Nippon Kako Seishi K.K.) unter Verwendung des vorstehend genannten Druckers durchgeführt. Nachdem das Papier 1 Tag getrocknet worden war, wurde die bedruckte Oberfläche mit einem Finger stark gerieben. Das Ausmaß des Abriebs des gedruckten Bilds wurde mit dem bloßen Auge untersucht und auf der Basis der folgenden Beurteilungskriterien beurteilt:

[Beurteilungskriterien]

O: Im Wesentlichen wurde kein gedrucktes Bild abgerieben und sein Umfeld ist nicht verfärbt.
Δ: Einige gedruckte Bilder wurden abgerieben, ihr Umfeld ist verfärbt und der Finger ist ebenfalls in geringem Maße verfärbt.
x: Die gedruckten Bilder wurden beträchtlich abgerieben, ihr Umfeld ist beträchtlich verfärbt und der Finger ist ebenfalls beträchtlich verfärbt.

(5) Leuchtstiftbeständigkeit

[0099] Drucken eines Texts wurde auf einem regenerierten Papier für PPC (hergestellt von Nippon Kako Seishi K.K.) unter Verwendung des vorstehend genannten Druckers durchgeführt. Nach 6 Stunden wurde das Ausmaß des Verfärbens der gedruckten Probe mit dem bloßen Augen nach Markieren mit einem im Handel erhältlichen wässrigen Fluoreszenzmarker (hergestellt von PILOT CORPORATION unter dem Handelsnamen „Spotlighter") untersucht und auf der Basis der folgenden Beurteilungskriterien beurteilt:

[Beurteilungskriterien]

◎: Keine Verfärbungen, wie abgeriebene Verfärbungen wurden selbst bei Markieren mit einem Fluoreszenzmarker beobachtet.
O: Einige abgeriebene Verfärbungen wurden bei Markieren mit einem Fluoreszenzmarker erzeugt, aber die Verfärbungen würden bei praktischer Verwendung keine Probleme bewirken.
x: Erzeugung von abgeriebenen Verfärbungen bei Untersuchen nach Markieren mit einem Fluoreszenzmarker und die Verfärbungen waren merklich.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	Physikalische Eigenschaften der Tinte auf Wasserbasis				
	Optische Dichte	Verzerrung	Wasserbeständigkeit	Reibbeständigkeit	Leuchtstiftbeständigkeit
Bsp. 1	1,43	◎	◎	○	◎
Bsp. 2	1,38	○	◎	○	○
Bsp. 3	1,41	○	◎	○	◎
Bsp. 4	1,40	◎	○	○	○
Vergl.bsp.					
1	1,28	◎	◎	○	◎
2	1,42	○	○	×	×
3	1,39	△	△	×	×
4	1,44	◎	×	○	○

[0100] Aus den in Tabelle 2 gezeigten Ergebnissen ist zu erkennen, dass die in den Beispielen 1 bis 4 erhaltenen Tinten auf Wasserbasis hohe optische Dichte aufweisen, keine Verzerrung der gedruckten Objekte ergeben und auch ausgezeichnete Wasserbeständigkeit, ausgezeichnete Reibbeständigkeit und ausgezeichnete Leuchtstiftbeständigkeit aufweisen.

[0101] Die erfindungsgemäße Tinte auf Wasserbasis weist hohe optische Dichte auf, ergibt keine Verzerrung der gedruckten Objekte und weist auch ausgezeichnete Wasserbeständigkeit, ausgezeichnete Reibbeständigkeit und ausgezeichnete Leuchtstiftbeständigkeit auf. Daher kann die erfindungsgemäße Tinte auf Wasserbasis geeigneterweise für Tintenstrahlaufzeichnung verwendet werden.

Patentansprüche

1. Tinte auf Wasserbasis für Tintenstrahlaufzeichnung, umfassend:
(A) eine wässrige Vinylpolymerteilchen-Dispersion A, erhältlich durch Einschließen eines in Öl löslichen schwarzen Farbstoffs oder Ruß in ein wasserunlösliches Vinylpolymer, erhältlich durch Copolymerisieren eines Monomers (a), enthaltend einen Rest, welcher einen kationischen Rest oder einen anionischen Rest bilden kann, wenn der Rest mit einer Säure oder einer Base neutralisiert wird, eines Monomers (b) der Formel (n:

$$CH_2=C(R^1)COO(R^2O)_pR^3 \quad (I)$$

wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder ein Niederalkylrest ist; R^2 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest, welcher ein Heteroatom enthalten kann, ist; R^3 ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest, welcher ein Heteroatom enthalten kann, ist; p eine Zahl von 1 bis 60 ist, eines Makromers (c), ausgewählt aus Monomeren mit einem polymerisierbaren ungesättigten Rest und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von 500 bis 100.000, eines Monomers (d), welches mit diesen Monomeren copolymerisierbar ist; und
(B) eine wässrige Ruß-Dispersion B mit der gleichen Ionizität wie die wässrige Dispersion A,
wobei das Gewichtsverhältnis des Feststoffgehalts der wässrigen Dispersion A zum Feststoffgehalt der wässrigen Dispersion B (der Feststoffgehalt der wässrigen Dispersion A/der Feststoffgehalt der wässrigen Dispersion B) 5/95 bis 95/5 beträgt.

2. Tinte auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1, wobei die wässrige Dispersion B eine wässrige Ruß-Dispersion, erhältlich durch Dispergieren von Ruß in Wasser mit einem wasserlöslichen Dispergiermittel, oder eine wässrige Ruß-Dispersion, erhältlich durch Dispergieren eines selbstdispergierenden Rußes in Wasser ist, an deren Oberfläche eine dispergierfähige Verbindung direkt gebunden ist.

3. Tinte auf Wasserbasis gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Makromer ein Siliconmakromer der Formel

(II):

$$X(Y)_qSi(R^4)_{3-r}(Z)_r \quad (II)$$

ist, wobei X ein polymerisierbarer ungesättigter Rest ist; Y ein zweiwertiger Rest ist; R^4 jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Niederalkylrest, ein Arylrest oder ein Alkoxyrest ist, Z ein einwertiger Siloxanpolymerrest mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von nicht weniger als 500 ist; q 0 oder 1 ist und r eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist,
und/oder ein Styrol-Makromer mit einem polymerisierbaren funktionellen Rest an einem Ende ist.

4. Tinte auf Wasserbasis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der primäre Teilchendurchmesser des in der wässrigen Dispersion B enthaltenen Rußes mindestens 0,02 μm beträgt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen