(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 198 49 948 B4** 2013.09.26

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **198 49 948.5**
(22) Anmeldetag: **29.10.1998**
(43) Offenlegungstag: **06.05.1999**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **26.09.2013**

(51) Int Cl.: ***C09B 67/54*** (2006.01)
C09B 69/10 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)
B01D 61/14 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
960706 **30.10.1997** **US**

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

(74) Vertreter:
BOEHMERT & BOEHMERT, 80336, München, DE

(72) Erfinder:
Tsang, Joseph W., Corvallis, Oreg., US; Moffatt, John R., Corvallis, Oreg., US

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	**27 43 451**	**A1**
DE	**36 87 953**	**T2**
DE	**37 89 698**	**T2**
DE	**697 23 342**	**T2**

Cabojet 300

Cabojet R 200- und 300-Datenblatt der Fa. Cabot Corp.

(54) Bezeichnung: **Reinigung von Makromolekülchromophoren (MMCs) für Tintenstrahltinten unter Verwendung von Membranverfahren**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Reinigen eines Makromolekülchromophoren, der ein Pigment umfasst, dessen Oberfläche chemisch so modifiziert worden ist, dass sie entweder anionische oder kationische funktionelle Gruppen aufweist, wobei die funktionellen Gruppen ein unerwünschtes damit verbundenes Gegenion aufweisen, wobei das Verfahren umfasst, dass
(a) eine wässrige Lösung von dem Makromolekülchromophoren gebildet wird;
(b) eine Menge einer Flüssigkeit, die ein erwünschtes Gegenion enthält, zu der wässrigen Lösung hinzugefügt wird;
(c) die wässrige Lösung einer Ultra- oder Mikrofiltration unterworfen wird, um ein Permeat und ein Konzentrat zu bilden, wobei der Makromolekülchromophor in dem Konzentrat enthalten ist;
(d) die Schritte (b) und (c) wiederholt werden,
wobei das unerwünschte, mit dem Makromolekülchromophoren verbundene Gegenion wenigstens teilweise durch das erwünschte Gegenion ersetzt wird.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein Tintenzusammensetzungen für Tintenstrahldrucker und genauer solche Tintenzusammensetzungen, die einen oder mehrere Makromolekülchromophoren (MMCs) enthalten, bei denen die MMCs gereinigt sind.

[0002] Es ist gut bekannt, daß die Reinheit von wasserlöslichen Farbstoffen ausschlaggebend ist für die Zuverlässigkeit von Tintenstrahltinten. Kommerziell erhältliche Farbstoffe enthalten oft wesentliche Mengen an organischen und anorganischen Verunreinigungen, die für digitale Druckanwendungen, wie thermische Tintenstrahldrucker, nicht erwünscht sind. Restverunreinigungen vermindern durch Kogation auf der Oberfläche des Widerstandselementes ebenso wie durch Krustenbildung an den Düsen die Betriebssicherheit. Einige der in wasserlöslichen Farbstoffen gefundenen Verunreinigungen sind Natriumchlorid und Natriumsulfat.

[0003] Makromolekülchromophoren (MMCs) werden durch chemische Behandlung von Pigmenten gewonnen, wobei wassersolubilisierende Gruppen kovalent an das Pigmentpartikel gebunden werden. Farbmittel dieses Typs sind wasserlöslich und selbstdispergierbar, ohne die Verwendung von Dispersionsmitteln erforderlich zu machen.

[0004] Zwei kommerzielle Anbieter dieser MMCs sind Orient Chemicals und Cabot Corporation. Man stellt fest, daß während der chemischen Behandlung nicht umgesetzte Ausgangsmaterialien und Nebenprodukte auf den MMCs verbleiben. Durch chemische Analyse ist bestimmt worden, daß die Menge an Verunreinigungen jene von Farbstoffen vom Tintenstrahlgrad überschreitet. Krustenbildung tritt besonders bei kommerziell erhältlichen MMCs auf.

[0005] Wenigstens zwei Verfahren sind derzeit zum Modifizieren von Farbstoffen vom Tintenstrahlgrad bekannt. Diese schließen ein (1) Umkehrosmose, wie, z. B., offenbart in US-Patent 4,685,968, für Donald J. Palmer am 11. August 1987 erteilt, und übertragen auf denselben Rechtsnachfolger wie die vorliegende Anmeldung, und (2) Ionenaustausch, wie, z. B., offenbart in US-Patent 4,786,327, erteilt am 22. November 1988 für Donald E. Wenzel et al., und auf denselben Rechtsnachfolger übertragen wie die vorliegende Anmeldung. In beiden Fällen ist das vorrangige Ziel der entsprechenden Verfahren, eine Änderung des mit dem Farbstoff verbundenen Gegenions. Beide Patente schlagen jedoch die Verwendung von Umkehrosmose vor, um den Farbstoff zu reinigen.

