(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2014 005 746 T5** 2016.11.24

(12) # Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2015/095105**
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2014 005 746.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2014/070457**
(86) PCT-Anmeldetag: **16.12.2014**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **25.06.2015**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **24.11.2016**

(51) Int Cl.: ***C09B 67/08*** (2006.01)
C09D 11/00 (2014.01)
C09C 3/06 (2006.01)
C09C 3/08 (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

61/916,859	**17.12.2013**	**US**
62/005,149	**30.05.2014**	**US**
62/012,541	**16.06.2014**	**US**

(71) Anmelder:
Cabot Corporation, Boston, Mass., US

(74) Vertreter:
Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB, 80802 München, DE

(72) Erfinder:
Xu, Jinqi, Billerica, Mass., US; Shakhnovich, Alexander I., Billerica, Mass., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Pigmentverbundstoffe umfassend Synergisten und Polymerbeschichtungen**

(57) Zusammenfassung: Offenbart werden Verbundstoffpartikel umfassend: ein Pigment; mindestens einen an der Pigmentoberfläche adsorbierten ionischen Synergist; und mindestens eine ionische Polymerbeschichtung der Pigmentoberfläche umfassend den mindestens einen Synergisten, wobei der mindestens eine Synergist, und das mindestens eine Polymer entgegengesetzte Ladungen haben, und wobei in dem Verbundstoff die Gesamtladung des mindestens einen Polymers größer ist als eine Gesamtladung des mindestens einen Synergisten. Des Weiteren sind Dispersionen und Tintenstrahltintenzusammensetzungen umfassen Verbundstoffpartikel offenbart.

Beschreibung

Verwandte Anmeldung

[0001] Diese Anmeldung beansprucht gemäß 35 USC §119(e) die Priorität der vorläufigen US-Anmeldung Nr. 61/916.859, eingereicht am 17. Dezember 2013, der vorläufigen US-Anmeldung Nr. 62/005.149, eingereicht am 30. Mai 2014 und der vorläufigen US-Anmeldung Nr. 62/012.541, eingereicht am 16. Juni 2014, deren Offenbarungen hier durch Bezugnahme aufgenommen sind.

Gebiet der Erfindung

[0002] Beschrieben werden selbst dispergierbare Pigmentverbundstoffe und Dispersionen und Tintenstrahltintenzusammensetzungen, die solche Verbundstoffe umfassen.

Stand der Technik

[0003] Im Allgemeinen sind Pigmente nicht ohne weiteres in Wasser und den meisten Lösungsmitteln dispergierbar. Es wurde viel Aufwand bei der Entwicklung von Dispersionssystemen betrieben, zur Bereitstellung stabiler Pigmentdispersionen, um Pigmente für Anwendungen nützlich zu machen, wie beispielsweise Tintenstrahldruck, einschließlich der Zugabe von externen Dispersionsmitteln oder Modifikation des Pigments, um diese selbst dispergierbar zu machen. Mit der zunehmenden Nutzung und Vielfalt von Anwendungen, die solche Pigmente erfordern, beispielsweise Hochgeschwindigkeitsdrucken, Drucken auf einer Vielzahl von Substraten, besteht jedoch weiterhin ein Bedarf neue Zusammensetzungen für stabile Pigmentdispersionen zu entwickeln.

Zusammenfassung

[0004] Eine Ausführungsform stellt Verbundstoffpartikel bereit, umfassend:
ein Pigment;
mindestens einen an der Pigmentoberfläche adsorbierten ionischen Synergist; und
mindestens eine ionische Polymerbeschichtung der Pigmentoberfläche, welche den mindestens einen Synergisten umfasst,
wobei der mindestens eine Synergist und das mindestens eine Polymer entgegengesetzte Ladungen haben und
wobei bei dem Verbundstoff eine Gesamtladung des mindestens einen Polymers größer ist als eine Gesamtladung des mindestens einen Synergisten.

[0005] Eine weitere Ausführungsform stellt ein Verfahren zur Herstellung von Verbundpartikeln zur Verfügung, umfassend:
Verbinden eines Pigments mit mindestens einem an der Pigmentoberfläche adsorbierten ionischen Synergisten;
Beschichten der den mindestens einen Synergisten umfassenden Pigmentoberfläche mit mindestens einem ionischen Polymer,
wobei der mindestens eine Synergist und das mindestens eine Polymer entgegengesetzte Ladungen aufweisen, und
wobei in dem Verbundstoff eine Gesamtladung des mindestens einen Polymers größer ist als eine Gesamtladung des mindestens einen Synergisten.

[0006] Eine andere Ausführungsform stellt eine Dispersion bereit, umfassend:
ein Kupferphthalocyaninpigment, und
ein modifiziertes Kupferphthalocyanin-Additiv, vorhanden in einer Menge von mindestens 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigmentes, wobei das Additiv geeignet ist, das Pigment in einer wässrigen Lösung zu dispergieren,
wobei das modifizierte Kupferphthalocyanin-Additiv mindestens einen Substituenten umfasst, ausgewählt aus $-[SO_3]X^+$, $-[CO_2]^-X^+$, $-[CH_2NR^1R^2R^3]^+Y^-$, $-[CH_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3]^+Y^-$, und $-[SO_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3]^+Y^-$
wobei X^+ aus Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium und Alkylammonium ausgewählt ist; n = 1 bis 6; R^1, R^2 und R^3 unabhängig aus Wasserstoff, Alkylen und C_5-C_6 Cycloalkylen ausgewählt sind; und Y^- unabhängig aus Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Acetat, Propionat und C_1-C_6 Alkylsulfonat ausgewählt ist.

Detaillierte Beschreibung

[0007] Beschrieben werden Pigmentverbundstoffe, bei denen ein Pigment mindestens ein Synergist auf seiner Oberfläche absorbiert hat und des Weiteren mit einem Polymer beschichtet ist. Dementsprechend stellt eine Ausführungsform Verbundstoffpartikel zur Verfügung, umfassend:
ein Pigment;
mindestens einen an der Pigmentoberfläche adsorbierten ionischen Synergist; und
mindestens eine ionische Polymerbeschichtung der Pigmentoberfläche umfassend den mindestens einen Synergisten,
wobei der mindestens eine Synergist, und das mindestens eine Polymer entgegengesetzte Ladungen haben und
wobei bei dem Verbundstoff eine Gesamtladung des mindestens einen Polymers größer ist als eine Gesamtladung des mindestens einen Synergisten.

[0008] In einer Ausführungsform ist das Pigment ein organisches Pigment, beispielsweise ein organisches Farbpigment. Typischerweise umfasst ein organisches Farbpigment eine organische chromophore Gruppe, die mit einem oder mehreren Substituenten weiter substituiert sein kann. Im Allgemeinen stellt die organische chromophore Gruppe die wesentliche Farbe des Pigments bereit. In einer Ausführungsform definieren die an das Chromophor gebundenen einen oder mehreren Substituenten (z. B. eine funktionelle Gruppe) ferner die spezifische Farbe und den Farbton des Pigments und unterscheiden diesen von anderen Pigmenten in der gleichen Pigmentklasse. In einer Ausführungsform ist die organische chromophore Gruppe der Teil der Farbstoffstruktur, an den die Substituenten gebunden sind und kann als das Rückrat oder Skelettstruktur des Pigments betrachtet werden.

[0009] In einer Ausführungsform ist der Synergist dem Pigment strukturell ähnlich. In einer Ausführungsform enthält ein ”strukturell ähnlicher” Synergist einen identischen strukturellen Abschnitt und einen ausgeprägten strukturellen Abschnitt. In einer Ausführungsform umfasst der identische strukturelle Abschnitt mindestens 50% des gesamten Molekulargewichts des Pigments, beispielsweise mindestens 60%, mindestens 70%, mindestens 75%, mindestens 80%, mindestens 85%, an mindestens 90%, mindestens 95% oder mindestens 99% des gesamten Molekulargewichts des Pigments. In einer Ausführungsform führt das Bereitstellen eines Synergisten mit mindestens einer oder mehreren Komponenten, der zu dem Pigment strukturell ähnlich ist, zu einer verbesserten Dispersionsstabilität. In einer Ausführungsform ist der Synergist ein Derivat des Pigments. In einer Ausführungsform ist der Synergist strukturell ähnlich zu dem Chromophor des Pigments, z. B. ein Derivat des Chromophors. Beispielsweise kann der Synergist ein Farbstoff sein. In einer Ausführungsform sind sowohl das Pigment als auch der Synergist Derivate des Chromophors.

[0010] In einer Ausführungsform ist der Synergist ein Dispersionsmittel, z. B. ein von dem Pigment separates Material, das geeignet ist, eine stabile Dispersion des Pigments in einem flüssigen Medium bereitzustellen. Der Synergist ist daher kein Material, welches während der Herstellung des Pigments unter Verwendung von z. B. bekannten Mischkopplungstechniken hergestellt wird. In einer Ausführungsform ist der Synergist in einem flüssigen Medium, z. B. einer wässrigen Lösung, löslich.

[0011] Die Tintenstrahltintenzusammensetzung kann auch mehr als ein Pigment und mehr als einen Synergist enthalten. Die oben diskutierten strukturellen Beziehungen müssen jedoch auch für diese Mischungen gelten. Wenn die Tintenstrahltintenzusammensetzung z. B. zwei Pigmente umfasst, enthält die Tintenstrahltintenzusammensetzung beispielsweise auch mindestens zwei Synergisten, mindestens einen Synergist mit einer Komponente, die zu der des ersten Pigments gleich (oder strukturell ähnlich) ist und mindestens einem Synergisten mit einer Komponente, die zu der des zweiten Pigments gleich (oder strukturell ähnlich) ist. Wenn eine Kombination von zwei Pigmenten verwendet wird, die die gleiche Komponente aufweisen, dann wird nur ein Synergist benötigt, der auch die gleiche Komponente aufweisen sollte. Es kann auch mehr als ein Synergist für ein Pigment verwendet werden, solange die Komponenten jedes Synergisten die gleichen wie die Komponente des Pigments sind. Andere Kombinationen und Mischungen von Pigmenten und Synergisten sind ebenfalls möglich, welche die oben angegebenen strukturellen Beziehungen erfüllen.

[0012] In einer Ausführungsform ist der Synergist in einem Maße auf der Pigmentoberfläche adsorbiert, dass er sogar bei Alterung, z. B. für mindestens 7 Tage adsorbierten bleibt. In einer Ausführungsform behält die Dispersion den auf der Pigmentoberfläche adsorbierten Synergisten beim Altern der Dispersion für mindestens 7 Tage bei 60°C.

[0013] Ohne an irgendeine Theorie gebunden zu sein, führt die strukturelle Ähnlichkeit zwischen dem Pigment und dem Synergisten dazu, dass der Synergist eine hohe Affinität für das Pigment aufweist. In einer Ausführungsform unterstützt die hohe Affinitäts die Adsorption des Synergisten auf der Pigmentoberfläche. In einer Ausführungsform kann diese hohe Affinität die Form von Van der Waals-Wechselwirkungen (beispielsweise Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) annehmen. In einer Ausführungsform umfasst der Synergist des Weiteren mindestens eine ionische Gruppe, die eine weitere Wechselwirkung zwischen dem Pigment und Synergisten ermöglicht, einschließlich einer oder mehrerer ionischer Wechselwirkungen/Bindungen, Wasserstoffbindung, und Säure/Base-Wechselwirkungen/Reaktionen. In einer Ausführungsform weisen sowohl das Pigment als auch der Synergist mindestens eine ionische Gruppe auf, wodurch Wechselwirkungen, wie hier beschrieben (z. B. Van der Waals-Wechselwirkungen, ionische Wechselwirkungen/Bindungen, Säure/Base-Wechselwirkungen/Bindung und Wasserstoffbindung) bereitgestellt werden.

