



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 603 20 363 T2 2009.05.07

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 435 380 B1

(51) Int Cl.⁸: C09D 11/00 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 603 20 363.9

(96) Europäisches Aktenzeichen: 03 257 820.5

(96) Europäischer Anmeldetag: 12.12.2003

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 07.07.2004

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 16.04.2008

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 07.05.2009

(30) Unionspriorität:
336337 02.01.2003 US

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

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

(72) Erfinder:
Ganapathiappan, Sivapackia, Los Altos, CA
94022, IN

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

(54) Bezeichnung: Polymerzusatz für Tintenstrahl-tinte zur Verbesserung der Haltbarkeit

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich allgemein auf Polymerteilchen zum Tintenstrahldrucken von Tintenzusammensetzungen mit höherer Schmiererechtheit verglichen mit Tintenstrahlintendruckzusammensetzungen des Stands der Technik, und insbesondere auf die Verwendung von Kern-Schale-Polymeren mit hydrophoben und hydrophilen Anteilen, die zu einer derartigen höheren Schmiererechtheit beitragen.

[0002] Tintenstrahlintendrucke weisen viele Vorteile gegenüber Laserstrahldrucken auf, weil es einfach ist, mit lebendigen Farbdrucken zu drucken, die kostengünstig hergestellt werden können. Das Hauptproblem bei einem Tintenstrahldrucken besteht darin, dass die Beständigkeit desselben, z. B. Wasserechtheit, Schmiererechtheit und Lichtechnik, verglichen mit Laserdrucken schlecht ist. Wasserlösliche Farbstoffe oder wasserdispergierbare Pigmente werden bei Tintenstrahlinten aus Düsenzuverlässigkeits- und Kogationsgründen verwendet. Bei Laserdrucken wird kein Lösungsmittel oder Trägermittel verwendet; es werden lediglich polymerbeschichtete feste Farbmittelteilchen verwendet, um mit den Medien zu verschmelzen. Tintenstrahlinten verwenden wasserlösliche oder -dispergierbare Farbmittel. Die Eigenschaft des Farbmittels bleibt selbst nach einem Drucken gleich, nämlich wasserlöslich oder -dispergierbar. Zusätzlich zu diesen Problemen gibt es andere Disparitäten bei Leistungsfähigkeitseigenschaften. Diese Eigenschaften umfassen eine Schärfe des Bildes, eine Leuchtstiftschmiererechtheit und eine Nassverschmiererechtheit etc. Gegenwärtig ist kein Polymerzusatzstoff bekannt, der zu der Tinte hinzugefügt werden kann, um alle obigen Probleme zu lösen. Die vorliegenden Lehren hierin sprechen die obigen Mängel an und überwinden dieselben und bringen eine ähnliche Leistungsfähigkeit für Tintenstrahldrucke wie Laserdrucke unter Verwendung von spezifischen Kern-Schale-Polymerzusatzstoffen.

[0003] Es wurden vorhergehend Versuche unternommen, um Tintenstrahlintendrucke herzustellen, die eine Qualität und Beständigkeit vom Laserdrucktyp aufweisen. Keiner der Mängel des Stands der Technik wurde simultan mit einer einzigen Tinte gelöst. Die vorliegenden Lehren hierin sprechen das Erreichen einer Beständigkeit vom Lasertyp, Schärfe des Drucks, Wasserechtheit, Nassverschmiererechtheit, Schmiererechtheit und der gleichen durch die Hinzufügung eines Polymerzusatzstoffs zu einer Tintenstrahlinte an. Vorhergehende Versuche wurden unternommen, um diese Probleme zu lösen. Aber bisherige Tinten, die Polymere enthalten, sind nicht sehr scherstabil und es gibt eine Schwierigkeit dabei, die Düsen über eine lange Zeitperiode oder für eine große Anzahl von Drucken funktionstüchtig zu halten. Vor Kurzem wurde eine weitere Patentanmeldung bei dem USPTO im Namen des vorliegenden Erfinders eingereicht (US-Patentanmeldung Seriennr. 09/956,431, eingereicht am 20. August 2001), die die Verbesserung einer Scherstabilität von Polymeren zeigt. Diese Art von Polymer verbessert eine Scherstabilität, aber die sich ergebende Schmiererechtheit ist nicht wie diese von Drucken vom Lasertyp. Es gibt deshalb Raum, Tintenstrahlinten mit einer anderen Art von Polymerzusatzstoff zu verbessern, um eine Qualität vom Lasertyp zu erreichen.

[0004] Die Synthese von Kern-Schale-Polymeren ist in der Polymerchemie gut bekannt. Kern-Schale-Polymer synthese und -strukturen sind durch K. Ishizu in Progress in Polymer Science, Bd. 23, S. 1383–1408 (1998) beschrieben. Die Latexpolymeren, die bei Tintenstrahlstiften verwendet werden können, sind sehr wenige. Eine Anzahl von Parametern muss durch das Latexpolymer erfüllt werden, um bei der Tinte verwendet zu werden. Zu den wichtigsten Parametern zählt, dass die Polymere zu den Farbmitteln und den Co-Lösungsmitteln kompatibel sein müssen, die bei der Tinte verwendet werden, ohne die viskoelastischen Eigenschaften der Tinte unangemessen zu verändern. Die Teilchengröße der Polymerteilchen sollte sich bei dem Vorhandensein dieser Co-Lösungsmittel mit der Zeit nicht verändern. Die Latexpolymeren sollten keine Filme in den Düsen bilden und sollten unbegrenzt stabil in der Tinte suspendiert bleiben. Gleichzeitig sollte das Polymerteilchen nach einem Landen in dem Medium einen Schutzfilm bilden. Die hierin beschriebenen Latexteilchen koaleszieren umkehrbar, was zu der Bildung eines Films führt, wenn die Wasserkonzentration verringert ist. Wasser kann durch die Medien absorbiert oder diffundiert oder mit der Zeit verdampft werden, um die Konzentration desselben zu verringern. Alternativ kann man Wärme anlegen, um Wasser schneller zu entfernen. Die Latexpolymeren müssen scherstabil sein und als feine Tröpfchen bis zu einem Volumen von 0,2 pl ausstoßbar sein. Nach einem Drucken auf das Druckmedium müssen die Latexpolymeren einen Film bilden, der das Farbmittel schützen wird, um Beständigkeitseigenschaften zu verbessern, wie beispielsweise eine Wasserechtheit, eine Schmiererechtheit, einen Trockenreibwiderstand, und sollten dem Druck auch einen Glanz verleihen. Viele Patente offenbaren Latexpolymeren, die eine oder andere der vorstehenden Eigenschaften besitzen, aber keines der Polymere, die im Stand der Technik bekannt sind, erfüllen alle der vorstehenden Anforderungen.

[0005] Kern-Schale-Polymeren sind in mehreren Patenten und in der Fachliteratur beschrieben. Viele derselben verwenden jedoch eines oder mehrere Säuremonomere in der Kernstufe.

[0006] Der Stand der Technik lehrt nicht die Synthese von hydrophoben Kernpolymeren mit hydrophoben und hydrophilen Schalenmaterialien, mit Teilchen größer 50 nm mit einem vernetzten Schalenpolymer. Ferner lehrt der Stand der Technik keine Polymere, die irgendeine filmbildende Eigenschaft sowohl der Kern- als auch der Schalenpolymere mit einer Scherstabilität aufweisen. Somit besteht ein Bedarf nach Kern-Schale-Polymeren mit diesen Eigenschaften für eine Verwendung bei Tintenstrahlintinten.

[0007] Gemäß den hierin offenbarten Ausführungsbeispielen werden die Filmbildungseigenschaften von so-wohl Kern- als auch Schalenpolymeren bei einem Kern-Schale-System verbessert. Ferner wird eine Vernetzung der Schalenpolymere geliefert, sowie eine optionale Vernetzung der Kernmaterialien, um eine Scherstabilität zu verbessern. Die Lagerstabilität dieser Polymere ist hervorragend. Die Polymere sind als Dispersionen vorhanden und fangen die Farbmittel oder andere Teilchen, die in der Tinte vorhanden sind, nach einer Landung auf dem Druckmedium ein.

[0008] Insbesondere sind Polymerteilchen vorgesehen, die (1) einen Kern mit einer Glasübergangstemperatur zwischen –50° und +110°C und (2) eine Schale, die den Kern umgibt, aufweisen. Der Kern weist zumindest eine Schicht auf, wobei die Schicht(en) zumindest ein polymerisiertes hydrophobes Monomer und optional einen ersten Vernetzer aufweist (aufweisen), und wobei der Kern **12** ferner zumindest ein hydrophiles Monomer in einer Menge von weniger als 20 Gew.-% aufweist. Die Schale weist eine copolymerisierte Mischung von zumindest einem hydrophoben Monomer und zumindest einem hydrophilen Monomer und einen zweiten Vernetzer zum Erhöhen einer Wärmeschlerstabilität auf.

[0009] Die einzige Figur stellt schematisch ein Ausführungsbeispiel der Struktur eines Kern-Schale-Teilchens gemäß der Erfindung dar.

[0010] Wie es hierin definiert ist, bezieht sich der Begriff „Wasserechtheit“ auf den Widerstand eines Eindrucks gegen Verdünnung oder Entfernung durch Wasser. Eine wasserfeste Tinte weist eine verringerte Tendenz auf, dochtartig zu verlaufen, Federn zu bilden oder weggewaschen zu werden. Wasserechtheit kann durch ein Benetzen des Druckbereichs mit Wasser und Bestimmen der optischen Dichte (OD) in den benachbarten Bereichen (als „Hintergrund-OD“ definiert) vor und nach der Aussetzung gegenüber Wasser gemessen werden.

[0011] Wie es hierin definiert ist, bezieht sich der Begriff „Schmierechtheit“ auf den Widerstand eines Bilds gegenüber Verschmieren bei Kontakt mit einem harten Objekt, wie beispielsweise der Spitze eines Textmarkers unter normalem Druck. Eine Verschmierung ist als die Übertragung von Farbmittel von dem Druckbereich auf die benachbarten Bereiche (Hintergrund) durch das Objekt definiert. Eine Schmierechtheit kann durch ein Bestimmen der Veränderung der Hintergrund-OD nach einem Unterziehen des Druckbereichs einer Standardschmierekraft gemessen werden.

[0012] Wie es hierin definiert ist, bezieht sich der Begriff „Lichtechtheit“ auf die Beständigkeit eines Drucks, wenn derselbe Licht ausgesetzt ist. Wenn eine Tinte lichtecht ist, weist dieselbe einen Ausbleichwiderstand auf. Man ist im Allgemeinen der Ansicht, dass gegenüber Farbstoffen Pigmente einen verbesserten Ausbleichwiderstand aufweisen, aber einige der neueren Farbstoffe haben gezeigt, dass dieselben vergleichbar sein können.

[0013] Wie es hierin definiert ist, bezieht sich der Begriff „Scherstabilität“ auf die Fähigkeit der Polymerteilchen, die ursprüngliche Größe derselben unter mechanischer Belastung beizubehalten. Scherstabilität kann durch ein Unterziehen der Teilchen einer mechanischen Belastung und ein Bestimmen der Veränderung der Teilchengröße gemessen werden.