[0006] DE 27 43 451 A1 offenbart ein Verfahren zur Aufreinigung von Polymerfarbstoffen. DE 37 89 698 T2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung verbesserter Tintenstrahltinte. DE 36 87 953 T2 und DE 697 23 342 T2 offenbaren Verfahren zur Herstellung von (Pigmententhaltenden) Tintenzusammensetzungen.

[0007] Während die vorerwähnten Literaturstellen sicherlich zum Reinigen von Farbstoffen nützlich sind, die in Tintenstrahltinten verwendet werden, haben die neuesten Fortschritte zur Verwendung von Pigmenten, insbesondere Pigmenten, die in irgendeiner Weise modifiziert worden sind, geführt, um MMCs herzustellen. Es besteht somit ein Bedarf, ein Verfahren zum Reinigen von MMCs auf einen Reinheitsgrad, der für Tintenstrahlanwendungen akzeptabel ist, und ein Verfahren zur Herstellung einer Tintenstrahltinte mit weiter verbesserter Betriebssicherheit vorzusehen.

[0008] Diese der vorliegenden Anmeldung zugrundeliegende Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch das Verfahren nach Anspruch 1 und die Verwendung nach Anspruch 9. Weitere Ausführungsformen ergeben sich aus den Nebenansprüchen.

[0009] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Reinigen von MMCs vorgesehen. Das Verfahren umfaßt die Verwendung von Ultrafiltration, um MMCs in einem Umfang zu reinigen, der für Tintenstrahlanwendungen akzeptabel ist. Durch die Reinigung werden Restkationen und -Anionen, die nicht mit ionisierenden funktionellen Gruppen verbunden sind, entfernt, wie überschüssige Salze. Weiterhin wird auch unreagiertes Ausgangsmaterial und Reaktionsnebenprodukte, die von der chemischen Behandlung des Pigments herrühren, entfernt. Das Entfernen der vorerwähnten Materialien führt zu einem MMC, der als Farbstoff vom Tintenstrahlgrad betrachtet wird.

[0010] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung umfaßt die Schritte, daß

(a) eine wässrige Lösung des Makromolekülchromophoren gebildet wird;
(b) eine Menge einer Flüssigkeit, die ein erwünschtes Gegenion enthält, zu der wässrigen Lösung hinzugefügt wird;
(c) die wässrige Lösung einer Ultrafiltration unterworfen wird; und
(d) die Schritte (b) und (c) wiederholt werden.

[0011] Tinten, die aus MMCs hergestellt sind, die wie oben beschrieben gereinigt werden, zeigen wesentliche Verbesserungen hinsichtlich Zuverlässigkeit, was verringerte Krustenbildung, verringerte Kogation und verbesserte Tintenlangzeitstabilität einschließt.

[0012] Makromolekülchromophoren (MMCs) werden durch die chemische Behandlung von Pigmenten gewonnen, wobei wasserlösliche Gruppen kovalent auf dem Pigmentpartikel gebunden werden. Farbmittel von diesem Typ sind wasserlöslich und erfordern nicht die Verwendung von Pigmentdispersionsmitteln; derartige Dispersionsmittel sind derzeit erforderlich zum Dispergieren von Pigmenten in wässrigen Tintenstrahltinten. MMCs sind derzeit erhältlich in anionischen und kationischen Formen. Im anionischen Fall werden Sulfonat- und Carboxylat-funktionelle Gruppen auf die Oberfläche der Pigmentpartikel eingeführt, wohingegen im kationischen Fall funktionelle Ammoniumgruppen auf die Oberfläche eingeführt werden. Während andere wassersolubilisierende funktionelle Gruppen verwendet werden können, werden diese gegenwärtig bei kommerziell hergestellten MMCs verwendet.

[0013] Ob in anionischer oder kationischer Form, die funktionellen Gruppen sind mit unerwünschten Ionen und hoher Ionenstärke verbunden. Im Falle von Sulfonat- oder Carboxylatfunktionellen Gruppen ist das mit der funktionellen Gruppe verbundene Kation gewöhnlicherweise überschüssiges Natriumkation. Im Falle von funktionellen Ammoniumgruppen ist das mit der funktionellen Gruppe verbundene Anion gewöhnlicherweise überschüssiges Chloridanion. Derartige Überschußionen werden deshalb als überschüssig betrachtet, da ihre Konzentration die Stöchiometrie und Ladungsneutralität der MMCs überschreitet.

[0014] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden unerwünschte Kationen, wie überschüssiges Natrium, und unerwünschte Anionen, wie überschüssiges Chlorid oder Sulfat, durch Ultrafiltration entfernt. Das Ultrafiltrationsverfahren, auch als Mikrofiltration oder Membranfiltration bekannt, wird ausgeführt unter Verwendung herkömmlicher Membranen, wie Polysulfon oder Dünnschichtverbundmembran, wie erhältlich von der Osmonics Company. Die spezielle verwendete Membran basiert auf der Größe der zu entfernenden Verunreinigungen. Speziell ist die Membran entweder hinsichtlich des Molekulargewichts (Gewichtsdurchschnitts)-Ausschlusses, der im Bereich von 2,000 bis 12,000 liegt, kalibriert, z. B., auf Polyethylenglykol (PEG), oder der Porosität, die im Bereich von 0,02 bis 1 μm liegt, charakterisiert.