[0014] Sowohl der Synergist als auch das Polymer sind ionisch, da sie ionische Gruppen enthalten. ”Ionisch” kann entweder anionisch oder kationisch sein und kann mit einem Gegenion entgegengesetzter Ladung einschließlich anorganischen oder organischen Gegenionen assoziiert sein, wie Na^+, K^+, Li^t, NH_4^+, NR'_4^+, Acetat, NO_3^-, SO_4^{2-}, $R'SO_3^-$, $R'OSO_3^-$, OH^-, or Cl^-, wobei R' Wasserstoff oder eine organische Gruppe darstellt, wie eine substitutierte oder unsubstituierte Aryl- oder Alkylgruppe. In einer Ausführungsform kann sich eine ”ionische Gruppe” auch auf eine ionisierbare Gruppe beziehen, eine die geeignet ist, eine ionische Gruppe (z. B. Salz) in dem verwendeten Medium, z. B. einem flüssigen Träger, zu bilden. Die ionische Gruppe kann ionische Gruppen (z. B. anionisch oder kationisch) enthalten, gemischt mit den jeweiligen ionisierbaren Gruppen. Anionische Gruppen sind negativ geladene ionische Gruppen, die aus Gruppen erzeugt werden können, die ionisierbare Substituenten aufweisen, die Anionen (anionisierbaren Gruppen) bilden können, wie saure Substituenten. Kationischer Gruppen sind positiv geladene organische ionische Gruppen, die aus ionisierbaren Substituenten erzeugt werden können, die Kationen (kationisierbaren Gruppen), wie protonierte Amine, bilden können.

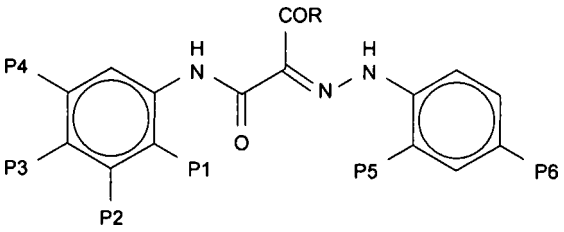
[0015] In einer Ausführungsform sind wenigstens während und nach der Beschichtung der Pigmentoberfläche mit dem Polymer, ionischen Gruppen sowohl des Synergisten als auch des Polymers in der Form eines Salzes vorhanden. In einer Ausführungsform weisen die ionischen Gruppen des ionischen Synergisten und des ionischen Polymers entgegengesetzte Ladungen auf, so dass das Polymer und der ionische Synergist in einer oder mehrere Arten, einschließlich ionische Wechselwirkungen/Bindung, Van der Waals Wechselwirkungen, Säure/Base Wechselwirkungen/Bindung und Wasserstoffbrücken miteinander interagieren können. In einer Ausführungsform umfasst der ionische Synergist und das ionische Polymer mindestens eine ionische Gruppe aus Salzen von Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Hydroxylgruppen und Aminen, so lange wie die Auswahl dazu führt, dass der Synergist und das Polymer entgegengesetzte Ladungen in der Zusammensetzung aufweisen.

[0016] Spezielle Beispiele der anionischen Gruppen umfassen $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-HPO_3^-$, $-OPO_3^{2-}$, oder $-PO_3^{2-}$, und spezifische Beispiele der anionisierbaren Gruppen umfassen -COOH, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, -R'SH, oder -R'OH, wobei R' Wasserstoff oder eine organische Gruppe darstellt, wie beispielsweise eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Alkylgruppe. Des Weiteren umfassen spezifische Beispiele kationischer oder kationisierbarer Gruppen Alkyl- oder Arylamine (primäre, sekundäre und/oder tertiäre), die in sauren Medien protoniert werden können, um Ammoniumgruppen $-NR'_3^+$ zu bilden, wobei R' aus H und organischen Gruppen ausgewählt ist, wie einer substituierten oder unsubstituierten Arylgruppe (z. B. C_5-C_{20} Arylgruppen, wie Phenyl, Naphthyl) oder Alkylgruppen (z. B. C_1-C_{12} Alkylgruppen). Andere kationische Gruppen umfassen Pyridiniumgruppen, quaternäre Ammoniumgruppen, Sulfoniumgruppen ($-SR'_2^+$), Phosphoniumgruppen ($-PR'_3^+$) und entsprechende kationisierbare Gruppen. Quaternisierte zyklische Amine, quaternisierte aromatische Amine und N-substituierte Pyridiniumverbindungen, wie N-Methyl-pyridyl, können ebenfalls als kationische Gruppe verwendet werden.

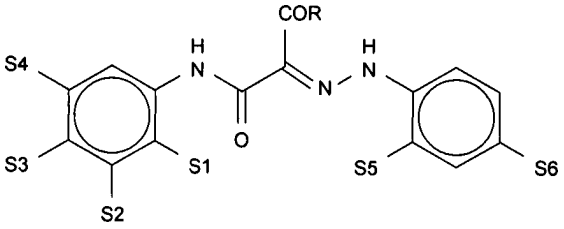
[0017] Beispielhafte Gegenionen für kationischen Gruppen sind in dem US-Patent Nr. 6,221,143 offenbart, dessen Offenbarung hier durch Bezugnahme aufgenommen wird. Andere organische ionische Gruppen schließen die in dem US-Patent Nr. 5,698,016 beschriebenen ein, dessen Offenbarung hier durch Bezugnahme aufgenommen wird.

[0018] Beispielhafte Pigment/Synergist-Kombinationen umfassen diejenigen, die in den US-Patenten Nr. 7, 223,302, 8,048,213 und 8,133,311 beschrieben sind, deren Offenbarungen hier durch Bezugnahme aufgenommen werden. In einer Ausführungsform sind sowohl das Pigment als auch der Synergist Azoverbindungen (z. B. Monoazo-, Diazo-). In einer Ausführungsform umfassen die Azoverbindungen ferner mindestens eine Gruppe gewählt aus Acetoacetamiden, Hydroxypyridonen, Pyrazolonen, Hydroxynaphthalinen. In einer Ausführungsform umfassen diese Azoverbindungen des Weiteren mindestens eine aromatische Gruppe, gegebe-

nenfalls substituiert mit mindestens einer ionischen Gruppe (Salz) oder ionisierbaren Gruppe und Mischungen davon, wie hier offenbart. In einer Ausführungsform umfassen sowohl das Pigment als auch der Synergist, eine Gruppe ausgewählt aus Chinolonochinolonylen, Chinacridonylen, Chinacridonylenen und Phthalocyaninen. In noch einer anderen Ausführungsform umfasst das Pigment eine Verbindung mit der Formel:



worin P1–P6 Substituentengruppen des Azopigments sind und wobei P1 und P5 keine Alkoxy-Gruppe sind; und der Synergist die Formel aufweist:



wobei S1–S6 Substituentengruppen des Synergisten sind, mindestens eines von S2–S4 eine ionische oder ionisierbare Gruppe umfasst, S5 = P5 und P6 = S6 ist. In einer Ausführungsform ist sowohl für das Farbmittel als auch den Synergistes R ein C_1-C_6-Alkyl, beispielsweise Methyl.

[0019] Ein weiteres Ausführungsbeispiel stellt eine Dispersion bereit, umfassend ein Kupferphthalocyanin-Pigment und ein modifiziertes Kupferphthalocyanin-Additiv, das ein Synergist ist. In einer Ausführungsform ist das modifizierte Kupferphthalocyanin-Additiv in einer Menge von mindestens 3 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments ist, wobei das Additiv geeignet ist, das Pigment zu dispergieren. In einer Ausführungsform ist das modifizierte Kupferphthalocyan-Additiv in einer Menge im Bereich von 3% bis 8%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments vorhanden, zum Beispiel einer Menge im Bereich von 3% bis 7%, von 3% bis 6% oder von 3% bis 5%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments. In einer Ausführungsform ist das modifizierte Kupferphthalocyaninin-Additiv durch Substitution eines Phthalocyaninrings modifiziert.

[0020] Das Additiv enthält mindestens einen Substituenten, welcher anionisch oder kationisch sein kann. In einer Ausführungsform ist der mindestens eine Substituent kationischen und umfasst Ammoniumionen mit Formeln wie $-[CH_2NR^1R^2R^3]^+Y^-$, $-[CH_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3]^+Y^-$ und $-[SO_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3]^+Y^-$, wobei R^1, R^2 und R^3 unabhängig aus Wasserstoff, Alkylen und C_5-C_6 Cycloalkylen gewählt werden. In einer Ausführungsform werden die Alkyle aus C_1-C_{12} Alkylen, z. B. C_1-C_6-Alkylen gewählt. In einer Ausführungsform werden R^1, R^2 und R^3 unabhängig aus C_1-C_{12}-Alkylen, z. B. C_1-C_5-Alkylen, gewählt. In einer Ausführungsform wird das anionische Gegenion Y^- unabhängig aus Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Acetat, Propionat und C_1-C_6-Alkylsulfonat gewählt. In einer Ausführungsform ist der mindestens eine Substituenten anionisch und wird aus $-[SO_3]^-X^+$, $-[CO_2]^-X^+$ gewählt, wobei das Gegenion, X^+, aus Wasserstoff, Alkalimetall (z. B. Na^+, K^+) Ammonium und Alkylammonium gewählt ist. In einer Ausführungsform kann "Alkylammonium" aus Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkylammonium ausgewählt werden, wobei jedes Alkyl aus C_1-C_6-Alkylen ausgewählt werden kann.

[0021] Eine weitere Ausführungsform stellt eine Dispersion bereit, umfassend, bestehend im Wesentlichen aus oder bestehend aus:
Wasser;
ein Kupferphthalocyaninpigment; und
ein modifiziertes Kupferphthalocyanin-Additiv, vorhanden in einer Menge von mindestens 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments, wobei das Additiv in der Lage ist, das Pigment zu dispergieren,
wobei das modifizierte Kupferphthalocyanin-Additiv mindestens einen Substituenten umfasst, ausgewählt aus $-[SO_3]^-X^+$, $-[CO_2]^-X^+$, $-[CH_2NR^1R^2R^3]^+Y^-$, $-[CH_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3]^+Y^-$, und $-[SO_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3]^+Y^-$, und
wobei X^+ aus Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium und Alkylammonium; n = 1 bis 6 ausgewählt ist; R^1, R^2 und R^3 unabhängig aus Wasserstoff, Alkylen und C_5-C_6 Cycloalkylgruppen ausgewählt sind; und Y^- unabhängig aus Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Acetat, Propionat und C_1-C_6 Alkylsulfonat ausgewählt ist.

[0022] In einer Ausführungsform umfasst das modifizierte Kupferphthalocyanin-Additiv 1–4 Substituenten, beispielsweise 1–3 Substituenten oder 1–2 Substituenten. In einer anderen Ausführungsform umfasst das modifizierte Kupferphthalocyanin-Additiv einen Substituenten.

[0023] In einer Ausführungsform ist das modifizierte Kupferphthalocyanin-Additiv aus den Direkfarbstoffen DB 86, DB87, DB199, Acid Blue Farbstoffen wie AB185 und AB249 und kationischen Phthalocyanin-Farbstoffen gewählt, wie beispielsweise Basic Blue 140. Zum Beispiel kann Direct Blue 199, der ein tetrasulfonierter Kupferphthalocyanin-Farbstoff ist, auf der Oberfläche des Kupferphthalocyanin-Pigments adsorbiert werden.

[0024] In einer Ausführungsform umfasst das ionische Polymer mindestens ein Monomer mit einer ionischen oder ionisierbaren Gruppe und Mischungen davon. Das resultierende Polymer kann entweder polyanionisch oder polykationisch sein und ist in einer solchen Menge vorhanden, dass in dem Verbundstoff eine Gesamtladung des Polymers größer ist als die Gesamtladung des mindestens einen ionischen Synergisten. In einer Ausführungsform interagiert die mindestens eine Polymerbeschichtung der Pigmentoberfläche mit dem mindestens einen Synergisten. In einer Ausführungsform weist die Wechselwirkung die Form einer ionischen Wechselwirkung auf (beispielsweise eine ionische Bindung). Solch eine ionische Bindung kann auftreten, wenn das Polymer eine Ladung aufweist, die der des Synergisten entgegengesetzt ist. In einer Ausführungsform umfasst die Wechselwirkung zwischen dem Polymer und dem Pigment ionisches Binden und wird weiter durch eine oder mehrere aus Van der Waals-Wechselwirkungen, Wasserstoffbindung, und Säure/Base-Wechselwirkungen/Reaktionen verstärkt.

[0025] In einer Ausführungsform ermöglicht das Bereitstellen eines Verbundstoffes mit dem Polymer, welches eine Gesamtladung von mehr als der Gesamtladung des mindestens einen Synergisten aufweist, dass das Polymer eine ausreichende Ladung aufweist, mit dem auf der Oberfläche adsorbiertem Synergisten zu interagieren und ausreichend überschüssige Ladung, so dass das Verbundstoffpigment in einem flüssigen Träger, zum Beispiel einem wässrigen Träger, selbst dispergierbar wird.

[0026] In einer Ausführungsform umfasst das Polymer eine oder Monomere mit Säuregruppen (z. B. Carbonsäure) und Salze davon. In einer Ausführungsform weist das Polymer eine Säurezahl von wenigstens 20 oder wenigstens 50 auf. In einer Ausführungsform weist das Polymer auf Acrylat basierende Polymeren mit einer Säurezahl von mindestens 50 auf. In einer anderen Ausführungsform wird das Polymer aus Polyurethanen mit einer Säurezahl von mindestens 20 ausgewählt. In einer Ausführungsform wird das Polymer aus Polyelektrolyten und Dispersionsmitteln ausgewählt.

[0027] In einer Ausführungsform kapselt die Polymerbeschichtung das Pigment ein. In einer anderen Ausführungsform bedeckt die Beschichtung teilweise das Pigment, z. B. diskontinuierliche Phase(n). Analyseverfahren können verwendet werden, um die Partikelladung zu messen, um zu bestimmen, ob zu Bildung einer gewünschten Beschichtung eine ausreichende Menge an Polymer hinzugefügt wurde. Beispiele solcher Messungen sind in dem US-Patent Nr. 6,641,656 enthalten, das hier durch Bezugnahme aufgenommen wird. Beispielsweise kann das Zeta-Potential des Pigments und/oder der Pigment/Synergist-Kombination gemessen werden. Wenn das ionische Polymer zu dem Pigment oder dem Pigment/Synergist mit einem bekannten oder zuvor bestimmten Zetapotential zugegeben wird, würde eine Änderung der Oberflächenladung erwartet werden, da das zugegebene Polymer eine derjenigen des Synergisten entgegengesetzte Ladung aufweist. Es können auch andere Verfahren verwendet werden, um zu bestimmen, wieviel Polymer hinzugefügt werden kann.

[0028] In einer Ausführungsform liegt die Menge des Synergisten in dem Bereich von 0,5% bis 50%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments, beispielsweise von 0,5% bis 30%, von 0,5% bis 20%, von 0,5% bis 15%, von 0,5% bis 10%, von 1% bis 50%, von 1% bis 30%, von 1% bis 20%, von 1% bis 15%, von 1% bis 10%, von 2% bis 50% von 2% bis 30%, von 2% bis 20%, von 2% bis 15% oder von 2,0% bis 10%, jeweils in Bezug auf das Gewicht und bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments. In einer Ausführungsform liegt die Menge an Synergist in dem Bereich von 1% bis 30% oder von 2% bis 15%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments.

[0029] In einer Ausführungsform ist das Polymer in einer Menge von 1 Gew.-%–500 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments vorhanden, beispielsweise von 1% bis 300%, von 1% bis 200% von 1% bis 100%, von 5% bis 500%, von 5% bis 300%, von 5% bis 200%, von 5% bis 100%, von 10% bis 500%, von 10% bis 300%, von 10% bis 200%, von 10% bis 100%, von 15% bis 500%, von 15% bis 300% von 15% bis 200%, von 15% bis 100%, bezogen auf das Gewicht des Pigments. In einer Ausführungsform ist das Polymer

in einer Menge in dem Bereich von 5% bis 300%, von 10% bis 200% oder von 15% bis 100%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments vorhanden.

[0030] Eine Ausführungsform stellt eine Dispersion der hier beschriebenen Verbundstoffpartikel bereit. Die Menge jeder Komponente in dem Verbundstoff kann variiert werden, abhängig von den gewünschten Eigenschaften (z. B. die Dispersionen enthaltenden Tinten und/oder das resultierende gedruckte Bild). In einer Ausführungsform liegt die Menge an Pigment in dem Bereich von 0,1% bis 30%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion (oder anderen hier offenbarten Mengen). In einer Ausführungsform liegt das Gewichtsverhältnis des Synergisten/Pigment in der Dispersion in dem Bereich von 0,01 bis 0,5. In einer anderen Ausführungsform liegt das Gewichtsverhältnis von Polymer/Pigment in einer Dispersion in dem Bereich von 0,01 bis 3.

[0031] In einer Ausführungsform weisen die Verbundstoffpartikel eine mittlere Partikelgröße auf, die für Tintenstrahltintendrucken geeignet ist, beispielsweise ausreichend gute Ausstoßeigenschaften und geeignete optische Dichten bereitzustellen. In einer Ausführungsform weisen die Verbundstoffpartikel eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 50 nm bis 600 nm, beispielsweise von 50 nm bis 500 nm, von 50 nm bis 400 nm, von 50 nm bis 300 nm oder von 50 nm bis 200 nm auf.

[0032] In einer Ausführungsform kann das hier offenbarte Verbundstoffpigment ausreichend stabile Pigmentdispersionen bereitstellen. In einer Ausführungsform erhöht sich die mittlere Partikelgröße der Verbundstoffpartikel nach einer Alterung bei 60°C für 7 Tage, um nicht mehr als 200% oder nicht mehr als 100% der anfänglichen mittleren Partikelgröße, beispielsweise nicht mehr als 75% der anfänglichen mittleren Partikelgröße oder nicht mehr als 50% der anfänglichen mittleren Partikelgröße. In einer anderen Ausführungsform erhöht sich die Viskosität der Dispersion der Verbundstoffpartikel nach einer Alterung bei 60°C für 7 Tage, um nicht mehr als 100% der anfänglichen Viskosität, beispielsweise nicht mehr als 75% der anfänglichen Viskosität oder nicht mehr als 50% der anfänglichen Viskosität. Die ”anfängliche” mittlere Partikelgröße oder die Viskosität bezieht sich auf die Partikelgröße oder die Viskosität, welche innerhalb von 24 h nach Herstellung der Verbundstoffpartikel und Lagerung dieser bei Raumtemperatur gemessen wurde.

[0033] In einer Ausführungsform wird das mindestens eine ionische Polymer, das die Pigmentoberfläche beschichtet, durch die Kombination des Pigments mit dem Polymer selbst erzielt, im Gegensatz zum kombinieren des Pigments mit Monomeren, die anschließend polymerisiert werden. Als Ergebnis kann die Polymerisation ohne Störung durch das Pigment erreicht werden. Dies kann auch die Modifikation des Pigments/Polymers separat vor der Kombination des Pigments mit dem Polymer ermöglichen. In einer weiteren Ausführungsform kann die mindestens eine ionische Polymerbeschichtung der Pigmentoberfläche durch die Kombination des Pigment/Synergisten-Systems mit Monomeren erzielt werden, die anschließend polymerisiert werden.

[0034] Ein Ausführungsbeispiel stellt ein Verfahren zur Herstellung von Verbundstoffpartikeln bereit:
Kombinieren eines Pigments mit mindestens einem an der Pigmentoberfläche adsorbierten ionischen Synergisten; Beschichten der Pigmentoberfläche umfassen den mindestens einen Synergisten mit mindestens einem ionischen Polymer,
wobei der mindestens eine Synergist und das mindestens eine Polymer entgegengesetzte Ladungen haben und
wobei eine Gesamtladung des wenigstens einen Polymers in dem Verbundstoff größer ist als eine Gesamtladung des mindestens einen Synergisten.

[0035] Das Pigment mit mindestens einem auf seiner Oberfläche adsorbierten ionischen Synergisten hat, kann durch jedes im Stand der Technik bekanntes Verfahren hergestellt werden, z. B durch Kombinieren des mindestens einen Synergisten und Pigment mit Hilfe von Mixen, Rühren, Homogenisieren, Dispergieren. Das Pigment kann dann mit dem Polymer durch ähnliche Verfahren oder andere Verfahren, die in der Technik bekannt sind, kombiniert werden. Die Kombination kann als diskontinuierliches oder kontinuierliches Verfahren durchgeführt werden. In einer Ausführungsform können das Pigment und der (die) ionische(n) Synergist (en) durch ein Mischung mit hoher Scherung kombiniert werden, um die Pigmentagglomerate zu brechen. Zusätzlich können verschiedene Verfahren bei der Herstellung der Pigmentverbundstoffe eingesetzt werden, um unerwünschte Materialien zu entfernen. Zum Beispiel kann Diafiltration oder Dialyse verwendet werden, um unerwünschte Verunreinigungen zu entfernen (z. B. freie Synergisten) nach dem Mischen (z. B. Mischen mit hoher Scherung) von Pigmenten und Synergisten. In einer Ausführungsform werden das Pigment und der geladene Synergist zunächst durch Mischen mit hoher Scherung kombiniert werden, um die Pigmentagglomerate zu brechen, gefolgt von der Zugabe von entgegengesetzt geladenen Polymeren unter zusätzlichem Mischen mit hoher Scherung. Zusätzlich können verschiedene Verfahren bei der Herstellung von Pigmentverbundstoffen eingesetzt werden, um unerwünschte Materialien zu entfernen. Zum Beispiel kann Diafiltration

oder Dialyse verwendet werden, um freie Synergisten nach dem Mischen (z. B. Mischen mit hoher Scherung) von Pigment und Synergisten oder Pigment/Synergist und Polymeren zu entfernen. Die Beschichtung der Pigmentoberfläche umfassen den mindestens einen Synergisten mit mindestens einem ionischen Polymer, kann durch jedes auf dem Fachgebiet bekannte Verfahren durchgeführt werden. In einer Ausführungsform wird die Beschichtung durch Mischen mit hoher Scherung durchgeführt.

Pigmente

[0036] In einer Ausführungsform ist das Pigment ein organisches Pigment, beispielsweise ein organisches Farbpigment. Das Farbpigment kann blau, braun, cyan, grün, violett, magenta, rot oder gelb sein, sowie Mischungen davon. Geeignete Klassen von Farbpigmenten umfassen beispielsweise Anthrachinone, Phthalocyanin-Blau, Phthalocyanin-Grün, Diazos, Monoazos, Pyranthrone, Perylene, heterocyclisches Gelb, Chinacridone, Chinolonochinolone und (Thio)indigoide. Derartige Pigmente sind im Handel entweder als Pulver oder in Presskuchenform von einer Reihe von Quellen, einschließlich BASF Corporation, Engelhard Corporation, Sun Chemical Corporation, Clariant, und Dianippon Ink and Chemicals (DIC) erhältlich. In einer Ausführungsform weist das Pigment keine primären Amine auf.