[0014] Wie es hierin definiert ist, bezieht sich der Begriff „umwandelbares Monomer“ auf Monomere mit Säuregruppen mit langer Seitenkette. Die umwandelbaren Monomere sind in der Monomerform wasserunlöslich. Nach einer Polymerisation kann die Säuregruppe an der Seitenkette der umwandelbaren Monomere durch ein Einstellen des pH der Lösung auf einen basischen Bereich ($\text{pH} > 7$) in anionisches Salz umgewandelt werden, d. h. das hydrophobe Monomer wird als ein hydrophober Anteil in das Polymer eingegliedert, aber wird unter einem basischen pH in einen hydrophilen Anteil umgewandelt.

[0015] Wie hierin verwendet, bedeutet der Begriff „Keimpolymer“ und „Kernpolymer“ das gleiche, nämlich die Polymerteilchen, die am Anfang gebildet werden. Die Schale wird auf dem Anfangspolymer (Keim oder Kern) aufgewachsen. Es kann durch ein Wiederholen des gleichen Prozesses wieder und wieder mit gleichen oder unterschiedlichen Monomerkombinationen mehr als eine Kernschicht vorbereitet werden. Bei dem vorliegen-

den Fall sind lediglich zwei Schichten beschrieben. Durch die hierin offenbarten Verfahren sind mehr, bis zu fünf, Schichten möglich, um die Eigenschaften der Tinte und des Drucks zu verbessern.

Vorbereitung stabiler und beständiger Polymere durch Keimpolymerisation

[0016] Bei den hierin offenbarten Ausführungsbeispielen werden stabile Polymerteilchen durch das Keimpolymerisationsverfahren vorbereitet, so dass die Oberflächengruppe mit kleineren Mengen an hydrophilen oder geladenen Gruppen eingegliedert werden kann, die gerade ausreichend sind, um die Stabilität beizubehalten.

[0017] Keimpolymerisation bedeutet, dass die gleiche Monomeremulsion verwendet wird, um die Polymerteilchen in einer Folge von Schritten zu bilden. Bei dem ersten Schritt werden kleinere Teilchen in größeren Anzahlen gebildet oder andere kleinere Latexteilchen (< 100 nm oder vorzugsweise < 50 nm) werden in kleinen Mengen hinzugefügt. Dann wird die verbleibende Zuführung begonnen, so dass die neue Emulsion vorzugsweise den Keim umgibt; somit wächst die Teilchengröße an dem kleineren Teilchen.

[0018] Bei der Kern-Schale-Struktur wird der Kern gebildet und werden dann andere Monomere hinzugefügt, um die Schale zu bilden. Dies ist leicht unterschiedlich zu dem Keimtyp, aber beide sind hierin offenbart und beansprucht. Bisher wurde kein Vernetzen verwendet. Ein Vernetzen ist jedoch insbesondere bei der Schalenstruktur hier erforderlich, um die Scherstabilität zu verbessern. Die Polymere des Stands der Technik sind nicht scherstabil. Scherstabilität ist bei dem vorliegenden System einzigartig.

[0019] Insbesondere sind Polymerteilchen vorgesehen, die (1) einen Kern mit einer Glasübergangstemperatur zwischen -50° und +110°C und (2) eine Schale, die den Kern umgibt, aufweisen. Der Kern weist zumindest eine Schicht auf, wobei die Schicht(en) zumindest ein polymerisiertes hydrophobes Monomer und optional einen ersten Vernetzer aufweist (aufweisen), und wobei der Kern **12** ferner zumindest ein hydrophiles Monomer in einer Menge von weniger als 20 Gew.-% aufweist. Die Schale weist eine copolymerisierte Mischung von zumindest einem hydrophoben Monomer und zumindest einem hydrophilen Monomer und einen zweiten Vernetzer zum Erhöhen einer Wärmescherstabilität auf.

[0020] Genau gesagt wird zuerst der Kern unter Verwendung hydrophober Monomere gebildet, wie beispielsweise Methylmethacrylat und Hexylacrylat in dem Verhältnis von 50:50. Der typische Bereich des Verhältnisses beträgt 10:90 bis 90:10. Alternativ können diese Monomere zu anderen hydrophoben Monomeren verändert sein, wie beispielsweise Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Hexylmethacrylat und Styren. Dieser Kern verleiht den Drucken die meiste Beständigkeit.

[0021] Der Kern kann eine Schicht oder mehr als eine Schicht aufweisen. Vorzugsweise weist der Kern 1 bis 4 Schichten auf, wobei jede Schicht zumindest ein polymerisiertes hydrophobes Monomer und optional den Vernetzer aufweist. Das polymerisierte hydrophobe Monomer und der Vernetzer können, falls vorhanden, in jeder Schicht gleich oder unterschiedlich sein.

[0022] Wie es oben erwähnt ist, ist jede Schicht durch Keimpolymerisation des hydrophoben Monomers (der hydrophoben Monomere) gebildet. Die Keimpolymerisation verwendet ein oberflächenaktives Mittel, um das Monomer (die Monomere) zu emulgieren. Das oberflächenaktive Mittel ist aus der Gruppe ausgewählt, die nichtionische, kationische, anionische und amphotische oberflächenaktive Mittel umfasst. Vorzugsweise sind die nichtionischen oberflächenaktiven Mittel aus der Gruppe ausgewählt, die die TRITONs (Alkylphenylpolyethylenoxide, die von Rohm & Haas Co. erhältlich sind), die TWEENs (Derivate von Polyethylenoxiden, die von ICI Surfactants erhältlich sind) und SOLSPERSEs (aromatische Ethoxylate, die von Zeneca erhältlich sind) umfasst; sind die kationischen oberflächenaktiven Mittel aus der Gruppe ausgewählt (die Alkyl/Aryl- oder substituierte Alkyl/Aryl-) Ammoniumsalze umfasst; sind die anionischen oberflächenaktiven Mittel aus der Gruppe ausgewählt, die Phosphate, Sulfonate, Sulfate und Carboxylate umfasst; und sind die amphotischen oberflächenaktiven Mittel aus der Gruppe ausgewählt, die oberflächenaktive Mittel mit irgendeiner der vorstehenden kationischen funktionalen Gruppen und irgendeiner der vorstehenden anionischen funktionalen Gruppen umfasst.