[0015] Als ein weiteres Merkmal des Verfahrens der Erfindung werden erwünschte Ionen zu einer Lösung der MMCs hinzugegeben und man erlaubt, daß ein Ionenaustausch erfolgt. Unerwünschte Ionen werden dann durch Ultrafiltration entfernt. Die Ionenstärke wird verwendet als ein Anzeichen für das Erreichen des Gleichgewichts, das dadurch bestimmt wird, dass keine weitere Änderung der Ionenstärke erfolgt. Die Ionenstärke kann gemessen werden durch den pH-Wert oder durch die elektrische Leitfähigkeit des Permeats. Alternativ kann die Ionenstärke des Konzentrats gemessen werden.

[0016] Zusätzliche Ionen werden dann hinzugesetzt und das Ultrafiltrationsverfahren wiederholt. Der Kreislauf wird so oft wiederholt, wie notwendig, bis keine weitere Verbesserung gesehen wird. Unter ”Verbesserung” wird verstanden, dass keine Änderung der Ionenstärke des Permeats (oder des Konzentrats) über die Zeit erfolgt.

[0017] Die Menge an MMC in Lösung (wässrig), d. h., im Konzentrat, ist innerhalb des Bereichs von 0,2 bis 25 Gew.-%. Bevorzugterweise ist die Konzentration von MMC im Bereich von 5 bis 15 Gew.-%.

[0018] Es wird ins Auge gefaßt, dass über die stöchiometrische Menge von MMC hinaus überschüssige Ionen durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung entfernt werden, zusammen mit Ionen der entgegengesetzten Ladung, um elektrische Neutralität beizubehalten. Zusätzlich zu dem Ionenentfernungsverfahren können mit dem MMC verbundene Ionen ersetzt werden, sofern erwünscht.

[0019] Wenn die Oberflächenmodifizierung der Makromolekülpigmente anionische funktionelle Gruppen auf der Oberfläche des Partikels vorsieht (anionische MMCs), müssen die Gegenionen Kationen sein. Allgemein können Kalium, Natrium und ein Ion auf Ammoniumbasis (einschließlich quartäre Ammoniumionen) bei der Ausführung dieser Erfindung als das Gegenion für anionische MMC verwendet werden. Einige Klassen dieser bei der Ausführungen dieser Erfindung verwendeten Ionen schließen ein N,N',N'',N'''-substituierte und unsub-

stituierte Ammoniumionen, N,N',N''-substituierte und unsubstituierte Amide von 1,ω-Aminosäuren, N,N'-substituierte und unsubstituierte Lactame von 1,ω-Aminosäuren, N,N',N''-substituierte und unsubstituierte Ester von 1,ω-Aminosäuren und N, N'-substituierte und unsubstituierte Lactone von 1,ω-Aminosäuren. Bevorzugte Gegenionen schließen ein Ammonium, Diethylammonium, Trimethylammonium, Tetramethylammonium und Dipropylammonium.

[0020] Die Bezeichnungen N,N',N'',N'''-substituierte und unsubstituierte Ammoniumionen sollen ein jegliches substituiertes oder unsubstituiertes Ammoniumionen mit bis zu vier verschiedenen Alkyl- (gesättigt oder ungesättigt) und/oder Arylsubstitutionen umfassen. Die bevorzugte Anzahl von Kohlenstoffatomen für eine jede Alkyl- oder Arylgruppe beträgt zwischen 1 und 30 Kohlenstoffatomen.

[0021] Die Bezeichnungen N,N',N''-substituierte und unsubstituierte Amide von 1,ω-Aminosäuren sollen jegliche substituierte oder unsubstituierte Amide von 1,ω-Aminosäuren mit einer Kohlenstoffhauptkette mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und mit bis zu drei verschiedenen gesättigten oder ungesättigten Alkyl- und/oder Aryl-Substitutionen umfassen. Die Anzahl von Kohlenstoffatomen, summiert über alle drei R-Gruppen, beträgt zwischen 1 und 40 Kohlenstoffatomen.

[0022] Die Bezeichnungen N,N'-substituierte und unsubstituierte Lactame von 1,ω-Aminosäuren sollen ein jegliches substituiertes oder unsubstituiertes Lactam von einer 1,ω-Aminosäure mit einer Kohlenstoffhauptkette von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, mit einem Lactamring von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und mit bis zu zwei verschiedenen gesättigten oder ungesättigten Alkyl- und/oder Aryl-Substitutionen umfassen. Die bevorzugte Anzahl von Kohlenstoffatomen für eine jede Substitution beträgt zwischen 1 und 20 Kohlenstoffatomen.