[0037] Beispiele für Phthalocyaninblau umfassen Kupferphthalocyaninblau und Derivate davon (Pigment Blue 15), wie PB15, PB15:1, PB15:2, PB15:3, PB15:4, PB15:5, PB15:6, PB16, PB17, PB17:1, PB68, PB70, PB75, PB76, PB79 und PG7, PG13, PG36, PG37, PG48, PG58, die im Handel von Lieferanten wie BASF, Corporation Sun Chemical Corporation, Clariant International Ltd., DIC Corporation und anderen erhältlich sind. Beispiele für Chinacridone umfassen Pigment Orange 48, Pigment Orange 49, Pigment Red 122, Pigment Red 192, Pigment Red 202, Pigment Red 206, Pigment Red 207, Pigment Red 209, Pigment Violet 19 und Pigment Violet 42. Beispiele für Anthrachinone umfassen Pigment Red 43, Pigment Red 194 (Perinon Rot), Pigment Red 216 (bromiertes Pyrathron Rot) und Pigment Red 226 (Pyranthron Rot). Beispiele für Perylene umfassen Pigment Red 123 (Vermillion), Pigment Red 149 (Scharlachrot), Pigment Red 179 (Kastanienbraun), Pigment Red 190 (Rot), Pigment Violet, Pigment Red 189 (gelbstichiges Rot) und Pigment Red 224. Beispiele von Thioindigoiden umfassen Pigment Red 86, Pigment Red 87, Pigment Red 88, Pigment Red 181, Pigment Red 198, Pigment Violet 36 und Pigment Violet 38. Beispiele von heterocyclischem Gelb umfassen Pigment Yellow 117 und Pigment Yellow 138. Beispiele der Gruppe I Naphthol AS Pigmente umfassen Pigment Red 8, Pigment Red 12, Pigment Red 13, Pigment Red 14, Pigment Red 15, Pigment Red 17, Pigment Red 22 und Pigment Red 23. Andere geeignete Beispiele für Pigmente umfassen gelbe Pigmente, wie Pigment Yellow 1, 74, 128, 139, 155, 180, 185, 213, 218, 220 und 221, rote Pigmente wie Pigment Red 177, 185, 254 und 269, blaue Pigmente wie Pigment Blue 16 und 60, orange Pigmente wie Pigment Orange 168, und grüne Pigmente wie Pigment Green 7 und 36. Beispiele für andere geeignete Farbpigmente sind in dem Colour Index, 3. Auflage (The Society of Dyers und Cikiyrusts, 1982) beschrieben.

[0038] In einer Ausführungsform werden die Pigmente aus Azopigmenten ausgewählt und der Synergist ist eine Azoverbindung, die ein Reaktionsprodukt einer Azokupplung eines aromatischen oder heterocyclischen Amins, enthaltend (eine) ionisierbare Gruppe(n) mit dem gleichen Azokuppler ist, der bei der Herstellung des Azopigments verwendet wird. Gegebenenfalls kann das aromatische oder heterocyclische Amin andere nicht ionisierbare Substituenten aufweisen, um ein ausreichendes Maß an struktureller Ähnlichkeit mit dem Mutterpigment zu erreichen. Für Phthalocyanine oder polycyclische Pigmente, wie Diketopyrrolopyrrol (DPP) oder Perylene, können die Synergisten, beispielsweise durch einfache elektrophile Substitution des Pigments hergestellt werden, z. B. Sulfonierung zur Erzielung eines anionischen Synergisten oder Chlorsulfonierung gefolgt von einer Amidierung mit einem polyfunktionellen Amin, um einen kationischen Synergisten zu erzielen.

[0039] In einer Ausführungsform weist der Synergist und/oder das Pigment mindestens eine gebundene organische Gruppe auf. Die organische Gruppe kann eine aliphatische Gruppe, eine cyclische organische Gruppe oder eine organische Verbindung sein, die einen aliphatischen Teil und einem zyklischen Teil aufweist. In einer Ausführungsform ist die organische Gruppe über ein Diazoniumsalz gebunden, abgeleitet aus einem primären Amin, welches, eventuell vorübergehend, ein Diazoniumsalz bilden kann. Die organische Gruppe kann substituiert (z. B. mit mindestens einer ionischen Gruppe, ionisierbaren Gruppe oder Mischungen davon) oder unsubstituiert, verzweigt oder unverzweigt sein. Aliphatische Gruppen umfassen beispielsweise Gruppen aus Alkanen, Alkenen, Alkoholen, Ethern, Aldehyden, Ketonen, Carbonsäuren und Kohlenhydraten. Cyclische organische Gruppen umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf alicyclische Kohlenwasserstoffgruppen (beispielsweise Cycloalkyle, Cycloalkenyle), heterocyclische Kohlenwasserstoffgruppen (beispielsweise Pyrrolidinyl, Pyrrolinyl, Piperidinyl, Morpholinyl und dergleichen), Arylgruppen (beispielsweise Pheny, Naphthyl, Anthracenyl) und Heteroarylgruppen (Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridinyl, Thienyl, Thiazolyl, Furyl, Indolyl und Triazolyl, wie 1,2,4-Triazolyl und 1,2,3-Triazolyl).

[0040] In einer Ausführungsform umfasst die mindestens eine gebundene organische Gruppe mindestens eine ionische Gruppe, ionisierbare Gruppe oder Mischungen aus einer ionischen Gruppe und einer ionisierbaren Gruppe, wie hier beschrieben.

[0041] In einer Ausführungsform ist die mindestens eine organische Gruppe in der Lage Calcium (z. B. mit definierten Calciumindexwerten) zu binden, einschließlich der organischen Gruppen, die in der PCT Veröffentlichung Nr. WO 2007/053564 beschrieben sind, deren Offenbarung hier durch Bezugnahme aufgenommen wird. Beispielsweise umfasst die organische Gruppe mindestens eine geminale Bisphosphonsäuregruppe, partiale Ester davon oder Salze davon, z. B. eine Gruppe der Formel -CQ $(PO_3H_2)_2$, partiale Ester davon oder Salze davon, wobei Q an die geminale Stellung gebunden ist und H, R, OR, SR oder NR_2 sein kann, wobei R'', welches gleich oder verschieden sein kann, wie oben definiert ist oder H, eine C_1-C_{18} gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppe, eine C_1-C_{18} gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Acylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Alkarylgruppe oder eine Arylgruppe sein kann. Zusätzlich offenbaren die US-Patente Nr. 5,672,198, 5,922,118, 6,042,643 und 6,641,656, deren Offenbarungen hier durch Bezugnahme aufgenommen werden, modifizierte Pigmente mit verschiedenen gebundenen Gruppen, einschließlich Phosphonsäuregruppen.

[0042] In einer Ausführungsform ist der Synergist oder das Pigment mit mindestens einer organischen Gruppe über eine Diazoniumbehandlung modifiziert, wie detailliert zum Beispiel in den folgenden Patenten beschrieben ist: US-Patente Nr. 5,554,739; 5,630,868; 5,672,198; 5,707,432; 5,851,280; 5,885,335; 5,895,522; 5,900,029; 5,922,118; 6,042,643; 6,534,569; 6,398,858 und 6,494,943 (hohe Scherbedingungen), 6,372,820; 6,368,239; 6,350,519; 6,337,358; 6,103,380; 7,173,078; 7,056,962; 6,942,724; 6,929,889; 6,911,073; 6,478,863; 6,472,471; und WO 2011/143533, deren Offenbarungen hier durch Bezugnahme aufgenommen werden. In einer Ausführungsform wird die Bindung über eine Diazoniumreaktion bereitgestellt, wobei die wenigstens eine organische Gruppe ein Diazoniumsalzsubstituenten aufweist. In einer anderen Ausführungsform kann die direkte Bindung unter Verwendung des Diazoniums und der stabilen freien Radikalverfahren gebildet werden, wie z. B. in den US-Patenten Nr. 6,068,688, 6,337,358; 6,368,239; 6,551,393; 6,852,158 beschrieben, deren Offenbarungen hier durch Bezugnahme aufgenommen werden, welche die Umsetzung mindestens eines Radikals mit mindestens einem Partikel verwendet, wobei ein Radikal aus der Wechselwirkung aus mindestens einer Übergangsmetallverbindung mit mindestens einer Organohalogenverbindung erzeugt wird, in Anwesenheit eines oder mehrerer Partikel, die für ein radikalisches Fangen geeignet sind, und dergleichen.

[0043] Die Menge der gebundenen organischen Gruppen kann variiert werden, abhängig von der gewünschten Verwendung des modifizierten Pigments und der Art der gebundene Gruppe. Beispielsweise kann die Gesamtmenge der organischen Gruppe 0,01–10,0 Mikromol der Gruppen/m^2 Oberfläche des Pigments betragen, gemessen durch Stickstoffadsorption (BET-Verfahren), einschließlich von 0,5 bis 5,0 Mikromol/m^2, von 1 bis 3 Mikromol/m^2 oder von 2 bis 2,5 Mikromol/m^2.

Polymere

[0044] Das Polymer kann ein natürliches Polymer oder ein synthetisches Polymer sein, mit einer Ladung oder geeignet sein, geladen zu werden, das heißt, mit mindestens einer ionischen oder ionisierbaren Gruppe und deren Mischungen. Das Polymer kann aus Polyelektrolyten und/oder Dispersionsmitteln ausgewählt werden. Beispiele für natürliche Polymere umfassen Proteine, wie Leim, Gelatine, Casein und Albumin; natürliche Kautschuke, wie Gummi Arabicum und Tragant-Gummi; Glucoside, wie Saponin; Alginsäure und Alginsäurederivate, wie Propylenglycolalginat, Triethanolaminalginat und Ammoniumalginat; und Kohlenhydrate, einschließlich Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Ethylhydroxycellulose. Beispiele für synthetische Polymere sind Polyvinylalkohole; Polyvinylpyrrolidone; auf Acrylat basierende Polymere, beispielsweise Acryl- oder Methacrylharze und Copolymere davon (oft geschrieben als "(Meth)acryl"), Poly(meth)acrylsäure, Acrylsäure(meth)acrylnitrilcopolymere, Kalium(meth)acrylat(Meth)acrylnitril-Copolymere, Vinylacetat(meth)acrylatester-Copolymere und (Meth)acrylsäure(Meth)acrylatester-Copolymere, Styrol-Acryl- oder Methacryl-Harze, wie Styrol(Meth)acrylsäure-Copolymere, Styrol-(Meth)acrylsäure-(Meth)acrylatester-Copolymere, Styrol-α-methylstyrol-(Meth)acrylsäure-Copolymere, Styrol-α-methylstyrol-(Meth)acrylsäure-(Meth)acrylatester-Copolymere und Styrol-Maleinsäure-Copolymere; Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Vinylnaphthalin-Acrylsäure oder Methacrylsäure-Copolymeren; Vinylnaphthalin-Maleinsäure-Copolymere; und Vinylacetat-Copolymere wie Vinylacetat-Ethylen-Copolymer, Vinylacetat-Fettsäurevinylethylen-Copolymere, Vinylacetat-Maleatester-Copolymere, Vinylacetat-Crotonsäure-Copolymer und Vinylacetat-Acrylsäure-Copolymer; und Salze davon. Andere Polymere umfassen Polyester mit geladenen Gruppen, wie Sulfonate und Polyurethane mit geladenen Gruppen, wie Carboxylate, Polyphenole und Polypheno-

lates. Die ionischen Polymere können auch lineare oder verzweigte Polyamine, wie Polyethylenimin (PEI), Oligomere von Ethylenimin (wie Pentaethylenamine, PEA), Derivate von Polyethylenimin und Aminoacrylatpolymere (wie Dimethylaminoethylmethacrylat oder -acrylat Homo- oder Copolymere), PAMAMs oder andere quaternäre Aminpolymere und Polyallylamine sein.

[0045] In einer Ausführungsform ist das Polymer linear oder verzweigt. In einer Ausführungsform weist das verzweigte Polymer die Form des Sterns, Kamms oder einer Bürste auf. In einer Ausführungsform kann das Polymer ein statistisches Copolymer oder Blockcopolymer sein.