[0023] Zumindest eine der Schichten in dem Kern kann einen Vernetzer umfassen, der für jede Schicht gleich oder unterschiedlich sein kann. Falls vorhanden, weist der Vernetzer eine Konzentration in einem Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% auf, basierend auf dem Gehalt an polymerisiertem hydrophobem Monomer für diese Schicht. Vorzugsweise liegt die Konzentration in einem Bereich von etwa 1 bis 2 Gew.-%.

[0024] Falls vorhanden, umfasst der Vernetzer difunktionale oder polyfunktionale polymerisierbare Gruppen.

Vorzugsweise ist der Vernetzer aus der Gruppe ausgewählt, die Ethylenglykoldimethacrylat, 1,4-Butandioldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Neopentylglykoldimethacrylat, Polyethylenglykoldimethacrylat (PEG-Dimethacrylat), wobei das Polyethylenglykol ein Molekulargewicht von 400 bis 6000 aufweist, Tetraethylenglykoldimethacrylat, ethoxyliertes Bisphenol-A-Dimethacrylat mit bis zu 50 Ethoxyeinheiten, Zyklohexandimethanoldimethacrylat, Tripropylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Pentaerythritoltrimethacrylat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Dipentaerythritolpentamethacrylat, alkoxiliertes Glyceryl mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen, Trimethylolpropantrimethacrylat, Tris(2-Hydroxyethyl)-Isocyanurattrimethacrylat, 3-(Acryloyloxy)-2-Hydroxypropylmethacrylat, Mono-2-(Methacryloyloxyethyl)-Maleat und Divinylbenzen umfasst, wobei irgendeine Methacrylatgruppe mit einer Acrylatgruppe oder einer Acrylamidgruppe oder einer Methacrylamidgruppe ersetzt werden kann.

[0025] Das hydrophobe polymerisierte Monomer (die hydrophoben polymerisierten Monomere), das (die) bei dem Kern eingesetzt wird (werden), ist (sind) aus der Gruppe ausgewählt, die (1) Acrylat- und Methacrylatester von Alkoholen und substituierten Alkoholen mit einer Kohlenstofflänge von 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, (2) Styren und die Derivate desselben und (3) Butadien und die Derivate desselben umfasst. Mit „Derivaten“ ist hierin die Verwendung substituierter Gruppen gemeint, wie beispielsweise Alkyl, Aryl, Halo, Ester, Etter, Aldehyde und Ketone. Vorzugsweise ist das hydrophobe polymerisierte Monomer (sind die hydrophoben polymerisierten Monomere) aus der Gruppe ausgewählt, die Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Octylacrylat, Octylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Styren, 4-Methylstyren, 4-Chloromethylstyren, Butadien, Vinylchlorid, substituierte Olefine, Vinylpyridine, Vinylacetate, Vinylbutyrate, Acrylonitril, Methacrylonitril, Maleimidderivate, Vinylether $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$ ($\text{R} = \text{Alkyl-}$ oder substituierte Alkylgruppen), Allylmonomere, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die Allylether, Allylcarbonate und Allyldicarbonate umfasst, und Vinylketone umfasst.

[0026] Vorzugsweise weist zumindest eine der Schichten in dem Kern zumindest zwei hydrophobe polymerisierte Monomere auf.

[0027] Der Kern ist, wie oben erwähnt, unter Verwendung einer Keimpolymerisation gebildet. Das heißt, ein Keim (Polymer) wird bereitgestellt und dann mit denselben oder anderen hydrophoben Monomeren an demselben in einer oder mehreren Schichten aufgebaut.

[0028] Es ist eine geringe Menge von zumindest einem hydrophilen Monomer in den Kernen vorhanden, um dieselben während der Vorbereitung suspendiert zu halten. In diesem Zusammenhang ist mit „geringer Menge“ weniger als 20 Gew.-%, bevorzugt weniger als 8 Gew.-% und am bevorzugtesten etwa 0,1 bis 5 Gew.-% gemeint, basierend auf dem Gesamtkerngehalt.

[0029] Als nächstes wird ein Schalenpolymer, das den Kern einkapselt, durch Polymerisieren vorbereitet, z. B. Methylmethacrylat, Hexylacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und Methacryloyloxyethylsuccinat in dem Verhältnis von 7,8:7,8:4:0,4. Das Gewichtsverhältnis von Kern zu Schale variiert von 5:95 bis 95:5 Gew.-%. Die Vorbereitung des Schalenpolymers ist als das Seitenkettenumwandlungsverfahren bei der oben angegebenen US-Patentanmeldung Seriennr. 09/956,431 umrissen.

[0030] Der Vernetzer, der bei der Schale erforderlich ist, kann gleich oder unterschiedlich wie der Vernetzer sein, der bei dem Kern optional verwendet wird. Die Konzentration des Vernetzers in der Schale liegt innerhalb eines Bereichs von etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtpolymergehalt. Vorzugsweise liegt die Konzentration innerhalb eines Bereichs von etwa 1 bis 2 Gew.-%. Der Vernetzer ist unabhängig aus der gleichen Gruppe von Vernetzern ausgewählt, die oben aufgelistet sind.

[0031] Das Vorhandensein des Vernetzers in der Schale ist erheblich. Der Vernetzer erhöht eine Wärmescherstabilität; dies ist offensichtlich im Stand der Technik unbekannt. Mit „Wärmescherstabilität“ ist gemeint, dass sich die Teilchengröße mit der Zeit nicht verändert.

[0032] Die Schale ist durch radikalische Polymerisation von zumindest einem hydrophilen Monomer, zumindest einem hydrophoben Monomer und zumindest einem Vernetzer gebildet. Das hydrophile Monomer ist aus der Gruppe ausgewählt, die säurehaltige Monomere umfasst, wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Mono-Methacryloyloxyethyl-Succinat, Mono-Acryloyloxyethyl-Succinat, Mono-Methacryloyloxyethyl-Phthalat, Mono-Methacryloyloxyethylmaleat, Methacryloyloxyethylphosphat und Acrylamido-Buttersäure, 3-Vinyl-Benzoesäure, 4-Vinyl-Benzoesäure und 4-Vinylphenyl-Essigsäure, Vinyl-Phosphat, Styren-Sulfonat, Vinyl-Essigsäure, Acryloyloxypropionsäure, 2-Vinylpyrrolidon, 2-Sulfatoethyl-Methacrylat, 1-Vinylimidazol, Itaconsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylamid, Acrylamido-Propan-Sulfonsäure-Derivate und Poly(Ethylengly-

col)Methacrylate mit einem geringen Molekulargewicht (< 2000). Einige Monomere, beispielsweise Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxyethylacrylat, sind in Wasser löslich, aber nach der Polymerisation werden dieselben wasserunlöslich und wirken als stabilisierende Gruppen. Mischungen von irgendwelchen der vorstehenden Monomere können ebenfalls verwendet werden, um die Stabilität zu erhöhen und um eine Druckbarkeit und Druckeigenschaften zu verbessern. Das hydrophobe Monomer ist aus der Gruppe von hydrophoben Monomeren ausgewählt, die früher aufgelistet sind.

[0033] Der Kern weist einschließlich aller Schichten eine Dicke in einem Bereich von etwa 10 bis 350 nm, vorzugsweise etwa 100 bis 240 nm und am bevorzugtesten etwa 150 bis 200 nm auf. Die Schale weist eine Dicke in einem Bereich von etwa 2 bis 400 nm, bevorzugt etwa 10 bis 200 nm und am bevorzugtesten etwa 20 bis 100 nm auf. Die Polymerteilchen (Kern plus Schale) weisen eine Gesamtdicke in einem Bereich von etwa 50 bis 500 nm, bevorzugt etwa 100 bis 400 nm und am bevorzugtesten etwa 150 bis 300 nm auf.

[0034] Der Kern weist etwa 5 bis 95 Gew.-% des Gesamtpolymerteilchens auf, wobei die Schale den Rest (95 bis 5 Gew.-%) aufweist.

[0035] Es kann eine abrupte Zusammensetzungsänderung von dem Polymer in dem Kern zu dem Polymer in der Schale geben. Alternativ kann es einen Zusammensetzungsgradienten bei einem Wechseln von dem Polymer in dem Kern zu dem Polymer in der Schale geben. Diese Region wird die Zwischenphase zwischen dem Kern und der Schale genannt; ein Gradient (kontinuierliche Veränderung von den Kernphasenmaterialien zu den Schalenkomponenten) kann durch ein Einstellen der Zufuhr einer Monomermischung während der Polymerisation erreicht werden.

[0036] Die Struktur des Polymerteilchens **10** ist in [Fig. 1](#) gezeigt. Das Polymerteilchen **10** weist den Kern **12** auf, der durch die Schale **14** umgeben ist. Ein Vernetzen bei der Schale **14** für eine Scherstabilität ist bei 16 angegeben. Die Oberfläche des Polymerteilchens **10** ist mit einer Mehrzahl anionischer Gruppen **18** versehen, die hier als Carboxylat COO^-M^+ gezeigt sind, um das Zeta-Potential einzustellen und zu einer Scherstabilität beizutragen. Nützliche Anionen umfassen auch Sulfat, Sulfonat und Phosphat.

[0037] Wenn Wasser entfernt wird, wie beispielsweise durch Verdampfung, findet ein unumkehrbarer Prozess statt, um die Teilchen zu koaleszieren, die schließlich einen klaren Film bilden. Dieser Film schützt das Farbmittel durch ein Einkapseln desselben während des Koaleszenzprozesses. Während dieses Prozesses ist das Kernpolymer oder der Keim freiliegend, sobald die äußere Schicht, die das Netz, d. h. die Schale, umfasst, zusammengefallen ist. Dies verbessert die Beständigkeit der Drucke erheblich.

[0038] Neutralisierungsmittel für Säuregruppen umfassen Ammoniak, Alkalimetall-Hydroxide, -Carbonate und -Bicarbonate, wie beispielsweise Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumbicarbonat etc. Andere Neutralisierungsmittel wie organische Amine, wie beispielsweise Ethanolamin, Dimethylaminoethanol und Triethylamin, können ebenfalls verwendet werden. Diese Neutralisierungsmittel werden verwendet, um den pH einzustellen und um eine Ionisierung anionischer Gruppen zu verbessern, sowie um die kationischen Gruppen zu bestimmen.

[0039] Das Molekulargewicht (Gewichtsdurchschnitt) der Polymere (Kern und Schale) liegt zwischen 10000 und 10000000, vorzugsweise zwischen 20000 und 1000000 und am bevorzugtesten zwischen 30000 und 200000.

[0040] Die Schale unterstützt die Stabilität des Kerns; im Übrigen ist der Kern nicht scherstabil. Das hydrophobe Monomer des Schalenpolymers kann das gleiche wie das hydrophobe Monomer (die hydrophoben Monomere) des Kerns sein oder nicht. Die Komponenten von Kern und Schale werden vorbereitet, wobei dieselben von dem Reaktor getrennt sind oder nicht. Die Hinzufügungsraten einer Monomeremulsion oder des Initiators während der Emulsionspolymerisation sind eingestellt, um die erwünschte Teilchengröße des Latexpolymer zu erhalten und um erwünschte Eigenschaften der Tinte aufzuweisen.

[0041] Hydrophile Monomere, wie dieselben hierin verwendet werden, beziehen sich auf Monomere, die in Wasser entweder durch sich selbst löslich sind oder Polymere erzeugen, die nach einer Neutralisierung mit gewissen Basen eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen.

[0042] Die hierin offenbarten Polymere werden durch Emulsions- oder Grenzflächenpolymerisation vorbereitet. Unter diesen Polymerisationsarten kann der Prozess von 30° bis 100°C ausgeführt werden, beispielsweise unter Verwendung eines chargenweisen, halbchargenweisen und kontinuierlichen oder halbkontinuierlichen

Emulsionsprozess für die Emulsionspolymerisation. Die Polymerisation kann unter Verwendung von radikalischen Initiatoren oder Redox-Initiatoren eingeleitet werden. Beispiele geeigneter Initiatoren umfassen, aber sind nicht begrenzt auf Kaliumpersulfat, Natriumpersulfat, Ammoniumpersulfat, Wasserstoffperoxid, 2,2'-Azobis(2-Methylpropinamidein)Dihydrochlorid, 4,4'-Azobis(4-Cyanovaleriansäure) und Salze derselben und 1,1'-Azobis(N,N'-Dimethylformamid). Die Konzentration der (festen) Initiatoren reicht von 0,05 bis 10 Gew.-% in dem Monomer und die Hinzufügungsrate von Initiatoren kann entweder in großen Mengen oder mit einer Rate von 0,01 bis 25 ml pro Minute erfolgen, abhängig von der Konzentration der Initiatoren, die in Wasser gelöst sind, wobei die typische Konzentration des Initiators in Wasser in dem Bereich von 0,1 bis 50 Gew.-% liegt. Die Hinzufügung kann entweder schrittweise oder graduell erfolgen. Der Polymerisationsprozess kann mit oder ohne Kettenübertragungsmittel ausgeführt werden, die auf dem Gebiet bekannt sind.

[0043] Tinten zum Tintenstrahldrucken werden durch ein Kombinieren der Polymere der Erfindung mit einem Farbmittel (Farbstoffe oder Pigmente) entweder in selbstdispersierter Form oder dispersiert unter Verwendung der hierin offenbarten Polymermaterialien und mit Co-Lösungsmitteln, die auf dem Gebiet der Tintenstrahlformulierung gut bekannt sind, vorbereitet. Beispiele derartiger Co-Lösungsmittel und Farbmittel, sowie der Konzentrationen derselben sind z. B. in dem US-Patent 6,036,759 mit dem Titel „Black to Color Bleed Control in Ink-Jet Printing Inks“, erteilt am 14. März 2000 an P. Wikramanayake u. a. und an die gleiche Anmelderin wie die vorliegende Anmeldung übertragen, offenbart. Die Inhalte dieses Patents sind hierin durch Bezugnahme aufgenommen.

[0044] Der Konzentrationsbereich der Polymerteilchen in den Tinten liegt in dem Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 5 Gew.-% und am bevorzugtesten von 2 bis 4 Gew.-%.

[0045] Diese Tinten können bei thermischen, piezoelektrischen oder kontinuierlichen Tintenstrahlintendruckerkassetten verwendet werden. Der pH der Tinten reicht von 2 bis 11, vorzugsweise von 5 bis 9 und am bevorzugtesten von 7 bis 9.

BEISPIELE

Vorbereitung des stabilen und beständigen Polymers

Referenzbeispiel 1

[0046] Methylmethacrylat (17,07 g) und Hexylacrylat (17,07 g) wurden zusammen mit Isooctylthioglykolat (0,17 g) in Wasser (11,4 ml) gemischt. Dies wurde mit 30% Rhodafac RS 710 in Wasser (1,63 g) emulgiert. Diese Emulsion wurde zu Wasser (125 ml) bei 90°C, das Kaliumpersulfat (0,2 g) enthielt, in einem Reaktor hinzugefügt. Dasselbe wurde in dem Reaktor 30 min lang bei 90°C gehalten. Auf dieser Stufe wurde herausgefunden, dass das Teilchen dieses Keims oder Kerns 180 nm betrug. Dann wurde mehr Kaliumpersulfat (0,1 g) hinzugefügt. Unmittelbar wurde eine andere Emulsion mit Methylmethacrylat (3,33 g), Hexylacrylat (3,33 g), Ethylenglykoldimethacrylat (0,17 g), Methacryloyloxyethylsuccinat (1,7 g) und Isooctylthioglykolat (0,05 g) in Wasser (2,85 g), das 30% Rhodafac RS 710 in Wasser (0,5 g) enthielt, vorbereitet und wurde zu dem Reaktor hinzugefügt. Dasselbe wurde eine weitere 1 Std. lang bei 90°C gehalten und auf Umgebungstemperatur ge kühl. Dann wurde dasselbe durch ein Hinzufügen ausreichender Mengen an Kaliumhydroxid auf pH 8,5 gebracht. Es wurde herausgefunden, dass die Teilchengröße 210 nm betrug.

[0047] Das obige Polymer wurde durch ein Verdünnen auf 4% und Röhren in einem Hochgeschwindigkeitsmischer 5 min lang bei 60°C auf Scherstabilität geprüft. Danach wurde das Teilchen vermessen und es wurde keine Veränderung gefunden. Dieses Polymer wurde durch eine Standardprozedur mit Cabot-Pigmenten (Cabojet 300) formuliert, um Tinten zu erhalten. Typischerweise wird ein Farbmittel, das in Wasser dispersiert ist, mit Feuchthaltemitteln, oberflächenaktiven Mitteln und organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise 2-Pyrrolidon und Alkylendiolen und dergleichen mit einer geringen Menge an Biozid zusammen mit dem Polymer gemischt, das bei der vorliegenden Erfindung vorbereitet wird. Die Endkonzentration des Pigments betrug 3%, die des Polymers 3%, die des Lösungsmittel-Trägermittels 20%, die des oberflächenaktiven Mittels 1% und die des Biozids 0,3%. Um einen Drucktest durchzuführen, wurde die Tinte in die Schwarz-Tintenkassette eines Prototypprodukts eines HP-Deskjet-Druckers gefüllt. Die sich ergebenden Drucke wiesen eine Wasserechtheit von 0 mOD und eine Schmierechtheit mit gelben Textmarkerstiften bei drei Durchläufen von 0 mOD auf. Dies gibt an, dass das Farbmittel nicht auf andere unbedruckte Bereiche übertragen wird, ähnlich einem Laserdruckerverhalten. Dies ist das erste Beispiel eines Erreichens von Beständigkeit bei Tintenstrahlintinten, die Laserdrucken ähnlich ist. Andere farbige Pigmentteilchen, die in Wasser selbstsuspendiert sind, können ebenfalls verwendet werden, um Cabojet 300 zu ersetzen.

[0048] Die gleiche Prozedur wurde übernommen, um eine Vielfalt von Polymeren herzustellen, die in der folgenden Tabelle gezeigt sind. Die Konzentration der Monomere ist in Gewichtsprozent aufgelistet.

Tabelle I. Beispiele von Polymeren.

Beispiel-polymer	Zufuhr	MMA	HA	HMA	MES	EGDMA	stabilität	Haltbar-keit
1							Gut	Hervorra-gend
	Kern	40	40					
	Schale	7,8	7,8		4	0,4		
2							Hervor-ragend	Hervorra-gend
	Kern	17,5	17,5					
	Schale	29,2	29,2		6	0,6		
3							Hervor-ragend	Hervorra-gend
	Kern	40	40					
	Schale	6,7	6,7		6	0,6		
4							Schlecht	Hervorra-gend
	Kern	45	45					
	Schale	3,35	3,35		3	0,3		
5							Gut	Gut
	Kern	37,5	22,5					
	Schale			33,4	6	0,6		
6							Hervor-ragend	Gut
	Kern	25	15					
	Schale			50,1	9	0,9		
7							Hervor-ragend	Gut
	Kern	43,5	23,25		7,5	0,75		
	Schale			22,5	2,5	0,25		
8		50	50				Sehr schlecht	Hervorra-gend

Beispiele 1–6 sind Referenzbeispiele.

Beispiel 7 ist gemäß der Erfindung.

Anmerkungen:

- MMA – Methylmethacrylat
- HA – Hexylacrylat
- HMA – Hexylmethacrylat
- MES – Mono-Methacryloyloxyethylsuccinat
- EGDMA – Ethylenglycoldimethacrylat.

[0049] Wie es in der obigen Tabelle I gezeigt ist, ist zumindest 6% MES mit 0,6% EGDMA nötig, um die Scherstabilität beizubehalten. Falls die Konzentration der Inhaltsstoffe unter diesen Pegel fällt, dann ist die Scherstabilität schlecht und folglich nicht gut für eine Lagerung (siehe Beispiel 4). Ein gewöhnliches Polymer (Beispiel 8) ist hier zum Vergleich ebenfalls gezeigt. Die Scherstabilität ist sehr schlecht ohne funktionale Säure-

gruppen und Vernetzungseinheiten. Bei den Beispielen 5 bis 7 kann die Eingliederung einer geringen Menge an Säuregruppen bei der Keim- oder Kernstufe für eine Produktion im großen Maßstab vorteilhaft sein, und dieselben weisen eine hervorragende Scherstabilität bei vernünftigen Druckeigenschaften auf. Bei diesen Beispielen ist die Bildung von Kern-Schale mit Scherstabilität erreicht, obwohl das Schalenmonomer zu HMA geändert ist.

[0050] Es wird erwartet, dass die vorliegenden Polymerteilchen, die auf einer Keimpolymerisation des Kerns basieren und ein Vernetzen bei der Schale umfassen, Verwendung bei Tintenstrahlinten finden.

Patentansprüche

1. Polymerteilchen (**10**) mit (a) einem Kern (**12**) mit einer Glasübergangstemperatur zwischen –50 und +110°C, wobei der Kern (**12**) zumindest eine Schicht aufweist, wobei die zumindest eine Schicht zumindest ein polymerisiertes hydrophobes Monomer und wahlweise einen ersten Vernetzer aufweist, und wobei der Kern (**12**) ferner zumindest ein hydrophiles Monomer in einer Menge von weniger als 20 Gew.-% aufweist, und (b) einer Schale (**14**), die den Kern (**12**) umgibt, wobei die Schale (**14**) eine copolymerisierte Mischung zumindest eines hydrophoben Monomers und zumindest eines hydrophilen Monomers und einen zweiten Vernetzer zum Erhöhen einer Wärmescherstabilität aufweist.
2. Polymerteilchen gemäß Anspruch 1, bei denen das hydrophile Monomer in dem Kern in einer Menge von weniger als 8 Gew.-% vorhanden ist.
3. Polymerteilchen gemäß Anspruch 1 oder 2, bei denen das hydrophile Monomer in dem Kern in einer Menge von etwa 0,1 bis 5 Gew.-% vorhanden ist.
4. Polymerteilchen (**10**) gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, bei denen der Kern (**12**) zwischen 1 und 4 Schichten aufweist, wobei jede Schicht zumindest das eine polymerisierte hydrophobe Monomer und wahlweise den Vernetzer aufweist, wobei das zumindest eine polymerisierte hydrophobe Monomer und der Vernetzer, falls vorhanden, in jeder Schicht gleich oder unterschiedlich sind.
5. Polymerteilchen (**10**) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei denen das zumindest eine polymerisierte hydrophobe Monomer aus der Gruppe ausgewählt ist, die (1) Acrylat- und Methacrylat-Ester von Alkoholen und substituierten Alkoholen mit einer Kohlenstofflänge von 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, (2) Styren und dessen Derivate und (3) Butadien und dessen Derivate umfasst.
6. Polymerteilchen (**10**) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei denen die zumindest eine Schicht zumindest zwei polymerisierte hydrophobe Monomere aufweist.
7. Polymerteilchen (**10**) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei denen das zumindest eine polymerisierte hydrophobe Monomer in dem Kern (**12**) gleich dem oder unterschiedlich zu dem zumindest einen hydrophoben Monomer in der Schale (**14**) ist.
8. Polymerteilchen (**10**) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei denen das zumindest eine hydrophile Monomer ein säurehaltiges Monomer ist, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die Acrylsäure, Methacrylsäure, Mono-Methacryloyloxyethyl-Succinat, Mono-Acryloyloxyethyl-Succinat, Mono-Methacryloyloxyethyl-Phthalat, Mono-Methacryloyloxyethyl-Maleat, Methacryloyloxyethylphosphat und Acrylamido-Buttersäure, 3-Vinyl-Benzoesäure, 4-Vinyl-Benzoesäure und 4-Vinylphenyl-Essigsäure, Vinyl-Phosphat, Styren-Sulfonat, Vinyl-Essigsäure, Acryloyloxypropionsäure, Hydroxyethyl-Methacrylat, Hydroxyethyl-Acrylat, 2-Vinylpyrrolidon, 2-Sulfatoethyl-Methacrylat, 1-Vinylimidazol, Itaconsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylamid, Acrylamido-Propan-Sulfonsäure-Derivate und Poly(Ethylenglycol)Methacrylate mit einem geringen Molekulargewicht von weniger als 2.000 und Mischungen derselben umfasst.
9. Polymerteilchen (**10**) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei denen der zweite Vernetzer eine Konzentration zwischen etwa 0,1 und 10 Gew.-% basierend auf dem Gehalt des copolymerisierten hydrophilen Monomers aufweist.
10. Polymerteilchen (**10**) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei denen der Kern (**12**) eine Dicke zwischen etwa 10 und 350 nm aufweist, die Schale (**14**) eine Dicke zwischen etwa 2 und 400 nm aufweist und die Polymerteilchen (**10**) jeweils eine Gesamtdicke zwischen etwa 50 und 500 nm aufweisen.

11. Polymerteilchen (**10**) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei denen der Kern (**12**) zwischen etwa 5 und 95 Gew.-% jedes Gesamtpolymerteilchens aufweist und die Schale (**14**) den Rest aufweist.
12. Polymerteilchen (**10**) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei denen jede Polymerisation zumindest einen Initiator umfasst, der in einer Menge zwischen etwa 0,01 und 10 Gew.-% des zumindest einen Monomers vorhanden ist.
13. Eine Tintenstrahlintinte, die ein Trägermittel und zumindest ein Farbmittel aufweist, wobei das Trägermittel zumindest ein Co-Lösungsmittel und Wasser aufweist, das Farbmittel Farbstoff oder ein Pigment ist, die Tinte ferner Polymerteilchen (**10**) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche aufweist, und die Polymerteilchen (**10**) eine Konzentration in der Tinte zwischen 0,1 und 10 Gew.-% basierend auf der Tintenstrahlintinte aufweisen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

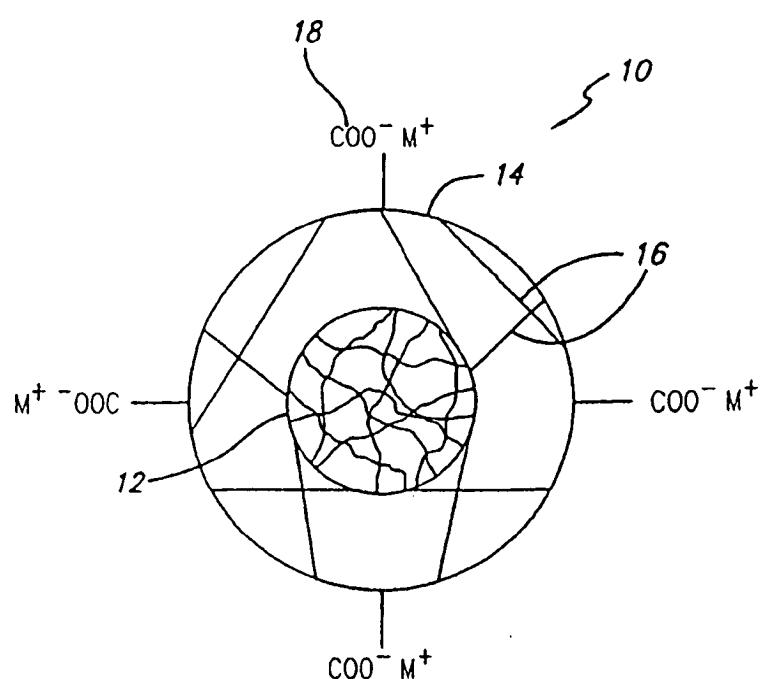


FIG. 1