[0023] Die Bezeichnungen N,N',N''-substituierte und unsubstituierte Ester von 1,ω-Aminosäuren sollen alle substituierten Ester von einer 1,ω-Aminosäure mit einer Kohlenstoffhauptkette von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und mit bis zu drei verschiedenen gesättigten oder ungesättigten Alkyl- und/oder Arylsubstitutionen umfassen. Die Anzahl von Kohlenstoffatomen, aufsummiert über alle Substitutionen, beträgt zwischen 1 und 30 Kohlenstoffatomen. Um verbesserte Wasserechtheit vorzusehen, sollte eine der N-Substitutionsstellen in dieser Molekülklasse H enthalten.

[0024] Die Bezeichnungen N,N''-substituierte und unsubstituierte Lactone von 1,ω-Aminosäuren sollen alle substituierten Lactone einer 1,ω-Aminosäure mit einer Kohlenstoffhauptkette von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, mit einem Lactonring von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und mit bis zu zwei verschiedenen gesättigten oder ungesättigten Alkyl- oder Arylsubstitutionen umfassen. Die Anzahl der Kohlenstoffatome, aufsummiert über alle Substitutionen, beträgt zwischen 1 und 20 Kohlenstoffatomen.

[0025] Wenn die Oberflächenmodifizierung der Makromolekülpigmente kationische funktionelle Gruppen auf der Oberfläche des Partikels vorsieht (kationische MMCs), müssen die Gegenionen Anionen sein. Anionische Gegenionen, die bei der Ausführung dieser Erfindung verwendet werden, schließen ein Halogenid-, Nitrat-, Phosphat-, Aryl- oder Arensulfonat-, Carboxylat-, Carbonat-, Bicarbonat-, Borat-, Tetraborat-, Tetrafluorborat-, Methansulfonat-, Toluolsulfonat-, Phosphit-, Phosphonat-, Hexafluorphosphonat-, Phosphen-, Phenolat-, Perchlorat-, Wolframat-, Molybdat-, Hydroxid-, Sulfat- und Silikationen.

[0026] Alle Konzentrationen hierin werden ausgedrückt als Gewichtsprozente, sofern nicht anders angegeben. Die Reinheit aller Komponenten entspricht jener, die in der normalen kommerziellen Praxis für Tintenstrahltinte verwendet wird.

[0027] Ohne das Verfahren der Erfindung stößt man auf viele Zuverlässigkeitsprobleme und Betriebssicherheitsprobleme, einschließlich Abkappen (englisch: ”decap”), Kogation und Krustenbildung, die durch die Verwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung beseitigt oder wesentlich verringert werden.

[0028] Wenn der MMC einmal gereinigt ist, kann er mit anderen üblichen Bestandteilen, die bei der Formulierung von Tintenstrahltinten verwendet werden, kombiniert werden. Die Tinte umfasst das gereinigte MMC plus ein Vehikel. Eine typische Formulierung für eine für die Ausführung der Erfindung nützliche Tinte schließt den MMC (etwa 0,5 bis 20 Gew.-%), ein oder mehrere Co-Lösungsmittel (0 bis etwa 50 Gew.-%), ein oder mehrere wasserlösliche oberflächenaktive Mittel/Amphiphile (0 bis etwa 40 Gew.-%), ein oder mehrere hochmolekulare Kolloide (0 bis etwa 3 Gew.-%) und Wasser (Rest) ein.

[0029] Ein oder mehrere Co-Lösungsmittel können zu dem Vehikel bei der Formulierung der Tinte zugesetzt werden. Klassen von Co-Lösungsmitteln, die bei der Ausführung dieser Erfindung verwendet werden, schlie-

ßen ein aliphatische Alkohole, aromatische Alkohole, Diole, Glycolether, Poly(glycol)ether, Caprolactame, Formamide, Acetamide und langkettige Alkohole. Beispiele von bei der Ausführung dieser Erfindung verwendeten Verbindungen schließen ein primäre aliphatische Alkohole mit 30 Kohlenstoffen oder weniger, primäre aromatische Alkohole mit 30 Kohlenstoffen oder weniger, sekundäre aliphatische Alkohole mit 30 Kohlenstoffen oder weniger, sekundäre aromatische Alkohole mit 30 Kohlenstoffen oder weniger, 1,2-Alkohole mit 30 Kohlenstoffen oder weniger, 1,3-Alkohole mit 30 Kohlenstoffen oder weniger, 1,ω-Alkohole mit 30 Kohlenstoffen oder weniger, Ethylenglycolalkylether, Propylenglycolalkylether, Poly(ethylenglycol)alkylether, höhere Homologe von Po1y(ethylenglycol)alkylethern, Poly(propylenglycol)alkylether, höhere Homologe von Poly(propylenglycol)alkylethern, N-Alkylcaprolactame, unsubstituierte Caprolactame, substituierte Formamide, unsubstituierte Formamide, substituierte Acetamide und unsubstituierte Acetamide. Spezifische Beispiele für Co-Lösungsmittel, die bevozugterweise bei der Ausführung dieser Erfindung verwendet werden, schließen ein 1,5-Pentandiol, 2-Pyrrolidon, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, Diethylenglycol, 3-Methoxybutanol und 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon. Die Co-Lösungsmittelkonzentration kann von 0 bis etwa 50 Gew.-% reichen, wobei etwa 0,1 bis 15 Gew.-% bevorzugt ist.