[0046] In einer Ausführungsform ist das Polymer anionisch und ausgewählt aus auf Acrylat basierenden Polymeren, Polyurethanen und Polyestern.

Dispersionen und Tintenstrahltintenzusammensetzungen

[0047] Eine Ausführungsform stellt eine Dispersion bereit, umfassen die hier beschriebenen Pigmentverbundstoffe und einen flüssigen Träger. Die Dispersion kann unter Verwendung eines beliebigen Verfahrens, welche auf dem Fachgebiet bekannt sind, hergestellt werden. Beispielsweise kann das modifizierte Pigment in trockener Form unter Rühren mit dem flüssigen Träger kombiniert werden, um eine stabile Dispersion zu erzeugen. Alle Vorrichtungen, die in der Technik bekannt sind, wie beispielsweise eine Medien- oder Kugelmühle oder Mischvorrichtung mit hoher Scherung können verwendet werden, und verschiedene herkömmliche Mahlmedien können ebenfalls verwendet werden. Die Dispersion kann durch Zugabe von Pigmenten und Polymeren mit entgegengesetzten Ladungen durch ein bekanntes Verfahren hergestellt werden. In einer Ausführungsform wird das Pigment einer Mischung mit hoher Scherung unterworfen, um die Pigmentagglomerate zu brechen, gefolgt von oder gleichzeitig mit der Zugabe von entgegengesetzt geladenen Polymeren unter zusätzlichem Mischen mit hoher Scherung. Nachfolgende Verfahren umfassen Beschallung, Diafiltration und/oder Zentrifugieren. Zusätzlich können verschiedene Verfahren während der Herstellung von Pigmentverbundstoffen eingesetzt werden, um unerwünschte Materialien zu entfernen, wie beispielsweise Diafiltration oder Dialyse. Andere Verfahren zur Bildung der Dispersion, sind in einem Fachmann bekannt.

[0048] Der flüssige Träger kann ein wässriger oder nicht-wässriger Träger sein. In einer Ausführungsform enthält der Träger Wasser, z. B. umfasst der Träger eine wässrige Lösung. In einer Ausführungsform enthält die wässrige Lösung mehr als 50 Gew.-% Wasser und kann zum Beispiel Wasser oder Mischungen von Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln, wie Alkoholen, sein. In einer Ausführungsform kann die Menge an Pigment ohne die Polymerbeschichtung in der Dispersion variiert werden, liegt jedoch typischerweise in einer Menge im Bereich von 0,1% bis 40%, beispielsweise von 1% bis 40%, von 1% bis 30%, von 1% bis 25%, von 1% bis 20%, von 1% bis 15%, von 2% bis 40%, von 2% bis 30%, von 2% bis 25% von 2% bis 20% von 2% bis 15%, von 3% bis 40%, von 3% bis 30%, von 3% bis 25%, von 3% bis 20% oder von 3% bis 15%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion.

[0049] In einer Ausführungsform liegt in einer Dispersion das Gewichtsverhältnis des Synergisten/Pigment im Bereich von 0,01 bis 0,5. In einer anderen Ausführungsform liegt das Gewichtsverhältnis von Polymer/Pigment in einer Dispersion im Bereich von 0,01 bis 3.

[0050] In einer Ausführungsform weist die Dispersion einen Gesamtfeststoffgehalt in einem Bereich von 10% bis 40 Gew.-% auf, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments, beispielsweise von 10% bis 35%, von 10% bis 30%, aus 10% bis 25%, von 10% bis 20%, von 15% bis 40%, von 15% bis 35%, von 15% bis 30%, von 15% bis 25% oder von 15% bis 20%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments.

[0051] In einer Ausführungsform sind die hier offenbarten Dispersionen stabil, wie durch Eigenschaften gekennzeichnet, die sich nicht um mehr als 20% bei einer Wärmealterung für 6 Wochen bei 60°C ändern. Solche Eigenschaften umfassen Partikelgröße (z. B. mittleres Volumen, mV, gemessen durch Nanotrac) oder Viskosität. In einer anderen Ausführungsform ändern sich die Eigenschaften, wie die Partikelgröße und Viskosität, um nicht mehr als 10% durch die Wärmealterung bei 60°C für 6 Wochen.

[0052] Eine weitere Ausführungsform stellt Tintenstrahltintenzusammensetzungen bereit, umfassend die hier offenbarten Dispersionen. Die Menge an modifiziertem Pigment, die in der Tintenstrahltintenzusammensetzung verwendet wird, kann variiert werden, liegt jedoch typischerweise in einer wirksamen Menge, um die gewünschte Bildqualität zu liefern (z. B. optische Dichte), ohne die Leistung der Tintenstrahltinte nachteilig zu beeinflussen. In einer Ausführungsform sind die hier offenbarten Pigmente in der Tintenstrahltintenzusam-

mensetzung in einer Menge im Bereich von 0,1% bis 20%, beispielsweise von 1% bis 20%, von 1% bis 10% oder von 3% bis 8%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenstrahltintenzusammensetzung, vorhanden.

[0053] Die Tintenstrahltintenzusammensetzung kann mit einem Minimum an zusätzlichen Komponenten (Additive und/oder Co-Lösungsmittel) und Verarbeitungsschritten gebildet werden. Es können jedoch geeignete Additive in diese Tintenstrahltintenzusammensetzungen zugegeben werden, um eine Anzahl von gewünschten Eigenschaften zu verleihen, während die Stabilität der Zusammensetzungen aufrechterhalten wird. Zum Beispiel können Tenside zugesetzt werden, um die kolloidale Stabilität der Zusammensetzung zu verbessern. Andere Additive sind im Stand der Technik bekannt und umfassen Feuchthaltemittel, Biozide und Fungizide, Bindemittel, wie polymere Bindemittel, pH-Steuerungsmittel, Trocknungsbeschleuniger, Penetrationsmittel, und dergleichen. Die Menge variiert eines bestimmten Additivs wird in Abhängigkeit von einer Vielzahl von Faktoren, diese sind aber im Allgemeinen in einer Menge im Bereich zwischen 0% und 40% bezogen auf das Gewicht der Tintenstrahltintenzusammensetzung vorhanden.

[0054] Dispersionsmittel (Tenside und/oder Dispersionsmittel) können zugesetzt werden, um die kolloidale Stabilität der Zusammensetzung weiter zu verbessern oder die Wechselwirkung der Tinte mit entweder dem Drucksubstrat, wie beispielsweise Druckpapier, oder mit dem Tintendruckkopf zu ändern. Verschiedene anionische, kationische und nichtionische Dispersionsmittel können zusammen mit der Tintenzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden, und diese können in reiner Form oder als Wasserlösung verwendet werden. Das Dispersionsmittel kann in einer Menge im Bereich von 0,1% bis 5% in der Tintenstrahltintenzusammensetzung vorhanden sein.

[0055] Typische Beispiele für anionische Dispersionsmittel oder Tenside umfassen, sind aber nicht beschränkt auf, höhere Fettsäuresalze, höhere Alkyldicarboxylates, Schwefelsäureestersalze höherer Alkohole, höhere Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkylnaphthalinsulfonate, Naphthalinsulfonate (Na, K, Li, Ca, etc.), Formalinpolykondensate, Kondensate zwischen höheren Fettsäuren und Aminosäuren, Dialkylsulfobernsteinsäureestersalze, Alkylsulfosuccinate, Naphthenate, Alkylethercarboxylate, acylierte Peptide, α-Olefinsulfonate, N-Acrylmethyltaurin, Alkylethersulfonate, sekundäre höhere Alkoholethoxysulfate, Polyoxyethylenalkylphenylethersulfate, Monoglycylsulfate, Alkyletherphosphate und Alkylphosphate, Alkylphosphonate und Bisphosphonaten, enthaltend hydroxylierten oder aminierte Derivate. Zum Beispiel können Polymere und Copolymere von Styrolsulfonatsalzen, unsubstituierten und substituierten Naphthalinsulfonatsalzen (z. B. Alkyl oder Alkoxy substituierten Naphthalinderivaten), Aldehydderivate (wie unsubstituierte Alkylaldehydderivate einschließlich Formaldehyd, Acetaldehyd, Propylaldehyd, und dergleichen), Maleinsäuresalze und Mischungen davon als die anionische Dispergierhilfsmittel verwendet werden. Salze umfassen beispielsweise Na^+, Li^+, K^+, Cs^+, Rb^+ und substituierte und unsubstituierte Ammoniumkationen. Repräsentative Beispiele für kationische Tenside sind aliphatische Amine, quaternäre Ammoniumsalze, Sulfoniumsalze, Phosphoniumsalze und dergleichen.

[0056] Repräsentative Beispiele für nichtionische Dispersionsmittel oder Tenside, die in Tintenstrahltinten verwendet werden können, umfassen Fluorderivate, Silikonderivate, Acrylsäure-Copolymere, Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylensekundäralkoholether, Polyoxyethylenstyrolether, ethoxylierte Acetylendiole, Polyoxyethylenlanolinderivate, Ethylenoxidderivate von Alkylphenolformalinkondensaten, Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymere, Fettsäureester von Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Alkylether-Polyoxyethylen-Verbindungen, Fettsäureethylenglykolester vom Polyethylenoxid-Kondensationstyp, Fettsäuremonoglyceride, Fettsäureester von Polyglycerin, Fettsäureester von Propylenglykol, Rohrzuckerfettsäureester, Fettsäurealkanolamide, Polyoxyethylenfettsäureamiden und Polyoxyethylenalkylaminoxide. Beispielsweise können ethoxylierte Monoalkyl- oder Dialkylphenole verwendet werden. Diese nichtionischen Tenside oder Dispersionsmittel können mit den vorstehend genannten anionischen und kationischen Dispersionsmittel allein oder in Kombination verwendet werden.

[0057] Die Dispersionsmittel können auch ein natürliches poymeres oder ein synthetisches polymeres Dispersionsmittel sein. Spezifische Beispiele für natürliche polymere Dispersionsmittel umfassen Proteine, wie Leim, Gelatine, Casein und Albumin; natürliche Kautschuke, wie Gummi Arabicum und Tragantgummi; Glucoside, wie Saponin; Alginsäure und Alginsäurederivate, wie Propylenglycolalginat, Triethanolaminalginat und Ammoniumalginat; und Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Ethylhydroxycellulose. Spezielle Beispiele von polymeren Dispersionsmitteln, einschließlich synthetischer polymerer Dispersionsmittel, umfassen Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Acryl- oder Methacrylharze (oft als "(Meth)acryl" geschrieben), wie Poly(meth)acrylsäure, Acrylsäure(meth)acrylnitrilcopolymere, Kalium(meth)acrylat-(Meth)acrylnitril-Copolymere, Vinylacetat(meth)acrylatester-Copolymere und (Meth) acrylsäure-(Meth)acrylatester-Copolymere; Styrolacryl- oder Methacryl-Harze, wie Styrol-(meth)acrylsäure-Copolymere, Styrol(meth)acrylsäure-(Meth)acrylatester-Copolymere, Styrol-α-methylstyrol(meth)acrylsäure-

Copolymere, Styrol-α-methylstyrol-(meth)acrylsäure-(meth)acrylatester-Copolymere; Styrol-Maleinsäure-Copolymere; Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymere, Vinylnaphthalin-Acrylsäure oder Methacrylsäure-Copolymere; Vinylnaphthalin-Maleinsäure-Copolymere; und Vinylacetat-Copolymere wie Vinylacetat-Ethylen-Copolymer, Vinylacetat-Fettsäurevinylethylen-Copolymere, Vinylacetat-Maleatester-Copolymere, Vinylacetat-Crotonsäure-Copolymer und Vinylacetat-Acrylsäure-Copolymer; und Salze davon.

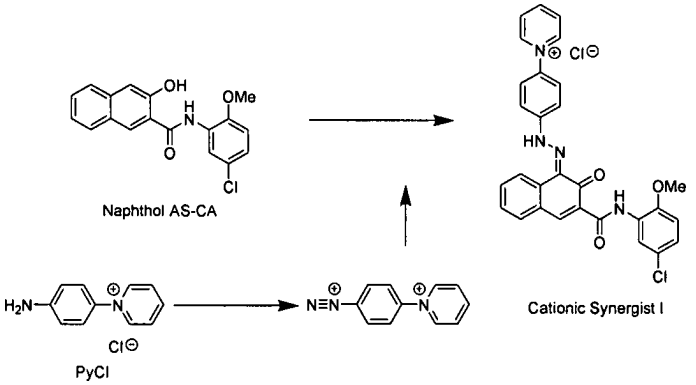
[0058] Zusätzlich können die Tintenstrahltintenzusammensetzungen des Weiteren Farbstoffe enthalten, um die Farbbalance zu modifizieren und die optische Dichte einzustellen. Solche Farbstoffe schließen Lebensmittelfarbstoffe, FD&C-Farbstoffe, Säurefarbstoffe, Direktfarbstoffe, Reaktivfarbstoffe, Derivate von Phthalocyaninulfonsäuren, einschließlich Kupferphthalocyaninderivate, Natriumsalze, Ammoniumsalze, Kaliumsalze und Lithiumsalze ein.

Beispiele

[0059] Die folgenden Beispiele beschreiben die Herstellung von wässrigen Pigmentdispersionen, die zuerst durch kationische Synergisten dispergiert werden, und dann durch Zugabe von anionischen polymeren Dispersionsmitteln zu anionischen Pigmentdispersionen werden. Diese Pigmentdispersionen zeigen gegenüber den Vergleichsbeispielen verbesserte Eigenschaften, umfassend mit anionischem Polymer dispergierte Pigmentdispersion, mit anionischem Synergist dispergierte Pigment-Dispersion und Pigmentdispersion, die zunächst mit herkömmlichen kationischen oberflächenaktiven Mitteln dispergiert wird, gefolgt von der Zugabe von anionischen polymeren Dispersionsmitteln.

Beispiel 1

[0060] Dieses Beispiel beschreibt die Synthese eines Synergisten (”kationischer Synergist I”). Ein Syntheseschema ist unten dargestellt.



[0061] Zu einem 250 ml-Erlenmeyerkolben wurden 14,6 g 1-(4-Aminophenyl)pyridin-1-iumchlorid (”PyCl”), 20 g entionisiertes Eiswasser und 80 g entionisiertes Wasser unter Rühren zugegeben. Nachdem alle PyCl-Feststoffe gelöst waren, wurden 40 ml 2 M Natriumnitrit zu dieser Lösung zugeben, die dann in ein Eis-Wasser-Bad gestellt und auf < 5°C abgekühlt wurde. In einem separaten 500 ml-Erlenmeyerkolben, welcher in ein Eiswasserbad getaucht war, wurden 50 ml entionisiertes Eiswasser und 200 ml 1 M HCl-Lösung zugegeben. Das Amin in der oben hergestellten PyCl-Lösung wurde durch tropfenweise Zugabe der kalten HCl-Lösung diazotiert. Überschüssige salpetrige Säure durch Zugabe von ca. 2 g Sulfaminsäure zerstört. Diese Diazo-PyCl-Lösung wurde in einem Eis-Wasser-Bad gehalten, bis sie für die Kupplungsreaktion verwendet wurde.

[0062] In einem separaten 2 l-Behälter wurden 22,89 g N-(5-Chlor-2-methoxyphenyl)-3-hydroxy-2-naphthamid (erhältlich von TCI als Naphthol AS-CA) in einer Lösung von 37,5 ml 2 M NaOH und 250 ml Ethanol aufgelöst. Die resultierende Lösung wurde auf 5°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde die Diazo-PyCl-Lösung tropfenweise unter kräftigem Rühren über einen Zeitraum von 40 min bis 1 Stunde zugegeben. Da die Lösung während des Zugabezeitraums sehr viskos wurde, wurden weitere 200 ml Ethanol und 300 ml Methanol zugegeben, um eine gute Durchmischung zu gewährleisten. Während der gesamten Zugabedauer wurden etwa 50 ml 2 M NaOH zu der Reaktionsmischung zugegeben, um einen pH-Wert > 12 beizubehalten. Die Reaktionsmischung wurde allmählich wieder auf Raumtemperatur erwärmt und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der resultierende rote Niederschlag wurde durch Filtration entfernt, mit entionisiertem Wasser gewaschen und bei 60°C im Vakuumofen getrocknet, um 32,4 g des kationischen Synergist I zu erhalten.

Beispiel 2

[0063] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Verbundstoffes, umfassend ein Pigment, Synergist und Polymer, mit einer zu dem Synergisten entgegengesetzten und größeren Ladung. Das in diesem Beispiel verwendete Polymer ist Joncryl® 683, ein Styrol-Acrylsäure-Copolymer, erhältlich von BASF mit einer Säurezahl von 165 und einem Molekulargewicht von 7000 bis 9000.

[0064] Der kationische Synergist I, der in Beispiel 1 (3,3 g) hergestellt wurde, wurde mit 73,3 g Pigment Red 269 (Preßkuchen mit 46,4% Feststoff, erhältlich von Sun Chemical Corporation, Cincinnati, OH) und 128 g entionisiertem Wasser kombiniert. Diese Mischung wurde bei etwa 10°C mit einem Misonix® Sondenbeschallungsgerät für 1 Stunde beschallt, um eine niedrig viskose, rote Dispersion mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 255 nm (bestimmt unter Verwendung eines Microtrac® Partikelgrößenanalysators) zu erhalten. Zu dieser PR269 Dispersion wurden unter schnellem Rühren 30,1 g Joncryl® 683 Polymerlösung (7,65 g Joncryl® 683 und 1,25 g KOH in 21,2 g entionisiertem Wasser) zugegeben. Im Verlauf der Zugabe der Joncryl® 683 Polymerlösung erhöhte sich die Viskosität der Dispersion zu einer gelartigen Form und kehrte dann zurück zu einer endgültigen, niedrig viskosen Mischung. Vermutlich stammte die Viskosität von Veränderungen der Oberflächenladungen der PR269 Dispersion von einer anfänglich kationischen zu einer endgültig anionischen Ladung. Die Mischung wurde dann 5 Minuten lang gerührt, was zu Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 244 nm führte. Die Dispersion wurde bei etwa 10°C für eine weitere Stunde beschallt, um eine rote Dispersion mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 163 nm zu erhalten. Die resultierende Dispersion wurde etwa 30 Minuten bei 2500 G zentrifugiert und dann dekantiert, um das Produkt zu isolieren. Eine endgültige wässrige Dispersion (320 g) aus Joncryl® 683/kationischem Synergist I dispergiert mit PR269 mit 12,6% Feststoff wurde erhalten. Die nachstehende Tabelle 1 gibt die endgültige Partikelgrößenverteilung an.

Beispiel 3

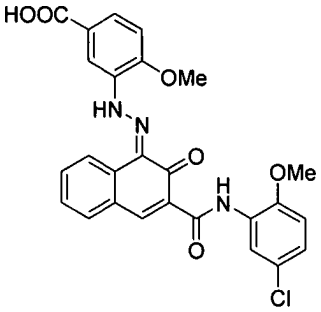
[0065] Der kationische Synergist I, welcher in Beispiel 1 (3,3 g) hergestellt wurde, wurde mit 73,3 g Pigment Red 269 (Preßkuchen mit 46,4% Feststoff, erhältlich von Sun Chemical Corporation, Cincinnati, OH) und 128 g entionisiertem Wasser kombiniert. Diese Mischung wurde bei etwa 10°C unter Verwendung eines Misonix® Sondenbeschallungsgeräts für 1 Stunde beschallt, um eine niedrig viskose, rote Dispersion mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 180 nm zu erhalten. Zu dieser PR269 Dispersion wurden unter schnellem Rühren 40 g Joncryl® 683 Polymerlösung (5,1 g Joncryl® 683 und 0,84 g KOH in 34,06 g entionisiertem Wasser) zugegeben. Im Verlauf der Zugabe der Joncryl® 683 Polymerlösung erhöhte sich die Viskosität der Dispersion zu einer gelartigen Form und kehrte dann zu einer endgültigen, niedrig viskosen Mischung zurück. Vermutlich stammte die Viskosität von Veränderungen der Oberflächenladungen der PR269 Dispersion von einer anfänglich kationischen zu einer endgültig anionischen Ladung. Die Mischung wurde dann 5 Minuten lang gerührt, was zu Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 200 nm führte. Die Dispersion wurde bei etwa 10°C für eine weitere Stunde beschallt. Die resultierende Dispersion wurde etwa 30 Minuten bei 2500 G zentrifugiert und dann dekantiert, um das Produkt zu isolieren. Eine endgültige wässrige Dispersion (270 g) aus Joncryl 683®/kationischer Synergist I dispergiert mit PR269 mit 15% Feststoff wurde erhalten (siehe Tabelle 1 für die Partikelgrößenverteilung).

Vergleichsbeispiel A

[0066] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer Pigment/Polymer-Dispersion ohne einen Synergisten. 29,5 g Joncryl® 683 Polymerlösung (7,5 g Joncryl® 683 und 1,24 g KOH in 20,76 g entionisiertem Wasser) wurden mit 86,2 g Pigment Red 269 (Preßkuchen mit 46,4% Feststoff, erhältlich von Sun Chemical Corporation, Cincinnati, OH) und 126 g entionisiertem Wasser kombiniert und bei etwa 10°C unter Verwendung eines Misonix® Sondenbeschallungsgerät für 1 Stunde beschallt, um eine rote Dispersion mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 165 nm zu erhalten. Nach dem Beschallen dieser Dispersion für eine weitere Stunde, wurde die resultierende Dispersion für etwa 30 Minuten bei 2500 G zentrifugiert und dann dekantiert, um das Produkt zu isolieren. Eine endgültige wässrige Dispersion (240 g) aus Joncryl®683 dispergiert mit PR269 mit 18,9% Feststoff wurde erhalten (Tabelle 1 für die Partikelgrößenverteilung). Für diese Dispersion blieb die Viskosität niedrig und die Oberflächenladung blieb über den gesamten Zeitraum anionisch.

Vergleichsbeispiel B

[0067] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer Pigment/Synergist Dispersion ohne Polymer. Der anionische PR269 Synergist I, welcher unten dargestellt ist, kann z. B. durch das in dem US-Patent 7,223,302 B2 beschriebene Verfahren hergestellt werden.



PR269 Synergist I

[0068] Der PR269 Synergist I (3,2 g) wurde mit 0,91 g 45% KOH-Lösung, 69 g Pigment Red 269 (Preßkuchen mit 46,4% Feststoff, erhältlich von Sun Chemical Corporation, Cincinnati, OH) und 162 g entionisiertem Wasser versetzt. Diese Mischung wurde bei etwa 10°C unter Verwendung eines Misonix® Sondenbeschallungsgerät für 1 Stunde beschallt, um eine rote Dispersion mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 158 nm zu erhalten. Diese Dispersion wurde dann für eine weitere Stundebeschallt. Die resultierende Dispersion für etwa 30 Minuten bei 2500 G zentrifugiert und dann dekantiert, um das Produkt zu isolieren. Eine endgültige wässrige Dispersion (220 g) aus Synergist dispergiert mit PR269 15,2% Feststoff wurde erhalten (Tabelle 1 für die Partikelgrößenverteilung). Für diese Dispersion blieb die Viskosität niedrig und die Oberflächenladungen blieben über den gesamten Zeitraum anionisch.