[0030] Wasserlösliche oberflächenaktive Mittel können bei der Formulierung des Vehikels der Tinte verwendet werden. Aus Gründen der Bequemlichkeit werden Beispiele von oberflächenaktiven Mitteln in zwei Kategorien aufgeteilt: (1) nicht-ionisch und amphoterisch und (2) ionisch. Die erstere Klasse schließt ein: TERGITOLe, die Alkylpolyethylenoxide sind, die von Union Carbide erhältlich sind; TRITONe, die oberflächenaktive Mittel vom Typ Alkylphenylpolyethylenoxid sind, die erhältlich sind von Rohm & Haas Co.; BRIJe; PLURONICs (Polyethylenoxidblockcopolymere); und SURFYNOLe (acetylenische Polyethylenoxide, die von Air Products erhältlich sind); POE (Polyethylenoxid)-ester; POE-Diester; POE-Amine; protonierte POE-Amine; POE-Amide; und Dimethiconcopolyole. Ionische oberflächenaktive Mittel, wie substituierte Aminoxide, sind nützlich bei der Ausführung dieser Erfindung. US Patent 5,106,416, "Bleed Alleviation Using Zwitterionic Surfactants and Cationic Dyes" offenbart genauer die meisten der oben aufgelisteten oberflächenaktiven Mittel. Die nicht-ionischen Amphiphilen/oberflächenaktiven Mittel sind bevorzugter als die ionischen oberflächenaktiven Mittel. Spezifische Beispiele von Amphiphilen/oberflächenaktiven Mitteln, die bei der Ausführung dieser Erfindung verwendet werden, schließen ein Isohexadecylethylenoxid 20, SURFYNOL CT-111, TERGITOL 15-S-7 und Aminoxide, wie N,N-Dimethyl-N-docecylaminoxid, N,N-Dimethyl-N-tetradecylaminoxid, N,N-Dimethyl-N-hexadecylaminoxid, N,N-Dimethyl-N-octadecylaminoxid und N,N-Dimethyl-N-(Z-9-octadecenyl)-N-Aminoxid. Die Konzentration der Amphiphilen/oberfläch-enaktiven Mittel kann von 0 bis etwa 40 Gew.-% reichen, wobei 2,5 Gew.-% bevorzugt sind.

[0031] Um die optische Dichte zu verbessern, können optional zwischen 0 und etwa 3 Gew.-% von wenigstem einem hochmolekularen Kolloid, das aus natürlichen oder synthetischen Quellen stammt, zu der Tintenformulierung hinzugesetzt werden. Hinzufügen eines hochmolekularen Kolloids verbessert die Druckqualität. Beispiele von Kolloiden mit hohem Molekülgewicht, die bei der Ausführung dieser Erfindung verwendet werden, schließen ein Alginate, Mannuronsäure, Carrageenan, Guaran, Xanthangummi, Dextran, Chitin, Chitosan, Carboxymethylcellulose und Nitromethylcellulose. Diese Colloide sind in US-Patent 5,133,803 "High Molecular Weight Colloids which Control Bleed." offenbart. Die bevorzugten hochmolekularen Kolloide, die bei der Ausführung dieser Erfindung verwendet werden, schließen ein Natriumalginat mit niedriger Viskosität. Die bevorzugte Konzentration der hochmolekularen Kolloid-Komponente in den Tinten der Erfindung beträgt etwa 0,25 Gew.-%.

[0032] In Übereinstimmung mit den Erfordernissen dieser Erfindung können verschiedene Typen von Zusätzen in der Tinte verwendet werden, um die Eigenschaften der Tintenzusammensetzung für spezifische Anwendungen zu optimieren. Z. B. ist den Fachleuten gut bekannt, daß Biozide in der Tintenzusammensetzung verwendet werden können, um Wachstum von Mikroorganismen zu inhibieren, Maskierungsmittel, wie EDTA können eingeschlossen werden, um nachteilige Wirkungen von Schwermetallverunreinigungen zu beseitigen und Pufferlösungen können verwendet werden, um den pH-Wert der Tinte zu kontrollieren. Andere bekannte Zusätze wie Viskositätsmodifizierungsmittel und andere Acryl- oder Nicht-Acrylpolymere können hinzugesetzt werden, um verschiedene Eigenschaften der Tintenzusammensetzungen zu verbessern, wie erwünscht.

[0033] Die Tinten werden formuliert durch Kombinieren der verschiedenen Komponenten des Vehikels und indem diese mit dem Makromolekülchromophoren nach Austauschen der Gegenionen gemischt werden, wie hierin beschrieben.

[0034] Die Tinten, die Farbmittel mit Gegenionsubstitution enthalten, wie hierin beschrieben, weisen eine hohe Kantengenauigkeit, hohe optische Dichte, schnelle Trocknungszeiten, hohe Wasserechtheit und hohe Wischfestigkeit auf.