Vergleichsbeispiel C

[0069] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer Pigment/kationisches Tensid Dispersion, des Weiteren kombiniert mit einem anionischen Polymer, wobei das kationische Tensid kein Synergist ist. Das kationische Tensid Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB, 1,33 g) wurde mit 69 g Pigment Red 269 (Preßkuchen mit 46, 4% Feststoff, erhältlich von Sun Chemical Corporation, Cincinnati, OH) und 138 g entionisiertem Wasser kombiniert und bei etwa 10°C unter Verwendung eines Misonix® Sondenbeschallungsgerät für 1 Stunde beschallt, um eine rote Dispersion mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 154 nm zu erhalten. Zu dieser PR269 Dispersion wurden 45,8 g Joncryl® 683 Polymerlösung (6,0 g Joncryl 683 und 0,99 g KOH in 38,8 g entionisiertem Wasser) unter schnellem Rühren zugegeben. Im Verlauf der Zugabe der Joncryl® 683 Polymerlösung erhöhte sich die Viskosität der Dispersion zu einer gelartigen Form und kehrte dann zurück zu einer endgültigen, niedrig viskosen Mischung. Vermutlich resultierte die Viskosität von Veränderungen der Oberflächenladungen der PR269-Dispersion von zunächst kationisch zu einer endgültigen anionische Ladung. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde die Mischung für 5 Minuten gerührt, was zu Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von ungefähr 203 nm führte. Die Dispersion wurde bei etwa 10°C für eine weitere Stunde beschallt, um eine rote Dispersion mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 145 nm zu erhalten. Die resultierende Dispersion wurde etwa 30 Minuten bei 2500 G zentrifugiert und dann dekantiert, um das Produkt zu isolieren. Eine endgültige wässrige Dispersion (260 g) aus Joncryl® 683/CTAB dispergiert mit PR269 mit 14,1% Feststoff wurde erhalten (siehe Tabelle 1 für die Partikelgrößenverteilung).

Tabelle 1

Proben	Dispersionsmittelzusammensetzung für Pigment Red 269	% Feststoff	pH-Wert	Mittlere Partikelgröße (nm)	D_{100} Partikelgröße (nm)
Beispiel 2	kationischer Synergist I und Joncryl® 683	12,6	8,76	155	486
Beispiel 3	kationischer Synergist I und Joncryl® 683	15,0	8,70	150	409
Vergleichsbeispiel A	Joncryl® 683	18,9	9,40	144	409

Vergleichsbeispiel B	PR269 Synergist I	15,2	9,63	138	344
Vergleichsbeispiel C	kationischer CTAB und Joncryl® 683	14,1	8,45	145	409

Beispiel 4

[0070] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung von Tintenstrahltintenzusammensetzungen und Stabilitätsüberprüfungen.

[0071] Die wässrigen Dispersionen der Beispiele 2 und 3 und der Vergleichsbeispiele A–C wurden mit den Bestandteilen der Tabelle 2 kombiniert, um Tintenzusammensetzungen herzustellen. Für diese fünf Tinten wurde der pH-Wert, die Partikelgrößenverteilung (das heißt, mittlere Partikelgröße und D_{100} Partikelgröße) und die Viskosität sofort nach der Tintenherstellung (Zeit = anfänglich) und nach 1 Woche Erwärmen in einem 60°C Ofen (Zeit = Woche 1) aufgezeichnet. Die aufgezeichneten Tinteneigenschaftensind in Tabelle 3 angegeben. D_{100} war die größte Partikelgröße der Messung, wobei 100 Prozent der Partikel unterhalb der D_{100} lag.

Tabelle 2

Bestandteil	Menge (Gew.-%)
Pigment	4,5%
Glycerol	4,0%
Surfynol 465*	1,0%
Wasser	54,5%

*SURFYNOL®465 ist ein nichtionisches Tensid von Air Products

Tabelle 3

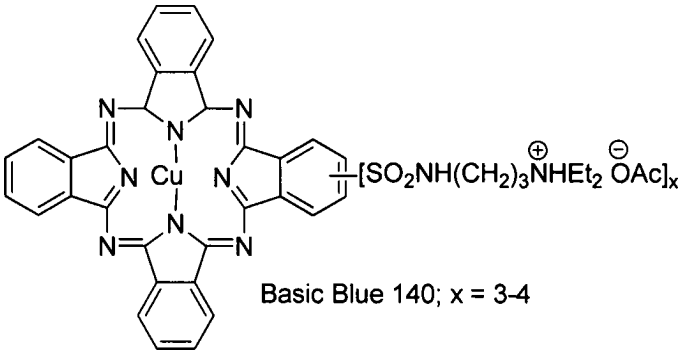
Proben	Zeit	pH-Wert	Mittlere Partikelgröße (nm)	100% Partikelgröße (nm)	Viskosität (cP)
Beispiel 2	anfänglich	8,41	147	409	4,22
	Woche 1	8,26	179	687	6,22
Beispiel 3	anfänglich	8,41	154	409	5,08
	Woche 1	8,05	196	578	7,22
Vergleichsbeispiel A	anfänglich	8,52	135	344	4,72
	Woche 1	8,42	451	1635	17,3
Vergleichsbeispiel B	anfänglich	8,69	133	344	4,94
	Woche 1	8,76	388	972	15,3
Vergleichsbeispiel C	anfänglich	8,08	140	409	4,26
	Woche 1	7,99	691	2750	14,3

[0072] Wie aus den in der Tabelle gezeigten Ergebnissen 3 deutlich wird, zeigten die Tintenstrahlaufzeichnungstinten der Verbundstoff-PR269 Partikel der Beispiele 2 und 3, bei denen die Pigmente zuerst durch kationische Synergisten dispergiert und anschließend mit anionischen polymeren Dispersionsmittel kombiniert wurden, eine ausgezeichnete Stabilität, d. h. geringe Änderungen der Partikelgröße (mittlere Partikelgröße) und Viskosität nach 1 Woche Erwärmung. Im Gegensatz dazu: (1) die Tintenstrahlaufzeichnungstinte des Vergleichsbeispiels A, die PR269 Dispersionen umfasste, dispergiert nur durch ein anionisches polymeres Dispersionsmittel, wurde nach 1 Woche Erwärmung sehr instabil, nachgewiesen durch einen > 230% Anstieg der mittleren Partikelgröße und einem > 260% Sprung der Viskosität; (2) die Tintenstrahlaufzeichnungstinte von Vergleichsbeispiel B, die PR269 Partikel umfasste, dispergiert nur durch einen anion > 190% Anstieg der mittleren Partikelgröße und einem > 210% Sprung der Viskosität; (3) die Tintenstrahl-Aufzeichnungstinte von

Vergleichsbeispiel C, die PR269 Dispersionen umfasste, zunächst dispergiert mit einem kationischen Tensid (CTAB) – kein Synergist, und weiter kombiniert mit anionischen polymeren Dispersionsmittel, wurde nach 1 Woche Erwärmung sehr instabil, nachgewiesen durch einen > 390% Anstieg der mittleren Korngröße und einem > 230% Sprung der Viskosität.

Beispiel 5

[0073] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer PB15:4 Dispersion enthaltend Basic Blue 140, mit der nachfolgenden Struktur:

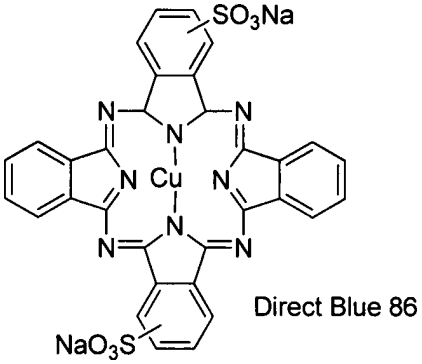


Basic Blue 140; x = 3-4

[0074] Pigment Blue 15:4 (32,4% Preßkuchen erhalten von Sun Chemical,) in einer Menge von 155,3 g (entsprechend 50 g trockenes Pigment) wurde mit 12,5 g flüssigem Cartasol Turquoise KRL (Basic Blue 140, CAS #61724-62-7, Clariant Corporation; Farbstoffgehalt von ~ 20%) und 183 ml entionisiertem Wasser gemischt. Die Mischung wurde unter Verwendung eines Silverson Rotor-Stator-Mischers LR4RT-A für 60 Minuten homogenisiert und anschließend für 60 Minuten unter Verwendung eines Misonix Batch Beschallungsgeräts bei 183 W Leistung beschallt. Die Dispersion wurde durch eine 50 nm GE Membran diafiltriert, bis die Leitfähigkeit 250 uS erreichte und bei 2.500 g für 30 Minuten zentrifugiert. Die resultierende kationische Dispersion hatte ein Molekulargewicht von 100,9 nm (Nanotrac) und einen Feststoffgehalt von 13,2.

Beispiel 6

[0075] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer PB15:4 Dispersion enthaltend BDirect Blue 86, mit der folgenden Struktur:



Direct Blue 86

[0076] Pigment Blue 15:4 (32,4% Preßkuchen erhalten von Sun Chemical) in einer Menge von 155,3 g (entsprechend 50 g Trockenpigment) wurde mit 4,5 g Direct Blue 86 (TCI Chemicals, Farbstoffgehalt 89%; Rest Natriumchlorid und Natriumsulfat; Farbstoffgehalt 4 g bzw. 8% über dem Gewicht des Pigments) und 200 ml entionisiertem Wasser vermischt. Die Mischung wurde unter Verwendung eines Silverson Rotor-Stator-Mischers LR4RT-A für 60 Minuten und anschließend für 60 Minuten unter Verwendung eines Misonix Batch-Beschallungsgeräts bei 183 W Leistung beschallt. Die Dispersion wurde durch eine 50 nm GE Membran diafiltriert, bis die Leitfähigkeit 250 uS erreichte und bei 2500 G für 30 Minuten zentrifugiert. Die erhaltene anionische Dispersion hatte ein Molekulargewicht von 134,3 nm (Nanotrac), Natrium-Gegenion-Gehalt von 3.454 ppm (Trockenbasis) und einen Feststoffgehalt von 12.0%.

Beispiel 7

[0077] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer PB15:4 Dispersion enthaltend Direct Blue 199 enthält, welches ein Tetranatriumsalz von tetrasulfoniertem Kupferphthalocyanin ist. Das Verfahren von Beispiel 6 wurde mit 16 g Direct Blue 199 (Permalite FBL 400% von Standard Dyes; der Farbstoffgehalt beträgt 60%, Rest Natriumchlorid und Natriumsulfat; reiner Farbstoffgehalt 4 g bzw. 8% über dem Gewicht des Pigments). Die erhaltene anionische Dispersion hatte ein Molekulargewicht von 126,8 nm (Nanotrac), Natrium-Gegenion-Gehalt von 2,887 ppm (Trockenbasis) und Feststoffgehalt von 10,9%.

Beispiel 8

[0078] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung einer PB15:4 Dispersion enthaltend Acid Blue 185, das ein Trinatriumsalz von trisulfoniertem Kupferphthalocyanin ist. Das Verfahren von Beispiel 6 wurde mit 16 g Acid Blue 185 (Permalon M5G von Standard Dyes, der Farbstoffgehalt beträgt 60%, Rest Natriumchlorid und Natriumsulfat; reiner Farbstoffgehalt 4 g bzw. 8% über dem Gewicht des Pigments) verwendet. Die erhaltene anionische Dispersion hatte ein Molekulargewicht von 123,4 nm (Nanotrac), Natrium-Gegenion-Gehalt von 2, 247 ppm (Trockenbasis) und Feststoffgehalt von 13,2%.

Beispiel 9: Wärmealterung

[0079] Wärmealterung wurde an der Dispersionen durchgeführt, so wie sie ist, und in einer wässrigen Mischung umfassend Triethylenglykolmonobutylether (TEBMBE) mit 4% Feststoffen. Die Materialien wurden bei 60°C für 6 Wochen wärmegealtert und die Partikelgröße, Viskosität und Filtrierbarkeit (1 µm Polypropylen-Spritzenfilter) nach 1, 2 und 6 Wochen gemessen.