Beispiele

[0035] In Tabelle I unten sind Beispiele aufgeführt, um die Membranen zu zeigen, die für die Reinigung und Austauschprozesse verwendet werden. Tabelle II listet Analyseergebnisse (in Parts per million – ppm) vor und nach der Membranreinigung auf.

Beispiel 1

[0036] Eine Membranvorrichtung wurde mit 2 Litern 10 Gew.-% Cabojet 300-Lösung (vollständig caboxylierter MMC mit Natrium als Gegenion) beschickt. Eine Ultrafiltrationsmembran, die aus einem Eigendünnschichtverbundwerkstoff mit einer molekularen Ausschlußgröße von 2,000 auf Polyethylenglycol besteht, wurde verwendet. Zehn Gramm 0,5 M Kaliumhydroxid-Lösung wurden zu dem Konzentrat hinzugegeben, um das Natriumgegenion auszutauschen. Nachdem der pH-Wert der Lösung auf etwa 8 bis 9 innerhalb von 8 Stunden abgesunken war, wurde dieser Schritt dreimal wiederholt. Das Permeat und das Konzentrat wurden auf Verunreinigungen hin analysiert und sie wurden in Tabelle II unten aufgelistet. Das gereinigte Material wurde auf der Membranvorrichtung konzentriert und als die Kaliumform von Cabojet 300 gesammelt.

Beispiel 2

[0037] Eine Membranvorrichtung wurde mit 2 Litern 10 Gew.-% Cabojet 300-Lösung beschickt. Eine Ultrafiltrationsmembran, die aus einem Eigendünnschichtverbundwerkstoff mit einer molekularen Ausschlußgröße von 12,000 auf Polyethylenglycol bestand, wurde verwendet. Zehn Gramm 0,5 M Kaliumhydroxid-Lösung wurden zu dem Konzentrat hinzugegeben, um das Natriumgegenion auszutauschen. Nachdem der pH-Wert der Lösung auf etwa 8 bis 9 innerhalb von 8 Stunden fiel, wurde der Schritt dreimal wiederholt. Das Permeat und das Konzentrat wurden auf Verunreinigungen analysiert und sie sind in Tabelle II unten angegeben. Das gereinigte Material wurde auf der Membranvorrichtung konzentriert und als die Kaliumform von Cabojet 300 gesammelt.

Beispiel 3

[0038] Eine Membranvorrichtung wurde beladen mit 2 Litern 10 Gew.-% Cabojet 300-Lösung. Eine Ultrafiltrationsmembran, die aus einem Eigendünnschichtverbundwerkstoff mit einer molekularen Ausschlußgröße von 12,000 auf Polyethylenglycol bestand, wurde verwendet. Fünf Gramm 10 Gew.-% Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung wurden zu dem Konzentrat zugegeben, um das Natriumgegenion auszutauschen. Nachdem der pH-Wert der Lösung auf etwa 8 bis 9 innerhalb von 8 Stunden absank, wurde dieser Schritt dreimal wiederholt. Das Permeat und das Konzentrat wurden auf Verunreinigungen analysiert und sie sind in Tabelle II unten aufgelistet. Das gereinigte Material wurde auf der Membranvorrichtung konzentriert und als die Tetramethylammonium (TMA)-Form von Cabojet 300 gesammelt.

Beispiel 4

[0039] Eine Membranvorrichtung wurde beladen mit 2 Litern 10 Gew.-% Cabojet 300-Lösung und eine Ultrafiltrationsmembran, die aus einem Eigendünnschichtverbundwerkstoff mit einem Molekülgewichtausschluß vom 12,000 auf Polyethylenglycol bestand, wurde verwendet. Fünf Gramm Dimethylamin wurden zu dem Konzentrat hinzugegeben, um das Natriumgegenion auszutauschen. Nachdem der pH-Wert der Lösung auf etwa 8 bis 9 innerhalb von 8 Stunden fiel, wurde dieser Schritt dreimal wiederholt. Das Permeat und das Konzentrat wurden auf Verunreinigungen analysiert und sie sind in Tabelle II unten angegeben. Das gereinigte Material wurde konzentriert auf der Membranvorrichtung und als die Dimethylammonium (DMA)-Form von Cabojet 300 gesammelt.

Beispiel 5

[0040] Eine Membranvorrichtung wurde beladen mit 2 Litern 10 Gew.-% Cabojet 200-Lösung (sulfonierter MMC mit Natrium als Gegenion). Eine Ultrafiltrationsmembran, die aus einem Eigendünnschichtverbundwerkstoff mit einem Molekülgewichtsausschluß von 2,000 auf Polyethylenglycol bestand, wurde verwendet. Zehn Gramm 1 M Kaliumhydroxid-Lösung wurden zu dem Konzentrat hinzugesetzt, um das Natriumgegenion auszutauschen. Nachdem der pH-Wert der Losung auf etwa 7 bis 8 innerhalb von 8 Stunden herabsank, wurde dieser Schritt dreimal wiederholt. Das Permeat und das Konzentrat wurden auf Verunreinigungen analysiert und sie sind aufgelistet in Tabelle 11 unten. Das gereinigte Material wurde auf der Membranvorrichtung konzentriert und als die Kaliumform von Cabojet 200 gesammelt.

Beispiel 6

[0041] Eine Membranvorrichtung wurde mit 2 Litern 10 Gew.-% Cabojet 300-Lösung (vollständig carboxyliertes MMC mit Natrium als Gegenion) beladen. Eine Mikrofiltrationsmembran, die aus PTFE-Fluorcarbon (Teflon) mit einer durchschnittlichen Porösität von 0,2 µm besteht, wurde verwendet. Zehn Gramm 0,5 M Kaliumhydroxid-Lösungen wurden zu dem Konzentrat zugesetzt, um das Natriumgegenion auszutauschen. Nachdem der pH-Wert der Lösung auf etwa 8 bis 9 innerhalb von 8 Stunden abgesunken war, wurde dieser Schritt dreimal wiederholt. Das Permeat und das Konzentrat wurden auf Verunreinigungen analysiert und sie sind unten in Tabelle II angegeben. Das gereinigte Material wurde auf der Membranvorrichtung konzentriert und als die Kaliumform von Cabojet 300 gesammelt.

Tabelle I. Für die Reinigung und den Austausch verwendete Membran

Beispiel	Membran	Spezifikation
1	TFC*, Ultrafiltration	Molekulargewichtsausschlußgröße für Polyethylenglycol 2,000
2	TFC*, Ultrafiltration	Molekulargewichtsausschlußgröße für Polyethylenglycol 12,000
3	TFC*, Ultrafiltration	Molekulargewichtsausschlußgröße für Polyethylenglycol 12,000
4	TFC*, Ultrafiltration	Molekulargewichtsausschlußgröße für Polyethylenglycol 12,000
5	TFC*, Ultrafiltration	Molekulargewichtsausschlußgröße für Polyethylenglycol 2,000
6	Teflon™, Mikrofiltration	Porosität 0,2 µm

*TFC = Dünnschichtverbundwerkstoff

Tabelle II. Analysenergebnisse (in ppm)

Beispiel	Reinigung	Nitrit	Nitrat	Sulfat	Natrium	Pigment
1	vorher	795	190	60	2500	Na^+-Cabojet 300
	nachher	ND*	ND*	ND*	15	K^+-Cabojet 300
2	vorher	795	190	60	2500	Na^+-Cabojet 300
	nachher	ND*	ND*	ND*	10	K^+-Cabojet 300
3	vorher	795	190	60	2500	Na^+-Cabojet 300
	nachher	ND*	ND*	ND*	8	TMA^+-Cabojet 300
4	vorher	795	190	60	2500	Na^+-Cabojet 300
	nachher	ND*	ND*	ND*	5	DMA^+-Cabojet 300
5	vorher	128	94	158	2200	Na^+-Cabojet 200
	nachher	ND*	ND*	ND*	10	K^+-Cabojet 200
6	vorher	795	190	60	2500	Na^+-Cabojet 300
	nachher	ND*	ND*	ND*	12	K^+-Cabojet 300

*nicht nachgewiesen

[0042] Die Ergebnisse in Tabelle II zeigen die beachtliche Verringerung der Natriumkationen und die im wesentlichen vollständige Beseitigung von Nitrit-, Nitrat- und Sulfat-Anionen (Verunreinigungen).

Drucktestergebnisse

[0043] Tinten, die aus membrangereinigten MMCs hergestellt wurden, zeigten eine verbesserte Zuverlässigkeit, z. B., beim Abkappen. Abkappzeiten verlängerten sich von 5 bis 10 Sekunden auf Werte von größer 60 Sekunden bei derselben Vehikelzusammensetzung. Es wurde auch eine Verbesserung hinsichtlich Kogation beobachtet.

[0044] Man erwartet, daß die Makromolekülchromophoren, die durch das hierin beschriebene Verfahren gereinigt werden, Verwendung in der Tintenstrahldrucktechnologie finden.