[0080] Die physikalischen Eigenschaften dieser Proben nach Wärmealterung bei 60°C für 6 Wochen sind in der Tabelle 4 angeführt. Tabelle 4 zeigt auch die Veränderung in % jeder der Eigenschaften.

Tabelle 4

Beispiel	Synergist	% MV Änderung	% Viskositätsänderung	Filtrierbarbarkeit
5	Basic Blue 140	5	5	PASS
6	Direct Blue 86	–9	3	PASS
7	Direct Blue 199	–1	3	PASS
8	Acid Blue 185	–1	–1	PASS
1 + TEGMBE	Basic Blue 140	7	7	PASS
2 + TEGMBE	Direct Blue 86	–1	5	PASS
3 + TEGMBE	Direct Blue 199	7	7	PASS
4 + TEGMBE	Acid Blue 185	1	5	PASS

[0081] Eine Änderung der physikalischen Eigenschaften von weniger als 20% weist auf eine stabile Dispersion hin. Aus Tabelle 4 geht hervor, dass die physikalischen Eigenschaftsänderungen innerhalb annehmbarer Grenzen (Änderung von weniger als 10%) für jede Dispersion der Beispiele 5–8 zu sehen gut waren.

[0082] Die Verwendung der Begriffe ”ein” und ”eine” und ”der” sollen so ausgelegt werden, dass sowohl der Singular als auch der Plural umfasst werden, sofern hier nicht anders oder durch den Zusammenhang eindeutig angegeben. Die Begriffe ”umfassen”, ”aufweisen”, ”einschließlich” und ”enthaltend” sollen als offene Begriffe ausgelegt werden (d. h. im Sinne von ”einschließlich, aber nicht beschränkt auf”), sofern nicht anders angegeben. Die Angabe von Wertebereichen soll hier lediglich als eine Kurzschreibweise dienen, sich auf jeden separaten Wert einzeln zu beziehen, der in den Bereich fällt, sofern hierin nicht anders angegeben, und jeder einzelne Wert soll in die Beschreibung aufgenommen werden, als ob er individuell genannt wird. Alle hier beschriebenen Verfahren können in jeder geeigneten Reihenfolge durchgeführt werden, es sei denn, es ist hier anders angegeben oder eindeutig durch den Kontext widersprochen. Die Verwendung von irgendwelchen und allen Beispielen oder einer beispielhaften Sprache (z. B. ”wie”), die hier verwendet wird, soll lediglich die beanspruchte Erfindung besser erläutern und den Umfang der beanspruchten Erfindung nicht einschränken,

sofern nicht anders beansprucht. Keine Sprache in der Beschreibung sollte so ausgelegt werden, dass ein nicht beanspruchtes Element als wesentlich für die Ausführung der beanspruchten Erfindung angegeben wird.

Patentansprüche

1. Verbundstoffpartikel, umfassend:
ein Pigment;
mindestens einen an der Pigmentoberfläche adsorbierten ionischen Synergist; und
mindestens eine ionische Polymerbeschichtung der Pigmentoberfläche umfassend den mindestens einen Synergisten,
wobei der mindestens eine Synergist, und das mindestens eine Polymer entgegengesetzte Ladungen haben, und
wobei bei dem Verbundstoff eine Gesamtladung des mindestens einen Polymers größer ist, als eine Gesamtladung des mindestens einen Synergisten.

2. Verbundstoffpartikel nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung das mindestens eine Polymer umfasst, welches das Pigment teilweise beschichtet.

3. Verbundstoffpartikel nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung das mindestens eine Polymer umfasst, welches das Pigment einkapselt.

4. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–3, wobei der mindestens eine Synergist anionisch ist und das mindestens eine Polymer kationisch ist.

5. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–3, wobei der mindestens eine Synergist kationisch ist und das mindestens eine Polymer anionisch ist.

6. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–5, wobei der mindestens eine ionische Synergist aus Salzen von Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Hydroxylen und Aminen ausgewählt ist.

7. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–6, wobei die Partikel eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 50 nm bis 600 nm aufweisen.

8. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–6, wobei die Partikel eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 50 nm bis 400 nm aufweisen.

9. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–6, wobei die Partikel eine mittlere Partikelgröße im Bereich von 50 nm bis 200 nm aufweisen.

10. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–9, wobei das Pigment ein organisches Pigment ist.

11. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–10, wobei das mindestens eine ionische Polymer aus Salzen von Carbonsäuren, Sulfonsäuren, Phosphonsäuren, Hydroxylen und Aminen ausgewählt ist.

12. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–11, wobei das mindestens eine Polymer anionisch ist und aus auf Acrylat basierenden Polymeren, Polyurethanen und Polyestern ausgewählt ist.

13. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–12, wobei das mindestens eine Polymer eine Säurezahl von mindestens 20 aufweist.

14. Verbundstoffpartikel nach Anspruch 13, wobei das mindestens eine Polymer aus Polyurethanen ausgewählt ist.

15. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–12, wobei das mindestens eine Polymer eine Säurezahl von mindestens 50 aufweist.

16. Verbundstoffpartikel nach Anspruch 15, wobei das mindestens eine Polymer aus auf Acrylat basierenden Polymeren ausgewählt ist.

17. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–16, wobei das Gewichtsverhältnis von Synergist/Pigment im Bereich von 0,01 bis 0,5 liegt.

18. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–17, wobei das Gewichtsverhältnis von Polymer/Pigment im Bereich von 0,01 bis 3 liegt.

19. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–18, wobei das Pigment und der mindestens eine Synergist mindestens eine gebundene ionische Gruppe aufweisen.

20. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–19, wobei der mindestens eine Synergist ein Derivat des Pigments ist.

21. Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–20, wobei das Pigment und der mindestens eine Synergist Derivate des gleichen Chromophors sind.

22. Dispersion umfassend die Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–21.

23. Dispersion nach Anspruch 22, wobei die mittlere Partikelgröße der Verbundstoffpartikel nach Alterung für 7 Tage bei 60°C um nicht mehr als 200% der anfänglichen mittleren Partikelgröße zunimmt.

24. Dispersion nach Anspruch 22, wobei die mittlere Partikelgröße der Verbundstoffpartikel nach Alterung für 7 Tage bei 60°C um nicht mehr als 100% der anfänglichen mittleren Partikelgröße zunimmt.

25. Dispersion nach Anspruch 22, wobei die mittlere Partikelgröße der Verbundstoffpartikel nach Alterung für 7 Tage bei 60°C um nicht mehr als 50% der anfänglichen mittleren Partikelgröße zunimmt.

26. Dispersion nach Anspruch 22, wobei sich die Viskosität der Dispersion nach 7 Tagen Alterung bei 60°C um nicht mehr als 100% der anfänglichen Viskosität erhöht.

27. Dispersion nach Anspruch 22, wobei sich die Viskosität der Dispersion nach 7 Tagen Alterung bei 60°C um nicht mehr als 50% der anfänglichen Viskosität erhöht.

28. Dispersion nach einem der Ansprüche 22–27, wobei das Pigment in der Dispersion in einer Menge von 1% bis 30% vorhanden ist.

29. Tintenstrahltintenzusammensetzung umfassend die Verbundstoffpartikel nach einem der Ansprüche 1–21 in einem flüssigen Träger.

30. Tintenstrahltintenzusammensetzung nach Anspruch 29, wobei der flüssige Träger ein wässriger Träger ist.

31. Tintenstrahltintenzusammensetzung umfassend die Dispersion nach einem der Ansprüche 22–28.

32. Verfahren zur Herstellung von Verbundstoffpartikeln, umfassend:
Verbinden eines Pigments mit mindestens einem an der Pigmentoberfläche adsorbierten ionischen Synergisten;
Beschichten der den mindestens einen Synergisten umfassenden Pigmentoberfläche mit mindestens einem ionischen Polymer,
wobei der mindestens eine Synergist und das mindestens eine Polymer entgegengesetzte Ladungen aufweisen, und
wobei in dem Verbundstoff eine Gesamtladung des mindestens einen Polymers größer ist als eine Gesamtladung des mindestens einen Synergisten.

33. Dispersion, umfassend:
ein Kupferphthalocyaninpigment, und
ein modifiziertes Kupferphthalocyanin-Additiv, vorhanden in einer Menge von mindestens 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigmentes, wobei das Additiv geeignet ist, das Pigment in einer wässrigen Lösung zu dispergieren,
wobei das modifizierte Kupferphthalocyanin-Additiv mindestens einen Substituenten umfasst, ausgewählt aus $-[SO_3]^-X^+$, $-[CO_2]^-X^+$, $-[CH_2NR^1R^2R^3]^+Y^-$, $-[CH_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3]^+Y^-$ und $-[SO_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3]^+Y^-$

wobei X^+ aus Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium und Alkylammonium ausgewählt ist; n = 1–6; R^1, R^2 und R^3 unabhängig aus Wasserstoff, Alkylen und C_5-C_6 Cycloalkylen ausgewählt sind; und Y^- unabhängig aus Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Acetat, Propionat und CC_6 Alkylsulfonat ausgewählt ist.

34. Dispersion nach Anspruch 33, wobei das modifizierte Kupferphthalocyanin-Additiv in einer Menge von 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments vorhanden ist.

35. Dispersion nach Anspruch 33, wobei das modifizierte Kupferphthalocyanin-Additiv in einer Menge von 3 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments vorhanden ist.

36. Dispersion nach einem der Ansprüche 33–35, wobei R^1, R^2 und R^3 unabhängig aus Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkylen und C_5-C_6 Cycloalkylen ausgewählt sind.

37. Dispersion nach einem der Ansprüche 33–36, wobei das modifizierte Kupferphthalocyanin-Additiv 1–4 Substituenten aufweist.

38. Tintenstrahltintenzusammensetzung erhalten aus der Dispersion nach einem der Ansprüche 33–37.

39. Verfahren zur Herstellung einer Dispersion, umfassend:
ein Kupferphthalocyaninpigment und ein modifiziertes Kupferphthalocyanin-Additiv, vorhanden in einer Menge von mindestens 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigmentes,
wobei das modifizierte Kupferphthalocyanin-Additiv mindestens einen Substituenten umfasst, ausgewählt aus $-[SO_3]^-X^+$, $-[CO_2]^-X^+$, $-[CH_2NR^1R^2R^3]^+Y^-$, $-[CH_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3]^+Y^-$ und $-[SO_2NH(CH_2)_nNR^1R^2R^3]^+Y^-$
wobei X^+ aus Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium und Alkylammonium ausgewählt ist; n = 1–6; R^1, R^2 und R^3 unabhängig aus Wasserstoff, Alkylen und C_5-C_8 Cycloalkylen ausgewählt sind; und Y^- unabhängig aus Chlorid, Bromid, Sulfat, Hydrogensulfat, Acetat, Propionat und CC_6 Alkylsulfonat ausgewählt ist und
Dispergieren des Kupferphthalocyanin-Pigments in einer wässrigen Lösung.

40. Verfahren nach Anspruch 39, wobei das modifizierte Kupferphthalocyanin-Additiv in einer Menge von 3 Gew.-% bis 8 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Pigments vorhanden ist.

41. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, wobei sich die Viskosität oder die Partikelgröße der Dispersion durch Wärmealterung für 6 Wochen bei 60°C im Vergleich mit der Viskosität der Dispersion zum Zeitpunkt des Dispergierens um nicht mehr als 20% verändert.

42. Verfahren nach Anspruch 39 oder 40, wobei sich die Viskosität oder die Partikelgröße der Dispersion durch Wärmealterung für 6 Wochen bei 60°C im Vergleich mit der Viskosität der Dispersion zum Zeitpunkt des Dispergierens um nicht mehr als 10% verändert.

Es folgen keine Zeichnungen