[0045] Somit ist ein Verfahren zum Reinigen von Makromolekülchromophoren zur Verwendung in Tintenstrahltinten offenbart worden, das die Tinten weniger empfindlich für Abkappen und Kogation macht.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen eines Makromolekülchromophoren, der ein Pigment umfasst, dessen Oberfläche chemisch so modifiziert worden ist, dass sie entweder anionische oder kationische funktionelle Gruppen aufweist, wobei die funktionellen Gruppen ein unerwünschtes damit verbundenes Gegenion aufweisen, wobei das Verfahren umfasst, dass
(a) eine wässrige Lösung von dem Makromolekülchromophoren gebildet wird;
(b) eine Menge einer Flüssigkeit, die ein erwünschtes Gegenion enthält, zu der wässrigen Lösung hinzugefügt wird;
(c) die wässrige Lösung einer Ultra- oder Mikrofiltration unterworfen wird, um ein Permeat und ein Konzentrat zu bilden, wobei der Makromolekülchromophor in dem Konzentrat enthalten ist;
(d) die Schritte (b) und (c) wiederholt werden,
wobei das unerwünschte, mit dem Makromolekülchromophoren verbundene Gegenion wenigstens teilweise durch das erwünschte Gegenion ersetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die wässrige Lösung den Makromolekülchromophor innerhalb eines Bereiches von 2 bis 10 Gew.-% enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die funktionellen Gruppen anionisch sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die funktionellen Gruppen ausgewählt sind aus der Gruppe, die Carboxylate und Sulfonate umfasst, wobei das unerwünschte Gegenion überschüssiges Natrium ist und wobei das erwünschte Gegenion ein Kation ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die N,N',N'',N'''-substituierte Ammoniumionen, N,N',N'',N'''-unsubstituierte Ammoniumionen, N,N',N''-substituierte Amide von 1,ω-Aminosäuren, N,N',N''-unsubstituierte Amide von 1,ω-Aminosäuren, N,N'-substituierte Lactame von 1,ω-Aminosäuren, N,N'-unsubstituierte Lactame von 1,ω-Aminosäuren, N,N',N''-substituierte Ester von 1,ω-Aminosäuren, N,N',N''-unsubstituierte Ester von 1,ω-Aminosäuren, N,N'-substituierte Lactone von 1,ω-Aminosäuren, N,N'-unsubstituierte Lactone von 1,ω-Aminosäuren, Kalium-, Ammonium- und Natriumionen umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die funktionellen Gruppen kationisch sind.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die funktionelle Gruppe Ammonium ist, wobei das unerwünschte Gegenion überschüssiges Chlorid oder Sulfat ist und wobei das erwünschte Gegenion ausgewählt ist aus der Gruppe, die Halogenid-, Nitrat-, Phosphat-, Arylsulfonat, Arensulfonat-, Carboxylat-, Carbonat-, Bicarbonat-, Borat-, Tetraborat-, Tetrafluorborat-, Methansulfonat-, Toluolsulfonat-, Phosphit-, Phosphonat-, Hexafluorphosphonat-, Phosphen-, Phenolat-, Perchlorat-, Wolframat-, Molybdat-, Hydroxid-, Sulfat- und Silikationen umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Membran für die Ultra- oder Mikrofiltration entweder eine Ausschlussgröße innerhalb eines gegebenen Molekulargewichtsbereiches von 2000 bis 12000 relativ zu Polyethylenglykol oder eine Ausschlussgröße innerhalb eines Porositätsbereiches von etwa 0,02 bis 1 μm aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren durch Messen der Ionenstärke von entweder dem Konzentrat oder dem Permeat überwacht wird und das Verfahren beendet wird, wenn es hinsichtlich der Ionenstärke keine nennenswerte Änderung mehr gibt.

9. Verwendung von Makromolekülchromophoren in Tintenstrahltinte mit verbesserter Betriebssicherheit, wobei die Verwendung umfasst, dass

(a) eine wässrige Lösung hergestellt wird, die umfasst:
(i) einen Makromolekülchromophoren, der ein Pigment umfasst, dessen Oberfläche chemisch so modifiziert worden ist, dass sie entweder anionische oder kationische funktionelle Gruppen aufweist, und
(ii) Verunreinigungen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die überschüssige Gegenionen, nicht umgesetztes Ausgangsmaterial, Reaktionsnebenprodukte von der chemischen Modifizierung des Pigmentes und Mischungen davon umfasst;
(b) die wässrige Lösung einer Ultra- oder Mikrofiltration unterworfen wird, um ein Permeat und ein Konzentrat zu bilden, wobei der Makromolekülchromophor in dem Konzentrat und die Verunreinigungen in dem Permeat enthalten sind;
(c) Schritt (b) ausreichend oft wiederholt wird, um einen gereinigten Makromolekülchromophoren mit einer gewünschten Reinheit vorzusehen; und
(d) Komponenten zu dem gereinigten Makromolekülchromophoren hinzugefügt werden, um die Tintenstrahltinte zu bilden.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die Tintenstrahltinte umfasst:
(a) 0 bis etwa 50 Gew.-% von wenigstens einem Co-Lösungsmittel, 0 bis etwa 40 Gew.-% von wenigstens einem wasserlöslichen oberflächenaktiven Mittel oder Amphiphilen und 0 bis etwa 3 Gew.-% von wenigstens einem hochmolekularen Kolloid;
(b) etwa 0,5 bis 20 Gew.-% des gereinigten Makromolekülchromophoren; und
(c) das Restwasser.

11. Verwendung nach Anspruch 9, wobei die über die stöchiometrische Menge an erforderlichen Gegenionen, um elektrische Neutralität mit den anionischen oder kationischen funktionellen Gruppen des Makromolekülchromophoren zu erzielen, hinaus überschüssigen Gegenionen in das Permeat filtriert werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen