

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-206797

(P2005-206797A)

(43) 公開日 平成17年8月4日(2005.8.4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 73/04</b>	C08G 73/04	2C056
<b>B01F 17/16</b>	B01F 17/16	4D077
<b>B01F 17/42</b>	B01F 17/42	4H057
<b>B01F 17/52</b>	B01F 17/52	4J039
<b>B41J 2/01</b>	C09D 11/00	4J043

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L 外国語出願 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-344932 (P2004-344932)	(71) 出願人 504419760
(22) 出願日 平成16年11月29日 (2004.11.29)	ランクセス ドイツェラント ゲゼルシャ フト ミット ベシュレンクテル ハフツ ング
(31) 優先権主張番号 10356341.5	ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン (
(32) 優先日 平成15年11月28日 (2003.11.28)	番地なし)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	(74) 代理人 100061815
(特許庁注：以下のものは登録商標)	弁理士 矢野 敏雄
1. バブルジェット	(74) 代理人 100094798
	弁理士 山崎 利臣
	(74) 代理人 100099483
	弁理士 久野 琢也
	(74) 代理人 100114890
	弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ ンハルト
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アニオン性基を有するアルコキシ化ポリアルキレンイミン、前記ポリアルキレンイミンを含む顔料、その製造方法及びその使用

## (57) 【要約】

【課題】 相応する顔料調合物が、高い溶剤安定性及び特に、良好な印刷開始性能と結びついた低いアグロメレーション傾向を有する、顔料分散剤。

【解決手段】 アルコキシ単位及びアニオン性基、特に  $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-PO_3^{2-}$  及び  $-P(OR)O_2^-$  [ここでRは水素又は置換されていてよいアルキル、シクロアルキル又はアリールを表す] からなる群からのアニオン性基を有する、ポリアルキレンポリイミン。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

アルコキシ単位及びアニオン性基、特に  $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-PO_3^{2-}$  及び  $-P(OR)O_2^-$  [ここで R は水素又は置換もしくは非置換のアルキル、シクロアルキル又はアリアルを表す] からなる群からのアニオン性基を有する、ポリアルキレンポリイミン。

**【請求項 2】**

アルコキシ化ポリアルキレンポリイミンを、アニオン性基を導入するための薬剤と、特にジカルボン酸又はポリカルボン酸又はその誘導體、スルホン化剤、硫酸化剤又はリン酸化剤と反応させることを特徴とする、請求項 1 記載のポリアルキレンポリイミンの製造方法。

10

**【請求項 3】**

A) 少なくとも 1 つの顔料、  
B) 請求項 1 記載の少なくとも 1 つのアルコキシ化ポリアルキレンイミン  
を含む、顔料調合物。

**【請求項 4】**

成分 A) 及び B) を水 C 1) 及び場合により C 2) の存在で均質化させ、場合により粗大粒子を好ましくはメンブラン又はガラスフィルターを用いて取り除き、場合により顔料調合物を乾燥させることを特徴とする、請求項 3 記載の顔料調合物の製造方法。

**【請求項 5】**

インクジェット法を用いてシート状又は三次元に構成された基材、特に紙に印刷するための、請求項 3 記載の顔料調合物の使用。

20

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、新規ポリアルキレンイミン、その製造方法、顔料用の分散剤としてのその使用並びにこれらのポリアルキレンイミンを含む顔料調合物及びインクジェット印刷におけるその使用に関する。

**【背景技術】****【0002】**

インクジェット印刷用の水性印刷インキは、水溶性有機染料ベースだけではなく、有機有色顔料ベースでも十分公知である。顔料は一般的に染料よりも著しくより高い光安定性及びオゾン安定性を有する印刷物を提供する。この用途のための最も重要な顔料はカーボンブラックであり、カーボンブラックインクジェット印刷物は黒色染料よりも、より文書堅牢性であり、すなわちより光安定であり、かつ水分又は水に暴露された場合に流れる傾向がより少ない。

30

**【0003】**

印刷媒体への顔料ベースインキを最適化するため及び印刷ヘッドの外皮形成を抑制するための通常の方法は、水と混和可能な有機溶剤を添加することである。

**【0004】**

水と混和可能な有機溶剤の添加の望ましくない副作用は顔料粒子上への一部の溶剤の競争吸着であり、このことはこれらの顔料分散液の安定性をかなり低下させる。溶剤含有の顔料分散液の安定性はフロキュレーション温度を測定することにより決定されることができる。

40

**【0005】**

官能化された顔料、例えば US-A-5 554 739 及び US-A-5 922 118 の顔料は競争吸着を回避するが、しかし増大した移染傾向及びそれと結びついたより低い水堅牢性の欠点を有する。

**【特許文献 1】** US-A-5 554 739

**【特許文献 2】** US-A-5 922 118

50

【特許文献3】DE-A 10 026 466

【特許文献4】WO-A-99/67352

【特許文献5】EP-A 816406

【特許文献6】WO-A-99/01516

【非特許文献1】Chem. Color, 19巻 (8), 23~29頁, 1987及び21巻 (6), 27~32頁

【非特許文献2】Farbmessung BAYER Farben Revue, Sonderheft 3/2D (1986)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明はその対象のために、相応する顔料調合物が、高い溶剤安定性及び特に、良好な印刷開始性能と結びついた低いアグロメレーション傾向を有する、顔料分散剤を提供しなければならない。

【課題を解決するための手段】

【0007】

意外なことに課された課題は、アルコキシ単位及びアニオン性基、特に  $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-OSO_3^-$ 、 $-PO_3^{2-}$  及び  $-P(OR)O_2^-$  [ここでRは水素又は置換されていてよいアルキル、シクロアルキル又はアリアルを表す] からなる群からのアニオン性基を有するポリアルキレンポリイミンにより達成される。

【0008】

挙げるべき好ましいカチオンはアルカリ金属、特にナトリウム、リチウム及びカリウム、アルカリ土類金属、例えばカルシウム及びマグネシウム並びにアンモニウム、例えば  $NH_4^+$ 、 $N^+HR^1R^2R^3$  [ここで  $R^1 \sim R^3$  は独立して置換されていてよいアルキル、特に置換されていてよい  $C_1 \sim C_4$ -アルキル、特に  $C_1 \sim C_4$ -アルカノール、例えば  $CH_2CH_3OH$  を表す] である。

【0009】

プロトン化されたエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノエタノールアミン、アミノプロピルメタノール又はメチルジエタノールアミンを含む式  $N^+HR^1R^2R^3$  のカチオンが特に好ましい。

【0010】

特に良好な分散剤は、分散剤中にアミド基、ウレタン基及び/又は尿素基が付加的に存在している限り得られる。

【0011】

本発明のポリアルキレンポリイミンは好ましくは、 $500 \sim 30000$  g/mol、特に  $800 \sim 22000$ 、好ましくは  $1000 \sim 13000$  g/molの平均分子量を有する。

【0012】

本発明のポリアルキレンポリイミンは同様に好ましくは、エチレンオキシド単位及びプロピレンオキシド単位及び/又はブチレンオキシド単位を特にブロック単位として有する。

【0013】

本発明のポリアルキレンイミンは、アルコキシル化ポリアルキレンイミンと一官能性イソシアナート、例えば脂肪族又は芳香族のイソシアナートとの反応の過程で形成される種類の尿素基及び/又はウレタン基を付加的に含んでいてよい。

【0014】

本発明のポリアルキレンポリイミンはより好ましくは、アルコキシル化ポリアルキレンポリイミンとジカルボン酸又はポリカルボン酸、特に脂肪族、環式脂肪族又は芳香族のジカルボン酸又はポリカルボン酸又はその誘導体との、例えばエステル、無水物又は塩化アシル、スルホン化剤又は硫酸化剤、例えばスルファミン酸又はクロロスルホン酸又はリン酸化剤、例えば  $POCl_3$  中での反応により形成されるアニオン性基を有する。

【0015】

10

20

30

40

50

好ましい一実施態様において本発明のポリアルキレンポリイミンはアルコキシ基のない出発ポリエチレンイミンがアルコキシル化され、好ましくはまず最初にプロポキシル化又はブトキシル化され、引き続いてエトキシル化され（例えばDE-A 10 026 466に記載されているように）、場合により一官能性イソシアナートと反応され、ジカルボン酸又はポリカルボン酸又はその誘導体、スルホン化剤又はリン酸化剤と反応されることにより得られることができる。

【0016】

NH官能基1mol当たりプロピレンオキシド単位又はブチレンオキシド単位1～10mol、特に1～6mol、とりわけ2～5molを含む本発明のポリエチレンイミンが特に好ましい。

10

【0017】

ポリエチレンイミンのエチレンオキシド含量はNH官能基1mol当たりエチレンオキシド単位好ましくは10～40molの範囲内、より好ましくは15～35molの範囲内及び最も好ましくは20～30molの範囲内である。

【0018】

本発明による特に有用なポリエチレンイミンはNH官能基1mol当たりアルキレンオキシド単位少なくとも12、特に20～45、とりわけ25～40molを有する。

【0019】

アルコキシル化前の上記ポリエチレンイミンの平均分子量は通例、400～35000g/mol、好ましくは800～20000g/mol、より好ましくは800～12000g/mol及び最も好ましくは約2500～3500g/molの範囲内である。

20

【0020】

分枝鎖状である、すなわち分枝鎖状の、すなわち第三アミノ基を有する出発ポリアルキレンポリイミンベースで好ましくは製造されている本発明のポリアルキレンポリイミンが好ましい。

【0021】

本発明の特に好ましいポリアルキレンポリイミンはポリエチレンポリイミンである。

【0022】

本発明のアルコキシル化ポリアルキレンポリイミン、特にポリエチレンポリイミンが、 $-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 又は $-OSO_3^-$ 基を有することが特に好ましい。

30

【0023】

アルコキシル化直後に得られるポリエチレンイミンは例えばW0-A-99/67352から公知であり、かつそこに記載されているように製造されることができる。

【0024】

これらのアルコキシル化ポリエチレンイミンはジカルボン酸、ジカルボン酸酸無水物、ジカルボン酸塩化物又はジカルボン酸エステル、例えば無水コハク酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、スルファミン酸、クロロスルホン酸、オキシ塩化リンと好ましくは反応される。

【0025】

別の好ましい一実施態様において本発明のポリアルキレンポリイミンは酸アミド単位、特に式 $R-NR'-CO-$ 、 $R-NR'-SO_2-$ 及び/又は $R-NR'-PO_3-$ の酸アミド単位を有し、ここでR及びR'は水素又はアルキル基、シクロアルキル基又はアール基を表す。

40

【0026】

本発明のアルコキシル化ポリアルキレンポリイミンは好ましくは第三-NR'-基、特に $-NR'-CO-$ 又は $-NR'-SO_2-$ 基を有する。

【0027】

本発明はさらに本発明のポリアルキレンポリイミンの製造方法を提供し、前記方法は、アルコキシル化ポリアルキレンポリイミンの場合により一官能性イソシアナート、特に脂肪族及び/又は芳香族のイソシアナート、例えばフェニルイソシアネート又はステアリル

50

イソシアネートと、引き続きアニオン性基を導入するための試薬と、特にジカルボン酸及び/又はポリカルボン酸又はその誘導体、スルホン化剤、硫酸化剤又はリン酸化剤と、好ましくはジカルボン酸、ジカルボン酸無水物、ジカルボン酸塩化物又はジカルボン酸エステル、例えば無水コハク酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、スルファミン酸、クロロスルホン酸又はオキシ塩化リンと反応させることにより特徴付けられる。

【0028】

好ましいアルコキシル化ポリアルキレンポリイミンはDE-A-100 26 466に挙げられたものを含む。

【0029】

強酸性基のアニオン性基は、例えばアルコキシル化ポリアルキレンポリイミンとクロロスルホン酸、スルファミン酸、リン酸エステル又はハロゲン化ホスホリルとの反応により導入される。

10

【0030】

弱酸性基のアニオン性基は、例えばアルコキシル化ポリアルキレンポリイミンとジカルボン酸又はポリカルボン酸もしくはその誘導体、例えばエステル、無水物又は塩化アシルとの反応により導入される。

【0031】

一官能性イソシアネートが使用される場合に、アルコキシル化ポリアルキレンポリイミン及び相応するイソシアネートは好ましくは1:0.05~1:0.9、特に1:0.1~1:0.5のモル比で使用される。

20

【0032】

イソシアネートとの反応は好ましくは20~140の温度で、好ましくは50~90で行われる。1~120分間、好ましくは10~60分間の反応時間が好ましい。

【0033】

イソシアネートとの反応は好ましくは溶剤なしで行われる。

【0034】

アルコキシル化ポリアルキレンポリイミン及びアニオン性基を有する相応する薬剤は好ましくは1:0.1~1:1、特に1:0.25~1:1のモル比で使用される。

【0035】

反応温度は好ましくは90~140の範囲内、特に95~120の範囲内である。

30

【0036】

分散性、例えばろ過性及び印刷適性は、アニオン性基を提供する薬剤、特にジカルボン酸及びポリカルボン酸もしくはその誘導体との反応が110以上の温度で、特に110~140で行われる場合に特に良好である。

【0037】

得られる反応混合物は室温で流動性の溶液が生じるように完全脱イオン水で好ましくは希釈される。このために添加される水の量は反応混合物の体積に対して特に10~40%である。この溶液は適している塩基で $> 7.5$ のpHに中和される。無機塩基、例えばKOH、NaOH、アンモニア及び有機塩基、例えばエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノエタノール、アミノプロピルメタノール、メチルジエタノールアミンで中和することが好ましい。酸アミド及び塩化アシルとアルコキシル化ポリアルキレンイミンとの反応により形成される塩含有の反応混合物が、膜分離法を用いて実質的に、好ましくは1%未満の塩含量に脱塩することが好ましい。脱塩のためのプロセスパラメーターは例えばEP-A 816406に記載されている。

40

【0038】

エステル基及びアミド基は中和されていないアルコキシル化ポリアルキレンポリイミンの赤外スペクトルにおいて検出されることができる。

【0039】

本発明はさらに本発明による方法により得られることができる、アニオン-官能化されたアルコキシル化ポリアルキレンポリイミンを提供する。

50

## 【 0 0 4 0 】

本発明はさらに、

- A) 少なくとも1つの顔料及び  
 B) 少なくとも1つの本発明によるポリエチレンポリイミン  
 を含む顔料調合物を提供する。

## 【 0 0 4 1 】

顔料調合物は固体、特に粉末状又はグラニュール状の固体であってよいが、しかし水性顔料調合物、特に

- A) 少なくとも1つの顔料、  
 B) 少なくとも1つの本発明によるポリアルキレンポリイミン及び  
 C) 水性媒体  
 を含むものが好ましい。

10

## 【 0 0 4 2 】

有用な顔料 A) は無機並びに有機の粒状顔料、特に95%を上回り、好ましくは99%を上回る顔料粒子 A) が1µm以下、好ましくは0.5µm以下、特に0.2µmに等しい粒度を有する粒状顔料を含む。

## 【 0 0 4 3 】

本明細書で使用されるような“有機顔料”は媒体中に事実上不溶性の染料、特にバット染料も含まれる。もちろん本発明による顔料調合物が多様な有機顔料又は多様な無機顔料又は有機及び無機の顔料の混合物も含んでいてよい。

20

## 【 0 0 4 4 】

適している顔料 ( A ) の例は次のものを含む：

有機顔料：

- アゾ顔料
- モノアゾ顔料：
  - C . I . ピグメントブラウン 2 5 ；
  - C . I . ピグメントオレンジ 5 、 1 3 、 3 6 及び 6 7 ；
  - C . I . ピグメントレッド 1 、 2 、 3 、 5 、 8 、 9 、 1 2 、 1 7 、 2 2 、 2 3 、 3 1 、 4 8 : 1 、 4 8 : 2 、 4 8 : 3 、 4 8 : 4 、 4 9 、 4 9 : 1 、 5 2 : 1 、 5 2 : 2 、 5 3 、 5 3 : 1 、 5 3 : 3 、 5 7 : 1 . 6 3 、 1 1 2 、 1 4 6 、 1 7 0 、 1 8 4 、 2 1 0 、 2 4 5 及び 2 5 1 ；
  - C . I . ピグメントイエロー 1 、 3 、 7 3 、 7 4 、 6 5 、 9 7 、 1 5 1 及び 1 8 3 ；
- ジスアゾ顔料：
  - C . I . ピグメントオレンジ 1 6 、 3 4 及び 4 4 ；
  - C . I . ピグメントレッド 1 4 4 、 1 6 6 、 2 1 4 及び 2 4 2 ；
  - C . I . ピグメントイエロー 1 2 、 1 3 、 1 4 、 1 6 、 1 7 、 8 1 、 8 3 、 1 0 6 、 1 1 3 、 1 2 6 、 1 2 7 、 1 5 5 、 1 7 4 、 1 7 6 及び 1 8 8 、
- アンタントロン (anthanthrone) 顔料：
  - C . I . ピグメントレッド 1 6 8 ( C . I . バットオレンジ 3 ) ；
- アントラキノン顔料：
  - C . I . ピグメントイエロー 1 4 7 及び 1 7 7 ；
  - C . I . ピグメントバイオレット 3 1 ；
- アントラピリミジン顔料：
  - C . I . ピグメントイエロー 1 0 8 ( C . I . バットイエロー 2 0 ) 、
- キナクリドン顔料：
  - C . I . ピグメントレッド 1 2 2 、 2 0 2 及び 2 0 6 ；
  - C . I . ピグメントバイオレット 1 9 ；
- キノフタロン顔料：
  - C . I . ピグメントイエロー 1 3 8 ；
- ジオキサジン (dioxazine) 顔料：

40

50

- C . I . ピグメントバイオレット 2 3 及び 3 7 、  
 - フラバントロン 顔料 :
- C . I . ピグメントイエロー 2 4 ;  
 ( C . I . バットイエロー 1 ) ;  
 インダントロン 顔料 :
- C . I . ピグメントブルー 6 0 ;  
 ( C . I . バットブルー 4 ) 及び 6 4 ( C . I . バットブルー 6 ) ;  
 - イソインドリン 顔料 :
- C . I . ピグメントオレンジ 6 9 ;  
 C . I . ピグメントレッド 2 6 0 ; 10  
 C . I . ピグメントイエロー 1 3 9 及び 1 8 5 ;  
 - イソインドリノン 顔料 :
- C . I . ピグメントオレンジ 6 1 ;  
 C . I . ピグメントレッド 2 5 7 及び 2 6 0 ;  
 C . I . ピグメントイエロー 1 0 9 、 1 1 0 、 1 7 3 及び 1 8 5 ;  
 - イソビオラントロン (isoviolanthrone) 顔料 :
- C . I . ピグメントバイオレット 3 1 ;  
 ( C . I . バットバイオレット 1 ) ;  
 - 金属錯体 顔料 :
- C . I . ピグメントイエロー 1 1 7 、 1 5 0 及び 1 5 3 ; 20  
 C . I . ピグメントグリーン 8 ;  
 - ペリノン 顔料 :
- C . I . ピグメントオレンジ 4 3 ;  
 ( C . I . バットオレンジ 7 ) ;  
 C . I . ピグメントレッド 1 9 4 ;  
 ( C . I . バット 1 5 ) ;  
 - ペリレン 顔料 :
- C . I . ピグメントブラック 3 1 及び 3 2 ;  
 C . I . ピグメントレッド 1 2 3 、 1 4 9 、 1 7 8 、 1 7 9 、 ( C . I . バットレッド 2  
 3 ) 、 1 9 0 及び 2 4 0 ; 30  
 C . I . ピグメントバイオレット 2 9 ;  
 - フタロシアニン 顔料 :
- C . I . ピグメントブルー 1 5 、 1 5 : 1 、 1 5 : 2 、 1 5 : 3 、 1 5 : 4 、 1 5 : 6 及  
 び 1 6 ;  
 C . I . ピグメントグリーン 7 及び 3 6 ;  
 - ピラントロン 顔料 :
- C . I . ピグメントオレンジ 5 1 ;  
 C . I . ピグメントレッド 2 1 6 ;  
 ( C . I . バットオレンジ 4 ) ;  
 - チオインジゴ 顔料 : 40
- C . I . ピグメントレッド 8 8 及び 1 8 1 ;  
 ( C . I . バットレッド 1 ) ;  
 C . I . ピグメントバイオレット 3 8 ;  
 ( C . I . バットバイオレット 3 ) ;  
 - トリアリールカルボニウム 顔料 :
- C . I . ピグメントブルー 1 、 6 1 及び 6 2 ;  
 C . I . ピグメントグリーン 1 ;  
 C . I . ピグメントレッド 8 1 、 8 1 : 1 及び 1 6 9 ;  
 - C . I . ピグメントブラック 1 ( アニリンブラック ) ;  
 - C . I . ピグメントイエロー 1 0 1 ( アルダジン (aldazine) イエロー ) ; 50

- C . I . ピグメントブラウン 2 2 。

【 0 0 4 5 】

バット染料 (既に前記のものとは別に) :

- C . I . バットイエロー 2、3、4、5、9、10、12、22、26、33、37、46、48、49及び50 ;

- C . I . バットオレンジ 1、2、5、9、11、13、15、19、26、29、30及び31 ;

- C . I . バットレッド 2、10、12、13、14、16、19、21、31、32、37、41、51、52及び61 ;

- C . I . バットバイオレット 2、9、13、14、15、17及び21 ;

10

- C . I . バットブルー 1 ( C . I . ピグメントブルー 6 6 )、3、5、10、12、13、14、16、17、18、19、20、22、25、26、29、30、31、35、41、42、43、64、65、66、72及び74 ;

- C . I . バットグリーン 1、2、3、5、7、8、9、13、14、17、26、29、30、31、32、33、40、42、43、44及び49 ;

- C . I . バットグリーン 1、2、3、5、7、8、9、13、14、17、26、29、30、31、32、33、40、42、43、44及び49 ;

- C . I . バットブラウン 1、3、4、5、6、9、11、17、25、32、33、35、38、39、41、42、44、45、49、50、55、57、68、72、73、80、81、82、83及び84、

20

- C . I . バットブラック 1、2、7、8、9、13、14、16、19、20、22、25、27、28、29、30、31、32、34、36、56、57、58、63、64及び65 ;

ピロロピロール顔料

- C . I . ピグメントレッド 2 5 5、2 5 4、及び 2 6 4

無機顔料 :

- 白色顔料 :

二酸化チタン ( C . I . ピグメントホワイト 6 )、亜鉛華、顔料用酸化亜鉛 ; 硫化亜鉛、リトボン ; 鉛白 ;

- 黒色顔料 :

30

酸化鉄ブラック ( C . I . ピグメントブラック 1 1 )、鉄 - マンガン - ブラック、スピネルブラック ( C . I . ピグメントブラック 2 7 ) ; カーボンブラック

( C . I . ピグメントブラック 7 ) ;

- 有彩色顔料 :

酸化クロム、酸化クロム水和物グリーン ; クロムグリーン ( C . I . ピグメントグリーン 4 8 ) ; コバルトグリーン ( C . I . ピグメントグリーン 5 0 ) ; ウルトラマリーングリーン ;

コバルトブルー ( C . I . ピグメントブルー 2 8 及び 3 6 ) ; 群青 ; 紺青 ( C . I . ピグメントブルー 2 7 ) ;

マンガンブルー ; ウルトラマリーンバイオレット ; コバルト及びマンガンバイオレット ;

40

酸化鉄レッド ( C . I . ピグメントレッド 1 0 1 ) ; カドミウムスルホセレンイド ( C . I . ピグメントレッド 1 0 8 ) ; モリブデートレッド ( C . I . ピグメントレッド 1 0 4 ) ; ウルトラマリーンレッド ;

酸化鉄ブラウン、混合ブラウン、スピネル及びコランダム相 ( C . I . ピグメントブラウン 2 4、2 9 及び 3 1 )、クロムオレンジ ; 酸化鉄イエロー ( C . I . ピグメントイエロー 4 2 ) ; ニッケルチタンイエロー ( C . I . ピグメントイエロー 5 3 ; C . I . ピグメントイエロー 1 5 7 及び 1 6 4 ) ; クロムチタンイエロー ; 硫化カドミウム及び硫化亜鉛カドミウム ( C . I . ピグメントイエロー 3 7 及び 3 5 ) ; クロムイエロー ( C . I . ピグメントイエロー 3 4 )、亜鉛黄、クロム酸アルカリ土類金属 ; ナーブルス (Naples) イエロー ; ビスマスバナデート ( C . I . ピグメントイエロー 1 8 4 ) ;

50

- 干渉顔料：

被覆された金属小板ベースの金属効果顔料；金属酸化物被覆された雲母小板ベースのパール光沢顔料；液晶顔料。

【0046】

好ましい顔料はこれに関してモノアゾ顔料（特にレーキされたBONS顔料、ナフトールAS顔料）、ジスアゾ顔料（特にジアリールイエロー顔料、ビスアセトアセトアニリド顔料、ジスアゾピラゾン顔料）、キナクリドン顔料、キノフタロン顔料、ペリノン顔料、フタロシアニン顔料、トリアリールカルボニウム顔料（アルカリブルー顔料、レーキされたローダミン、錯アニオンを有する染料塩）、イソインドリン顔料及びカーボンブラック（特にガス又はファーンブラック）である。

10

【0047】

特に好ましい顔料の例は個別的に次のものである：C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントレッド122、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントブルー15：3及び15：4、C.I.ピグメントブラック7、C.I.ピグメントオレンジ5、38及び43及びC.I.ピグメントグリーン7、ピグメントイエロー139、ピグメントイエロー150、ピグメントイエロー128、ピグメントグリーン36、ピグメントレッド177、ピグメントレッド254。

【0048】

特に好ましい顔料は、5%水性スラリー中で $pH > 6$ 、特に $< 5.0$ を有する顔料、好ましくはカーボンブラック、例えばDegussa社のSpezialschwarz<sup>(R)</sup>4、Spezialschwarz<sup>(R)</sup>4a、Spezialschwarz<sup>(R)</sup>5、Spezialschwarz<sup>(R)</sup>6、Spezialschwarz<sup>(R)</sup>100、Spezialschwarz<sup>(R)</sup>250、Spezialschwarz<sup>(R)</sup>350及びSpezialschwarz 550<sup>(R)</sup>のタイプ、並びにDegussa社のタイプFW 200、FW 2、FW 2V、FW 285、FW 1、FW 18、S 160、S 170の顔料用カーボンブラック、Degussa社のPrintexタイプ、ピグメントイエロー150、ピグメントイエロー74、ピグメントブルー15：3、ピグメントブルー15：2、ピグメントブルー15：1並びにピグメントレッド122。

20

【0049】

固体顔料調合物は好ましくは双方の成分A)及びB)が90質量%を上回り、特に95質量%を上回る。

【0050】

本発明の顔料調合物は好ましくは、成分A)の顔料の質量に対して成分B)の本発明のポリアルキレンイミン5～300質量%、特に20～100質量%を含む。

30

【0051】

水性調合物のためには、顔料成分A)の割合は水性調合物に対して好ましくは0.5～50質量%の範囲内、より好ましくは1～40質量%の範囲内、最も好ましくは2～30質量%の範囲内である。

【0052】

成分C)の水性媒体は水(C1)単独でか又は水と有機溶剤(C2)とからなる混合物であってよく、この場合にこれらは好ましくは20で5g/lを上回る水溶解度を有する。

40

【0053】

成分C)の有用な有機溶剤(C2)は例えば次のものを含む：

脂肪族C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>-アルコール、線状又は分枝鎖状、ペンタンジオール、脂肪族ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジアセトンアルコール、ポリオール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、200～2000g/molのモル質量を有するポリグリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、チオジグリコール、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド並びにアルキルポリグリコールエーテル、好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>-アルキルポリグリコールエーテル、特にエ

50

ーテル単位 8 個までを有するアルキルポリグリコールエーテル、特に好ましくはブチルトリグリコール及び / 又はブチルジグリコール。

【 0 0 5 4 】

挙げられた溶剤の混合物も考慮に入れられる。

【 0 0 5 5 】

有機溶剤の量は調合物に対して好ましくは 0 ~ 5 0 質量%、特に 0 ~ 3 5 質量%、特に好ましくは 5 ~ 1 5 質量%である。さらに顔料調合物は粘度を調節するための薬剤、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、キサントンを、これらが安定性、印刷性能及び紙上での乾燥性能に負の影響を及ぼさない限り含有してよい。

10

【 0 0 5 6 】

好ましい水性顔料調合物の主成分は好ましくは水 ( C 1 ) である。その含量は通常 5 0 ~ 9 5 質量%の範囲内、好ましくは 6 0 ~ 8 0 質量%の範囲内である。

【 0 0 5 7 】

特に好ましい顔料調合物は、

A ) 少なくとも 1 つの顔料、特にカーボンブラック、

B ) 少なくとも 1 つの本発明によるポリアルキレンポリイミン、

C 1 ) 水及び

C 2 ) アルキルポリグリコールエーテル、好ましくは C<sub>1</sub> ~ C<sub>6</sub> - アルキルポリグリコールエーテル、特にエーテル単位 8 個までを有するアルキルポリグリコールエーテル、特に好ましくはブチルトリグリコール及び / 又はブチルジグリコール及び / 又はブチルグリコールの群からの少なくとも 1 つの有機溶剤

20

を含む。

【 0 0 5 8 】

水性媒体 C ) に対して好ましくは 1 0 質量%を上回る、特に 1 0 ~ 5 0 質量%の有機溶剤は成分 C 2 ) に相当する。

【 0 0 5 9 】

顔料調合物はさらに pH 調節剤、例えば NaOH、KOH、アミノエタノール、アミノメチルプロパノール、トリエタノールアミン、N, N - ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミン又はメチルジエタノールアミンを有してよい。

30

【 0 0 6 0 】

防腐剤として例えばイソチアゾリン、例えば 1, 2 - ベンズイソチアゾール - 3 - ( 2 H ) - オン、クロロ - 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン又は 2 - メチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、ナトリウムペンタクロロフェノキシド、1, 3, 5 - トリエチロールヘキサヒドロ - s - トリアジン又はその混合物が理解されるべきであり、一般的に使用される防腐剤の量は調合物に対して 0 ~ 1 質量%、好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 5 質量%、特に 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 2 質量%である。

【 0 0 6 1 】

本発明はさらに本発明の顔料調合物の製造方法を提供し、前記方法は、成分 A ) 及び B ) を水 ( C 1 ) 及び場合により別の成分、例えば有機溶剤 ( C 2 ) の存在で均質化し、引き続き場合により粗大粒子を、好ましくは 1 ~ 1 0 μ m メンブラン、ガラスフィルター又はペーパークロスを用いて取り除き、場合により顔料調合物を乾燥させることにより特徴付けられる。

40

【 0 0 6 2 】

均質化は、個々の成分を好ましくはディソルバー中で叩解し、引き続き高エネルギービードミル中で、例えば酸化ジルコニウムビーズで粉碎されることにより行われる。

【 0 0 6 3 】

調合物はその後通例、例えば 1 ~ 1 0 μ m メンブランフィルター又はガラス繊維フィルターに通してろ過される。

【 0 0 6 4 】

50

本発明の顔料調合物は卓越した貯蔵安定性を示し、かつサーマルバブルジェットプリンタ（例えばHP、Encadからの）で並びにピエゾプリンター（例えばEpson、Canon又はMutohからの）で抜群の光堅牢性を有する印刷物を提供する。

【0065】

さらにまたこれらはさらに次の利点を有する：印刷ヘッドが閉塞しないこと並びに高い水堅牢性及び移染堅牢性。

【0066】

本発明による水性顔料調合物はインクジェット法によるシート状又は三次元に構成された基材の印刷に極めて有用であり、前記方法は、インクジェットインキを基材上に印刷し、得られた印刷物を所望の場合には引き続いて固定することにより特徴付けられる。

10

【0067】

インクジェット法の場合に通常水性インキで実施され、このインキは小さな液滴として基材上に直接噴霧される。インキが均一な速度でノズルを通してプレスされ、かつジェットが印刷すべきパターンに依存して電場により基材上に向けられることによる連続的な方法の形、及びインキが着色したドットが現れるべきである場所でのみ放出されることによる中断インクジェット法又はドロップ・オン・デマンド法があり、その際に後者の方法の形は、圧電結晶又は加熱された中空ニードルを使用して（バブルジェット法又はサーマルジェット法）インキ系に圧力を加え、こうしてインキ液滴が放出される。そのような技術はテキストChem. Color, 19巻 (8), 23~29頁, 1987及び21巻 (6), 27~32頁に記載されている。

20

【0068】

本発明によるインクジェットインキはバブルジェット法に及び圧電結晶を用いる方法に特に有用である。

【0069】

印刷物が固定されうる場合には、公知方法で及び例えばW0-A-99/01516に記載されているように行われることができ、かつ例えば結合剤が、所望の場合には分散液又は乳濁液の形で、印刷された基材上に塗布され、かつ硬化されるか又はフィルムが印刷された基材上で貼り合わされることができる。

【0070】

これらの結合剤に関するさらなる詳細はW0-A-99/01516に見出されうる。

30

【0071】

本発明による水性ビード調合物は全ての種類の基材材料上に印刷されることができる。基材材料の例は次のものを含む：

- 被覆されたか又は被覆されていないセルロース系材料、例えば紙、板紙、厚紙、木材及び木材原料、
- 被覆されたか又は被覆されていない金属材料、例えばアルミニウム、鉄、銅、銀、金、亜鉛又はこれらの金属の合金からなるホイル、シート又は材料片、
- 被覆されたか又は被覆されていないケイ酸塩材料、例えばガラス、磁器及びセラミック、
- 各種ポリマー材料、例えばポリスチレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、メラミン樹脂、ポリアクリレート、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン及び相応するブロックコポリマー及び非ブロックコポリマー、生分解性ポリマー及び天然ポリマー、例えばゼラチン、
- 繊維材料、例えば、ポリエステル、変性ポリエステル、ポリエステルブレンドファブリック、セルロース系材料、例えば木綿、木綿ブレンドファブリック、ジュート、亜麻、大麻及びラミー、ビスコース、羊毛、絹、ポリアミド、ポリアミドブレンドファブリック、ポリアクリロニトリル、トリアセテート、アセテート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステルマイクロファイバー及びガラス繊維ファブリックからなる、繊維、糸、撚糸、編物、織物、不織布及び既製品及び合成皮革、

40

50

- スムースレザー、ナッパレザー又はスエードレザーの形の革、
- 食品及び化粧品。

**【0072】**

水性記録液（インキ）は、好ましくは、本発明による方法により得られる顔料調合物を水及び/又は有機溶剤の添加により所望の色の濃さに調節されることにより得られる。

フロキュレーション温度の測定

本発明の顔料調合物は卓越したフロキュレーション安定性に傑出している。フロキュレーション温度は好ましくは $> 65$ 、特に $> 80$ である。フロキュレーション温度は、膨張(dilatational)粘度が $20$ での膨張粘度と比較して $10$ 倍に増加している温度である。

10

**【0073】**

フロキュレーション温度は、膨張粘度計、Haaka社の振動レオメータRS 150を用いて測定した。膨張粘度は $20 \sim 95$ の温度範囲内で測定した。測定系は $0.501$  mmの間隔を有するプレート-プレート系であり、すなわち測定すべき分散液は $0.501$  mm離れた2つの円形平行プレートの間位置していた。フォースピックアップセンサは形式PP 60 93037のものであった。

測定の原理の要約：

分散剤分子は顔料粒子上に物理的に吸着されている。顔料上に吸着された分散剤分子と溶液中の分散剤分子との間に平衡が存在する。分散液が最適である場合には、この平衡、ひいては分散液の安定性は大きな温度範囲に亘ってほぼ一定のままである。

20

**【0074】**

しかしながら溶剤分子による顔料上での競争吸着が存在する場合には、より少ない分散剤分子が顔料粒子上に及びより多くの分散剤分子が溶液中に存在することとなる。このことは膨張粘度の上昇を引き起こす。

**【0075】**

膨張粘度の変化を通してのフロキュレーション温度の測定は、溶剤の影響下での分散液の安定性の極めて感受性の指標である。

**【0076】**

図1は異なる溶剤が添加された市販のカーボンブラック分散液のフロキュレーション挙動を説明する。カーボンブラックはDegussa Spezialschwarz 4タイプのものであり、分散剤は、塩不含のナフタレンスルホン酸-ホルムアルデヒド縮合物及びエトキシ化されかつアニオン-官能化されたトリスチリルエトキシレートの混合物である。グリセリン、ジエチレングリコール( DEG )及びプロパンジオールは系に僅かな影響を及ぼすに過ぎない。ペンタンジオール、ポリエチレングリコール200( PEG 200 )及び2-ピロリドンはフロキュレーション温度を $10^\circ$ を上回り低下させる。両親媒性溶剤であるブチルジグリコール及びブチルトリグリコールは $20^\circ$ の低い温度で顔料分散液を不安定化しはじめ、 $50^\circ$ で膨張粘度は既に水性分散液の $50$ 倍である。

30

**【0077】**

図2は、分散剤としてエトキシ化ポリエチレンジイミン(モル質量約 $2400$  g/mol)( DE-A 10 026 466からの分散剤B 2 )及びナフタレンスルホン酸-ホルムアルデヒド縮合物の分散剤混合物を含むカーボンブラック分散液のフロキュレーション挙動を説明する。カーボンブラックは、Degussa Spezialschwarz 4タイプである。

40

**【0078】**

この顔料分散液はブチルジグリコール及びブチルトリグリコールにより不安定化される。

**【0079】**

図3は、例1によるエトキシ化ポリエチレンジイミンの硫酸化、引き続き脱塩により製造された分散剤を含むカーボンブラック分散液のフロキュレーション挙動を説明する。

**【0080】**

カーボンブラックはDegussa Spezialschwarzタイプ4である。 $80$ までこの分散液は

50

使用される全ての溶剤に対して安定である。

【0081】

図4は、無水コハク酸及びDE-A 10026466からのタイプB2のエトキシ化ポリエチレンイミンの反応により得られた分散剤を含むカーボンブラック分散液のフロキュレーション挙動を説明する。カーボンブラックはDegussa Spezialschwarzタイプ4である。この分散液も同様に80まで使用される全ての溶剤に対して安定である。

【実施例】

【0082】

IRスペクトルを1613 Perkin Elmer装置で記録した。試料をKBrを用いて錠剤にプレスした。スペクトルは $1730\text{ cm}^{-1}$ でエステル基のC=O伸縮振動及び約 $1640\text{ cm}^{-1}$ でアミドのC=O伸縮振動を示す。 10

顔料ベースインキの印刷試験のためのベース液：

1,5-ペンタンジオール 15%

ポリグリコール200 10%

2-ピロリドン 5%

完全脱イオン水 70%

例1(硫酸化されたアルコキシ化ポリエチレンイミンの製造)

無水のエトキシ化/プロポキシ化されたポリエチレンイミン2000g(塩基性窒素1.1%、ポリオキシエチレン含量63%、ポリオキシプロピレン含量1%及び72のOH数を有する)を反応容器中に装入し、溶融させる。スルファミン酸278gを、攪拌しながら添加し、反応混合物を115で8時間攪拌する。その後、バッチを完全脱イオン水700gで希釈し、エタノールアミンで7.5のpHに調節する。この溶液を30%に希釈し、ついで膜分離法を用いて7%の硫酸塩含量を0.8%未満に低下させる。脱塩のためのプロセスパラメーターはEP-A 816 406から公知である。 20

例2(アルコキシ化ポリエチレンイミンと無水コハク酸との反応)

無水のエトキシ化/プロポキシ化されたポリエチレンイミン2000g(塩基性窒素1.1%、ポリオキシエチレン含量63%、ポリオキシプロピレン含量1%及び72のOH数を有する、平均モル質量=2200g/mol)を反応容器中に装入し、溶融させる。無水コハク酸140g及びp-トルエンスルホン酸20gを添加し、反応混合物を110で5時間攪拌する。反応混合物の酸価は35であることが見出された。 $1730$ 及び $1650\text{ cm}^{-1}$ でのIRバンド。反応混合物に完全脱イオン水630gを添加し、エタノールアミンでpH 8に調節する。 30

例3(アルコキシ化ポリエチレンイミンと無水コハク酸との反応)

無水のエトキシ化/プロポキシ化されたポリエチレンイミン2000g(塩基性窒素1.1%、ポリオキシエチレン含量63%、ポリオキシプロピレン含量1%及び72のOH数を有する、平均モル質量=2200g/mol)を反応容器中に装入し、溶融させる。無水コハク酸280g及びp-トルエンスルホン酸20gを添加し、反応混合物を110で5時間攪拌する。反応混合物の酸価は46であることが見出された。 $1730$ 及び $1637\text{ cm}^{-1}$ でのIRバンド。反応混合物に完全脱イオン水630gを添加し、溶液をエタノールアミン150gでpH 8に調節する。 40

例4(アルコキシ化ポリエチレンイミンと無水コハク酸との反応)

無水のエトキシ化された/プロポキシ化されたポリエチレンイミン1000g(塩基性窒素3%、ポリオキシエチレン含量55%、ポリオキシプロピレン含量3%及び172のOH数を有する、平均モル質量=850g/mol)を反応容器中に装入し、溶融させる。無水コハク酸380g及びp-トルエンスルホン酸10gを添加し、反応混合物を115で5時間攪拌する。反応混合物の酸価は177であることが見出された。 $1730$ 、 $1639$ 及び $1574\text{ cm}^{-1}$ でのIRバンド。反応混合物に完全脱イオン水400gを添加し、溶液をエタノールアミンでpH 8に調節する。

例5(アルコキシ化ポリエチレンイミンと無水フタル酸との反応)

無水のエトキシ化/プロポキシ化されたポリエチレンイミン1000g(塩基性窒素 50

素 3 %、ポリオキシエチレン含量 55 %、ポリオキシプロピレン含量 3 % 及び 172 の OH 数を有する、平均分子量 = 850 g/mol) を反応容器中に装入し、熔融させる。無水フタル酸 500 g 及び p - トルエンスルホン酸 10 g を添加し、反応混合物を 120 で 5 時間攪拌する。反応混合物の酸価は 141 であることが見出された。1723、1640  $\text{cm}^{-1}$  での IR バンド。反応混合物に完全脱イオン水 500 g を添加し、エタノールアミンで pH 8 に調節する。

例 6 (アルコキシ化ポリエチレンイミンとフェニルイソシアネートとの反応及び引き続き無水コハク酸での官能化)

無水のエトキシ化 / プロポキシ化されたポリエチレンイミン 2000 g (塩基性窒素 1.1 %、ポリオキシエチレン含量 63 %、ポリオキシプロピレン含量 1 % 及び 72 の OH 数を有する、平均分子量 = 2200 g/mol) を反応容器中に装入し、熔融させる。攪拌しながら 60 で 10 分かけてフェニルイソシアネート 85.2 g を添加し、1 時間攪拌する。ついで無水コハク酸 140 g 及び p - トルエンスルホン酸 1 g を添加し、反応混合物を 110 で 2 時間攪拌する。反応混合物の酸価は 34 であることが見出された。反応混合物に完全イオン水 630 g を添加し、エタノールアミン 150 g で pH 8 に調節する。

例 7 (アルコキシ化ポリエチレンイミンとステアリルイソシアネートとの反応及び引き続き無水コハク酸での官能化)

無水のエトキシ化 / プロポキシ化されたポリエチレンイミン 2000 g (塩基性窒素 1.1 %、ポリオキシエチレン含量 63 %、ポリオキシプロピレン含量 1 % 及び 72 の OH 数を有する、平均分子量 = 2200 g/mol) を反応容器中に装入し、熔融させる。攪拌しながら 60 で 10 分かけてステアリルイソシアネート 160 g を添加し、1 時間攪拌する。ついで無水コハク酸 140 g 及び p - トルエンスルホン酸 1 g を添加し、反応混合物を 110 で 2 時間攪拌する。反応混合物の酸価は 31 であることが見出された。反応混合物に完全脱イオン水 630 g を添加し、エタノールアミン 150 g で pH 8 に調節する。

例 8 (顔料調合物)

例 1 の分散剤の 30 % 溶液 100 g (30 g 固体) 及び完全脱イオン水 310 g を装入する。180  $\text{m}^2/\text{g}$  の BET 表面積及び 5 % 水性スラリーについて < 4.5 の pH を有する酸性ガスブラック 90 g (Spezialschwarz<sup>(R)</sup> 4 Degussa) を、カーボンブラック全体が湿潤するまでディソルバーを用いて攪拌混入する。pH をエタノールアミンで約 7.5 に調節した。

【0083】

引き続き、懸濁液を、開放式の 1 l 攪拌媒体ミル (Sussmeier、Bruessel からの製品) 中へ導入し、1.1 ~ 1.4 mm 酸化ジルコニウムビーズを用いて冷却しながら 1 時間粉碎した。pH を場合により粉碎する間に後調節した。この顔料調合物を、印刷インキを形成させるために完成させた：

顔料調合物 6.94 g 及びベース液 18.06 g を混合し、5  $\mu\text{m}$  に通してろ過し、HP 6122 プリンターで HP 普通紙及び高級紙上に印刷した。

【0084】

Cielab 系において測定された Y 値は普通紙上で 2.6 であり、かつ高級紙上で 1.9 であった。24 h 後に印刷を再開することによりの問題も生じなかった。

【0085】

Y は Cielab 系における明るさのパラメーターであり、ひいてはカーボンブラックの色の濃さの尺度である。値が小さければ小さいほど、基材 (ここでは紙) のカーボンブラックはより黒くなる (すなわちより強くなる)。

【0086】

色測定の基礎は次のものから見出されることができる：

Farbmessung BAYER Farben Revue、Sonderheft 3/2D (1986)

例 9 (顔料調合物)

10

20

30

40

50

例 3 による分散剤 200 g を完全脱イオン水 3000 g 中に溶解させた。ついで Spezia Ischwarz 4 (Degussa) 800 g をディソルバーで攪拌混入し、pH をエタノールアミンで 7.5 に調節した。引き続き分散液を Advantis V-15 再循環ビードミル中で 0.6 ~ 0.8 mm ケイ酸ジルコニウムビーズを用いて冷却しながら 35 分間粉砕した。pH を場合により粉砕する間に後調節した。粉砕後にカーボンブラック分散液を、10 μm 孔径を有するフィルターに通してろ過した。顔料調合物 5 g 及びベース液 20 g を混合し、5 μm に通してろ過し、HP 6122 プリンターで普通紙及び高級紙上に印刷した。Cielab 系において測定された Y 値は普通紙上で 2.5 であり、かつ高級紙上で 1.9 であった。24 h 後の印刷再開は問題なく可能であった。

例 10 (顔料調合物)

例 4 からの分散剤 32 g を完全脱イオン水 266.8 g 中に溶解させた。ついでディソルバーで攪拌しながらピグメントレッド 122 100 g を攪拌混入し、pH をトリエタノールアミンで 7.5 に調節した。引き続き、懸濁液を開放式の 1 l 攪拌媒体ミル (Sussemeier, Bruessel からの製品) 中へ導入し、0.6 ~ 0.8 mm 酸化ジルコニウムビーズを用いて冷却しながら 2 時間粉砕した。pH を場合により粉砕する間に後調節した。

【0087】

この顔料調合物を、印刷インキを形成させるために完成させた：顔料調合物 2 g をベース液 23 g と混合し、5 μm に通してろ過し、HP 6122 プリンターで普通紙及び高級紙上に印刷した。鮮明な印刷物はすじがなく、かつ印刷再開は問題なく可能であった。

普通紙の色位置： L = 53 a = 52 b = -17 C = 54.4

高級紙の色位置： L = 44.5 a = 62.3 b = -10 C = 63.1

例 11 (顔料調合物)

例 5 による分散剤 274 g (200 g 固体) を完全脱イオン水 3000 g 中に溶解させた。ついで Spezia Ischwarz 6 (Degussa) 800 g をディソルバーで攪拌混入し、pH をエタノールアミンで 7.5 に調節した。引き続き分散液を Advantis V-15 再循環ビードミル中で 1.1 ~ 1.3 mm ケイ酸ジルコニウムビーズを用いて冷却しながら 35 分間粉砕した。pH を場合により粉砕する間に後調節した。粉砕後のカーボンブラック分散液を、10 μm 孔径を有するフィルターに通してろ過した。

【0088】

顔料調合物 5 g 及びベース液 20 g を混合し、5 μm に通してろ過し、HP 6122 プリンターで普通紙及び高級紙上に印刷した。

【0089】

Cielab 系において測定された Y 値は普通紙上で 2.8 であり、かつ高級紙上で 2.2 であった。24 h 後の印刷再開は問題なく可能であった。

【0090】

顔料調合物 5 g を、グリセリン 20%、ブチルジグリコール 10%、ジエチレングリコール 5% 及び完全脱イオン水 65% からなる溶液 20 g と混合し、5 μm に通してろ過し、及び HP 6122 プリンターで普通紙及び高級紙上に印刷した。

【0091】

Cielab 系において測定された Y 値は普通紙上で 3 であり、かつ高級紙上で 2.3 であった。

(比較試験 2 の値と比較参照)

類似の値はついでながらブチルジグリコールの代わりにブチルトリグリコールを使用した場合に得られた。

【0092】

印刷再開は 24 h 後に問題なく可能であった。

例 12 (顔料調合物)

完全脱イオン水 402.8 g、例 4 からの分散剤の 70.4% 溶液 56.8 g 及びピグメントイエロー 150 の水で湿ったプレスケーキ 340.4 g をディソルバーで叩解し、均質化する。pH をエタノールアミンで 8 に調節する。分散液を、実験室用ビードミル中

10

20

30

40

50

でケイ酸ジルコニウムビーズ 400 ml (直径 1.1 ~ 1.3 mm) で 1 時間粉碎する。この粉碎した分散液 1.875 g 及びベース液 23.125 g を混合し、5 μm に通してろ過し、HP 6122 プリンターで普通紙及び高級紙上に印刷する。印刷物はすじがなく、かつ 24 時間後の印刷再開は問題なく可能であった。

#### 例 13

例 2 からの分散剤 32 g を完全脱イオン水 286.8 g 中に溶解させた。ついでディソルバーで攪拌しながら Chromophtal DPP 80 g (フレイムレッド FP = ピグメントレッド 254) を攪拌混入し、pH をエタノールアミンで 5.2 から 8 に調節した。引き続き懸濁液を開放式の 1 l 攪拌媒体ミル (Sussmeier、Bruessel からの製品) 中へ導入し、1.1 ~ 1.25 mm 酸化ジルコニウムビーズを用いて冷却しながら 2 時間粉碎した。pH を場合により粉碎する間に後調節した。

#### 【0093】

この顔料調合物を印刷インキを完成させるために形成させた：顔料調合物 3.75 g をベース液 21.25 g と混合し、問題なく 5 μm に通してろ過し、HP 6122 プリンターで普通紙及び高級紙上に印刷した。

#### 【0094】

鮮明な印刷物はすじがなく、かつ印刷再開は問題なく可能であった。

普通紙の色位置：E = 60、a = 54.3 b = 25.92

高級紙の色位置：L = 57.1 a = 57.8 b = 30.9

#### 比較例 1 (アルコキシル化ポリエチレンイミンのみ)

エトキシル化 / プロポキシル化されたポリエチレンイミン 416.9 g (塩基性窒素 1.1%、ポリオキシエチレン 63%、ポリオキシプロピレン 1% を有する) を完全脱イオン水 287.1 g 中に溶解させた。ついで 180 m<sup>2</sup> / g の BET 表面積を有する酸性ガスブラック 1100 g (5% スラリーの pH は < 4.5 である) をディソルバーで攪拌混入し、pH をエタノールアミンで 7.5 に調節した。引き続き分散液を Advantis V 15 再循環ビードミル中で 0.6 ~ 0.8 mm ケイ酸ジルコニウムビーズを用いて 60 分間粉碎した。pH を場合により粉碎する間に後調節した。顔料調合物 5 g 及びベース液 20 g を混合し、5 μm に通してろ過し、HP 6122 プリンターで普通紙及び高級紙上に印刷した。Cielab 系において測定された Y 値は普通紙上で 9.5 であり、かつ高級紙上で 3 であった。24 h 後の印刷再開は問題なく可能であった。

#### 比較例 2

エトキシル化された / プロポキシル化されたポリエチレンイミン 60 g (塩基性窒素 1.1%、ポリオキシエチレン 63%、ポリオキシプロピレン 1% を有する) 及び塩不含のナフタレンスルホン酸 - ホルムアルデヒド縮合物 240 g を完全脱イオン水 3800 g 中に溶解させた。180 m<sup>2</sup> / g の BET 表面積を有する酸性ガスブラック 900 g (5% スラリーの pH は < 4.5 である) をディソルバーで攪拌混入し、pH をエタノールアミンで 7.5 に調節した (図 2 参照)。引き続き分散液を Advantis V 15 再循環ビードミル中で 0.6 ~ 0.8 mm ケイ酸ジルコニウムビーズを用いて 60 分間粉碎した。pH を場合により粉碎する間に後調節した。顔料調合物 5 g 及びベース液 20 g を混合し、5 μm に通してろ過し、HP 6122 プリンターで普通紙及び高級紙上に印刷した。Cielab 系において測定された Y 値は普通紙上で 3.5 であり、かつ高級紙上で 2.7 であった。24 h 後の印刷再開は問題なく可能であった。顔料調合物 5 g を、グリセリン 20%、プチルジグリコール 10%、ジエチレングリコール 5% 及び完全脱イオン水 65% からなる溶液 20 g と混合し、5 μm に通してろ過し、HP 6122 プリンターで普通紙及び高級紙上に印刷した。Cielab 系において測定された Y 値は普通紙上で 4.3 であり、かつ高級紙上で 3.3 であった。印刷再開は 24 h 後に問題なく可能であった。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0095】

【図 1】異なる溶剤が添加された市販のカーボンブラック分散液のフロキュレーション挙動を説明する図。

10

20

30

40

50

【0096】

【図2】分散剤としてエトキシ化ポリエチレンイミン（モル質量約2400g/mol）（DE-A 10 026 466からの分散剤B2）及びナフタレンスルホン酸 - ホルムアルデヒド縮合物の分散剤混合物を含むカーボンブラック分散液のフロキュレーション挙動を説明する図。

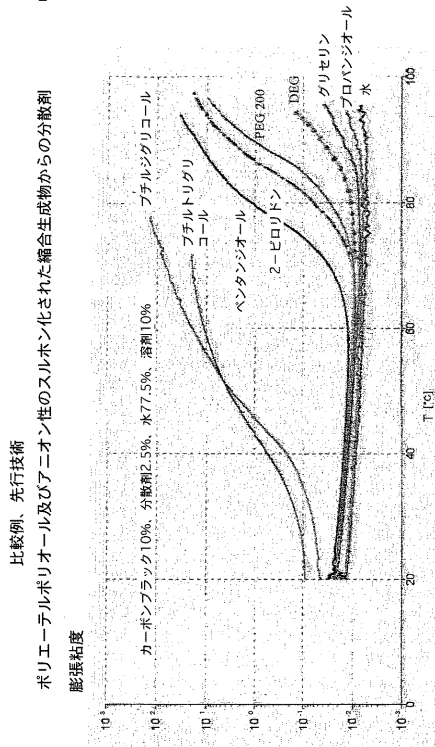
【0097】

【図3】例1によるエトキシ化ポリエチレンイミンの硫酸化、引き続き脱塩により製造された分散剤を含むカーボンブラック分散液のフロキュレーション挙動を説明する図。

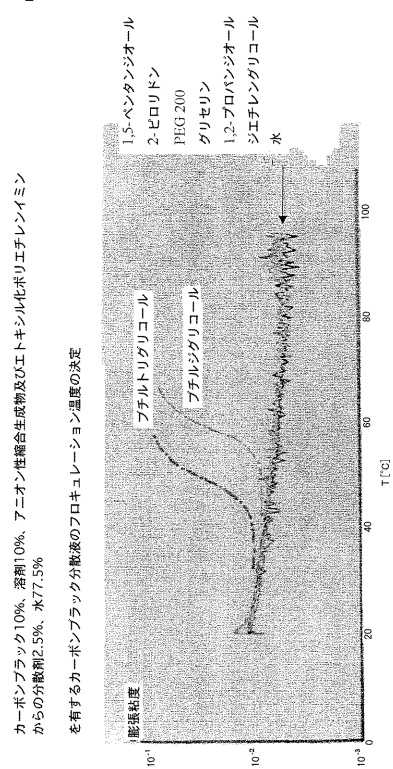
【0098】

【図4】無水コハク酸及びDE-A 10026466からのタイプB2のエトキシ化ポリエチレンイミンの反応により得られた分散剤を含むカーボンブラック分散液のフロキュレーション挙動を説明する図。

【図1】

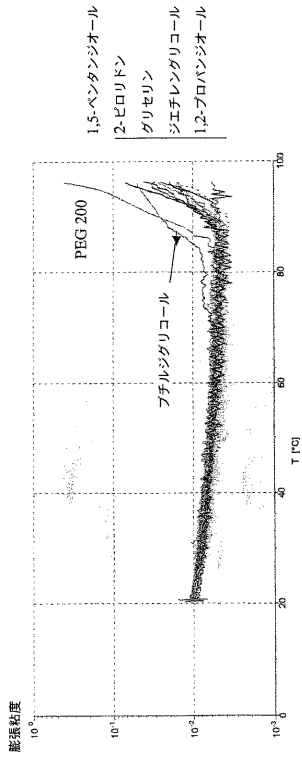


【図2】



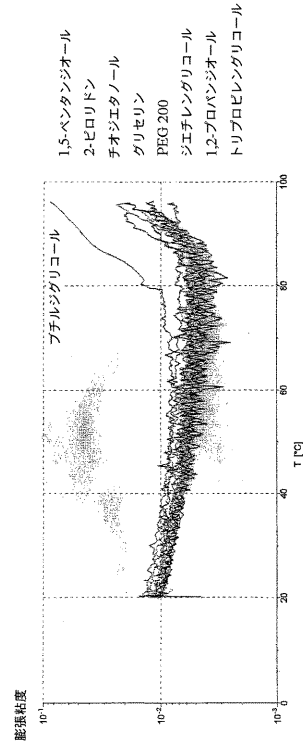
【 図 3 】

カーボンブラック10%、溶剤10%、水77.5%及び酸化されたアルコキシ化ポリエチレ  
イミン2.5%  
からなるカーボンブラック分散液のプロキレーション温度の決定



【 図 4 】

カーボンブラック10%、溶剤10%、水77.5%及び無水コハク酸と反応させたアルコキシ化  
ポリエチレインミン2.5%  
からなるカーボンブラック分散液のプロキレーション温度



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 11/00	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
// C 0 9 B 67/20	C 0 9 B 67/20	L
C 0 9 B 67/46	C 0 9 B 67/46	B
C 0 9 B 67/54	C 0 9 B 67/54	A
D 0 6 P 3/60	D 0 6 P 3/60	C
D 0 6 P 5/00	D 0 6 P 5/00	1 1 1 A

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ウド ヘルマン

ドイツ連邦共和国 ドルマーゲン メランダーシュトラッセ 1 3

(72)発明者 デイルク プフェッツェンロイター

ドイツ連邦共和国 プルシャイト グロースハンベルク 1 5アー

(72)発明者 ヘルムート・マーティン マイアー

ドイツ連邦共和国 ラッティンゲン アム オーバーストホーフ 3

(72)発明者 ヨーゼフ ヴィット

ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン フィヒテシュトラッセ 1 8

(72)発明者 ハンス・ユルゲン ハルトルンブフ

ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン オブラーデナー シュトラッセ 2

(72)発明者 ダニエラ ゲセクス

ドイツ連邦共和国 ユーリッヒ フリードリッヒ - ラウ - シュトラッセ 1 4

(72)発明者 グドルン - マルゴット ゴルダウ

ドイツ連邦共和国 ケルン トゥルベンヴェーク 5

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01

4D077 AA08 AB05 AC05 BA13 DC02Y DC19Y DC26Y DC47Y DC59Y DC67Y

DD05Y DD32Y DD33Y DD42Y DE10Y DE29Y DE32Y

4H057 AA01 AA02 BA08 BA15 CA12 CA16 CB18 DA01 DA23 DA34

GA06

4J039 AB02 AD06 AE07 AE09 BA04 BA13 BA14 BA29 BA35 BC07

BC10 BC11 BC35 BC36 BC50 BC56 BC73 BC75 BC79 BE01

BE12 BE19 BE22 BE30 CA06 EA15 EA16 EA17 EA18 EA19

EA20 EA34 EA35 EA38 EA44 GA24

4J043 QA04 QA05 RA08 SA33 SB01 YB08 YB25 YB33 YB37 YB38

YB42 ZB41

## 【外国語明細書】

## Title of Invention

Alkoxyated polyalkyleneimines having anionic groups, pigments comprising said polyalkyleneimines, process for their preparation and their use

## Detailed Explanation of the Invention

The present invention concerns novel polyalkyleneimines, processes for their preparation, their use as dispersants for pigments and also a pigment preparation comprising these polyalkyleneimines and its use in ink jet printing.

Aqueous printing inks for ink jet printing are well known not only on the basis of water-soluble organic dyes but also on the basis of organic colour pigments. Pigments generally provide the prints with a significantly higher light and ozone stability than dyes. The most important pigment for this application is carbon black given that carbon black ink jet prints are more document-fast, i.e. more light-stable and less prone to run when exposed to moisture or water, than black dyes.

A customary way of optimizing pigment-based inks to the printing medium and to inhibit print head encrustation is to add organic water-miscible solvents.

An undesirable side effect of the addition of organic water-miscible solvents is the competing adsorption of some solvents on pigment particles, which appreciably reduces the stability of these pigment dispersions. The stability of a solvent-containing pigment dispersion can be determined by measuring the flocculation temperature.

Functionalized pigments, for example those of US-A-5 554 739 and US-A-5 922 118, avoid competing adsorption, but have the disadvantage of an increased tendency to migrate and of the associated lower waterfastness.

The present invention, then, has for its object to provide a pigment dispersant whose corresponding pigment preparations possess a high solvent stability and especially a low agglomeration tendency coupled with a good start-of-print performance.

Surprisingly, the stated object is achieved by polyalkylenepolyimines having alkoxy units and anionic groups, especially those from the group consisting of  $-\text{COO}^{\ominus}$ ,  $-\text{SO}_3^{\ominus}$ ,  $-\text{OSO}_3^{\ominus}$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$  and  $-\text{P}(\text{OR})\text{O}_2^{\ominus}$ , where R represents hydrogen or optionally substituted alkyl, cycloalkyl or aryl.

Preferred cations to be mentioned are alkali metals, especially sodium, lithium and potassium, alkaline earth metals such as calcium and magnesium and also ammonium such as  $\text{NH}_4^{\oplus}$ ,  $\text{N}^{\oplus}\text{HR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ , where  $\text{R}^1$  to  $\text{R}^3$  independently represent optionally substituted alkyl, especially optionally substituted  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl, especially  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkanols such as  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ .

Particular preference is given to cations of the formula  $N^{\oplus}HR^1R^2R^3$  comprising protonated ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, N,N'-dimethylaminoethanolamine, aminopropylmethanol or methyl-diethanolamine.

Particularly good dispersants are obtained as soon as amide, urethane and/or urea groups are additionally present in the dispersant.

The polyalkylenepolyimines of the present invention preferably have an average molecular weight from 500 to 30 000 g/mol, especially 800 to 22 000 and preferably 1000 to 13 000 g/mol.

The polyalkylenepolyimine of the present invention likewise preferably possesses ethylene oxide units and propylene oxide and/or butylene oxide units, especially as a block unit.

The polyalkyleneimines of the present invention may additionally contain urea and/or urethane groups of the kind formed in the course of the reaction of alkoxyated polyalkyleneimines with monofunctional isocyanates such as aliphatic or aromatic isocyanates.

The polyalkylenepolyimine of the present invention more preferably contains anionic groups formed by reaction of alkoxyated polyalkylenepolyimines with di- or polycarboxylic acids, especially aliphatic, cycloaliphatic or aromatic ones or derivatives thereof such as in for example esters, anhydrides or acyl chlorides, sulphonating or sulphating agents such as for example sulphamic acid or chlorosulphonic acid or phosphating agents such as for example  $POCl_3$ .

In a preferred embodiment, the polyalkylenepolyimine of the present invention is obtainable by a starting polyethyleneimine which is devoid of alkoxy groups being alkoxyated, preferably initially propoxyated or butoxyated and subsequently ethoxyated (as described for example in DE-A 10 026 466), if appropriate reacted with monofunctional isocyanates and reacted with di- or polycarboxylic acids or derivatives thereof, sulphonating or phosphating agents.

Particular preference is given to those polyethyleneimines of the present invention which comprise 1 to 10 mol, especially 1 to 6 mol and particularly 2 to 5 mol of propylene oxide or butylene oxide units per mole of NH function.

The ethylene oxide content of the polyethyleneimines is preferably in the range from 10 to 40 mol, more preferably in the range from 15 to 35 mol and most preferably in the range from 20 to 30 mol of ethylene oxide units per mole of NH function.

Particularly useful polyethyleneimines according to the present invention contain at least 12, especially 20 to 45 and particularly 25 to 40 mol of alkylene oxide units per mole of NH function.

The average molecular weight of the pre-alkoxylation starting polyethyleneimine is generally in the range from 400 to 35 000 g/mol, preferably in the range from 800 to 20 000 g/mol, more preferably in the range from 800 to 12 000 g/mol and most preferably about 2500 to 3500 g/mol.

Preference is given to those polyalkylenepolyimines of the present invention which are branched, i.e. which have preferably been prepared on the basis of a starting polyalkylenepolyimine which is branched, i.e. contains tertiary amino groups.

Polyalkylenepolyimines of the present invention which are particularly preferred are polyethylenepolyimines.

It is particularly preferable for the alkoxyated polyalkylenepolyimines, especially polyethylenepolyimines, of the present invention to contain  $-\text{COO}^{\ominus}$ ,  $-\text{SO}_3^{\ominus}$  or  $-\text{OSO}_3^{\ominus}$  groups.

The as-alkoxyated polyethyleneimines are known for example from WO-A-99/67352 and can be prepared as described therein.

These alkoxyated polyethyleneimines are preferably reacted with dicarboxylic acids, dicarboxylic anhydrides, dicarbonyl chlorides or dicarboxylic esters such as for example succinic anhydride, phthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, sulphamic acid, chlorosulphonic acid, phosphorus oxychloride.

In a further preferred embodiment, the polyalkylenepolyimines of the present invention contain acid amide units, especially those of the formula  $\text{R-NR}'\text{-CO-}$ ,  $\text{R-NR}'\text{-SO}_2\text{-}$  and/or  $\text{R-NR}'\text{-PO}_3\text{-}$ , where R and R' represent hydrogen or an alkyl, cycloalkyl or aryl radical.

The alkoxyated polyalkylenepolyimine of the present invention preferably contains tertiary  $-\text{NR}'\text{-}$  groups, especially  $-\text{NR}'\text{-CO-}$  or  $-\text{NR}'\text{-SO}_2\text{-}$  groups.

The invention further provides a process for preparing the polyalkylenepolyimines of the invention, which is characterized in that alkoxyated polyalkylenepolyimines are if appropriate reacted with monofunctional isocyanates, especially with aliphatic and/or aromatic ones, such as phenyl isocyanate or stearyl isocyanate for example, and subsequently with an agent for introducing anionic groups, especially with di- and/or polycarboxylic acid or derivatives thereof, sulphonating, sulphating or phosphating agents, preferably with dicarboxylic acids, dicarboxylic anhydrides, dicarbonyl chlorides or dicarboxylic esters such as for example succinic anhydride, phthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, sulphamic acid, chlorosulphonic acid or phosphorus oxychloride.

Preferred alkoxyated polyalkylenepolyimines include those mentioned in DE-A-100 26 466.

Anionic groups of strongly acidic groups are introduced for example by reaction of the alkoxyated polyalkylenepolyimines with chlorosulphonic acid, sulphamic acid, phosphoric esters or phosphoryl halides.

Anionic groups of weakly acidic groups are introduced for example by reaction of the alkoxyated polyalkylenepolyimines with di- or polycarboxylic acids or derivatives thereof such as, for example esters, anhydrides or acyl chlorides.

When monofunctional isocyanates are used, alkoxyated polyalkylenepolyimine and the corresponding isocyanates are preferably used in a molar ratio from 1:0.05 to 1:0.9 and especially 1:0.1 to 1:0.5.

The reaction with the isocyanate is preferably carried out at a temperature from 20 to 140°C, preferably at 50 to 90°C. Preference is given to a reaction time of 1-120 minutes, preferably of 10-60 minutes.

The reaction with the isocyanates preferably takes place without solvent.

Alkoxyated polyalkylenepolyimine and the appropriate agent providing anionic groups are preferably used in molar ratios from 1:0.1 to 1:1 and especially 1:0.25 to 1:1.

The reaction temperature is preferably in the range from 90 to 140°C and especially in the range from 95 to 120°C.

Dispersion properties such as for example filterability and printability are particularly good when the reaction with the agents providing anionic groups, especially that with di- and polycarboxylic acid or derivatives thereof, takes place at a temperature of not less than 110°C and especially at 110 to 140°C.

The reaction mixture obtained is preferably diluted with completely ion-free water such that a solution which is flowable at room temperature is produced. The amount of water added to this end is especially 10 to 40%, based on the volume of the reaction mixture. This solution is neutralized with suitable bases to a pH of > 7.5. It is preferable to neutralize with inorganic bases such as KOH, NaOH, ammonia and organic bases such as ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, N,N'-dimethylaminoethanol, aminopropylmethanol, methyldiethanolamine. It is preferable for salt-containing reaction mixtures, formed by reactions of acid amides and acyl chlorides with the alkoxyated polyalkyleneimines, to be substantially desalted by means of

membrane separation processes to a salt content of preferably less than 1%. The process parameters for the desalting are described for example in EP-A 816406.

Ester and amide groups are detectable in the infrared spectrum of the non-neutralized alkoxylated polyalkylenepolyimine.

The invention further provides the anion-functionalized alkoxylated polyalkylenepolyimines obtainable by the process of the present invention.

The invention further provides pigment preparations comprising

- A) at least one pigment, and
- B) at least one polyethylenepolyimine according to the present invention.

The pigment preparation may be solid, especially a pulverulent or granular solid, but preference is given to aqueous pigment preparations, especially those comprising

- A) at least one pigment,
- B) at least one polyalkylenepolyimine according to the present invention, and
- C) aqueous medium.

Useful pigments A) include not only inorganic but also organic particulate pigments, especially those where more than 95% and preferably more than 99% of the pigment particles A) are not more than 1  $\mu\text{m}$ , preferably not more than 0.5  $\mu\text{m}$  and especially equal to 0.2  $\mu\text{m}$  in size.

“Organic pigments” as used herein also comprehends dyes which are virtually insoluble in the medium and especially vat dyes. It will be appreciated that the pigment preparations according to the invention can also include mixtures of various organic or various inorganic pigments or of organic and inorganic pigments.

Examples of suitable pigments (A) include:

Organic pigments:

- Azo pigments:

- Monoazo pigment:

C.I. Pigment Brown 25;

C.I. Pigment Orange 5, 13, 36 and 57;

C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:3, 57:1, 63, 112, 146, 170, 184, 210, 245 and 251;

C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 74, 65, 97, 151 and 183;

- Disazo pigments:

C.I. Pigment Orange 16, 34 and 44;

C.I. Pigment Red 144, 166, 214 and 242;

C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 83, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 and 188,

- Anthanthrone pigments:

C.I. Pigment Red 168

(C.I. Vat Orange 3);

- Anthraquinone pigments:

C.I. Pigment Yellow 147 and 177;

C.I. Pigment Violet 31;

- Anthrapyrimidine pigments:

C.I. Pigment Yellow 108

(C.I. Vat Yellow 20),

- Quinacridone pigments:

C.I. Pigment Red 122, 202 and 206;

C.I. Pigment Violet 19;

- Quinophthalone pigments:

C.I. Pigment Yellow 138;

- Dioxazine pigments:

C.I. Pigment Violet 23 and 37,

- Flavanthrone pigments:

C.I. Pigment Yellow 24;

(C.I. Vat Yellow 1);

Indanthrone pigments:

C.I. Pigment Blue 60;

(C.I. Vat Blue 4)

and 64 (C.I. Vat Blue 6);

- Isoindoline pigments:

C.I. Pigment Orange 69;

C.I. Pigment Red 260;

C.I. Pigment Yellow 139 and 185;

- Isoindolinone pigments:

C.I. Pigment Orange 61;

C.I. Pigment Red 257 and 260;  
C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 and 185;  
- Isoviolanthrone pigments:  
C.I. Pigment Violet 31;  
(C.I. Vat Violet 1);  
- Metal complex pigments:  
C.I. Pigment Yellow 117, 150 and 153;  
C.I. Pigment Green 8;  
- Perinone pigments:  
C.I. Pigment Orange 43;  
(C.I. Vat Orange 7);  
C.I. Pigment Red 194;  
(C.I. Vat 15);  
- Perylene pigments:  
C.I. Pigment Black 31 and 32;  
C.I. Pigment Red 123, 149, 178, 179, (C.I. Vat Red 23), 190 and 240;  
C.I. Pigment Violet 29;  
- Phthalocyanine pigments:  
C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 and 16;  
C.I. Pigment Green 7 and 36;  
- Pyranthrone pigments:  
C.I. Pigment Orange 51;  
C.I. Pigment Red 216;  
(C.I. Vat Orange 4);  
- Thioindigo pigments:  
C.I. Pigment Red 88 and 181;  
(C.I. Vat Red 1);  
C.I. Pigment Violet 38;  
(C.I. Vat Violet 3);  
- Triarylcarbonium pigments:  
C.I. Pigment Blue 1, 61 and 62;  
C.I. Pigment Green 1;  
C.I. Pigment Red 81, 81:1 and 169;  
- C.I. Pigment Black 1 (aniline black);  
- C.I. Pigment Yellow 101 (aldazine yellow);  
- C.I. Pigment Brown 22.

Vat dyes (apart from those already mentioned above):

- C.I. Vat Yellow 2, 3, 4, 5, 9, 10, 12, 22, 26, 33, 37, 46, 48, 49 and 50;
- C.I. Vat Orange 1, 2, 5, 9, 11, 13, 15, 19, 26, 29, 30 and 31;
- C.I. Vat Red 2, 10, 12, 13, 14, 16, 19, 21, 31, 32, 37, 41, 51, 52 and 61;
- C.I. Vat Violet 2, 9, 13, 14, 15, 17 and 21;
- C.I. Vat Blue 1 (C.I. Pigment Blue 66), 3, 5, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 25, 26, 29, 30, 31, 35, 41, 42, 43, 64, 65, 66, 72 and 74;
- C.I. Vat Green 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 17, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 40, 42, 43, 44 and 49;
- C.I. Vat Green 1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 13, 14, 17, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 40, 42, 43, 44 and 49;
- C.I. Vat Brown 1, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 17, 25, 32, 33, 35, 38, 39, 41, 42, 44, 45, 49, 50, 55, 57, 68, 72, 73, 80, 81, 82, 83 and 84,
- C.I. Vat Black 1, 2, 7, 8, 9, 13, 14, 16, 19, 20, 22, 25, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 34, 36, 56, 57, 58, 63, 64 and 65;

Pyrolopyrrole pigments

- C.I. Pigment Red 255, 254, and 264

Inorganic pigments:

- White pigments:

Titanium dioxide (C.I. Pigment White 6), zinc white, pigment grade zinc oxide; zinc sulphide, lithopone; lead white;

- Black pigments:

Iron oxide black (C.I. Pigment Black 11), iron manganese black, spinel black (C.I. Pigment Black 27); carbon black (C.I. Pigment Black 7);

- Chromatic pigments:

Chromium oxide, Chromium oxide hydrate green; chrome green (C.I. Pigment Green 48); cobalt green (C.I. Pigment Green 50); ultramarine green;

Cobalt blue (C.I. Pigment Blue 28 and 36); ultramarine blue; iron blue (C.I. Pigment Blue 27); manganese blue; ultramarine violet; cobalt and manganese violet;

Iron oxide red (C.I. Pigment Red 101); cadmium sulphoselenide (C.I. Pigment Red 108); molybdate red (C.I. Pigment Red 104); ultramarine red;

Iron oxide brown, mixed brown, spinel and corundum phases (C.I. Pigment Brown 24, 29 and 31), chrome orange; iron oxide yellow (C.I. Pigment Yellow 42); nickel titanium yellow (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157 and 164); chromium titanium yellow; cadmium sulphide and cadmium zinc sulphide (C.I. Pigment Yellow 37 and 35); chrome yellow (C.I. Pigment Yellow 34), zinc yellow, alkaline earth metal chromates; Naples yellow; bismuth vanadate (C.I. Pigment Yellow 184);

- Interference pigments:

Metal effect pigments based on coated metal platelets; pearl lustre pigments based on metal-oxide-coated mica platelets; liquid crystal pigments.

Preferred pigments in this context are monoazo pigments (especially laked BONS pigments, Naphthol AS pigments), disazo pigments (especially diaryl yellow pigments, bisacetoacetanilide pigments, disazopyrazolone pigments), quinacridone pigments, quinophthalone pigments, perinone pigments, phthalocyanine pigments, triarylcarbonium pigments (alkali blue pigments, laked rhodamines, dye salts with complex anions), isoindoline pigments and carbon blacks (especially gas or furnace blacks).

Examples of particularly preferred pigments are specifically: C.I. Pigment Yellow 138, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Blue 15:3 and 15:4, C.I. Pigment Black 7, C.I. Pigment Orange 5, 38 and 43 and C.I. Pigment Green 7, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 150, Pigment Yellow 128, Pigment Green 36, Pigment Red 177, Pigment Red 254.

Particularly preferred pigments are those of the type of carbon blacks which have a pH > 6, especially < 5.0, in a 5% aqueous slurry, such as Spezialschwarz<sup>®</sup> 4, Spezialschwarz<sup>®</sup> from Degussa, 4a, Spezialschwarz<sup>®</sup> 5, Spezialschwarz<sup>®</sup> 6, Spezialschwarz<sup>®</sup> 100, Spezialschwarz<sup>®</sup> 250, Spezialschwarz<sup>®</sup> from Degussa, 350, Spezialschwarz 550 and also pigment grade carbon blacks of the types FW 200, FW 2, FW 2V, FW 285, FW 1, FW 18, S 160, S 170 from Degussa, Printex grades, from Degussa, Pigment Yellow 150, Pigment Yellow 74, Pigment Blue 15:3, Pigment blue 15:2, Pigment blue 15:1 and Pigment Red 122.

The solid pigment preparation is preferably more than 90% by weight and especially more than 95% by weight in the two components A) and B).

The pigment preparations of the present invention preferably comprise 5 to 300% by weight and especially 20 to 100% by weight of the present invention's polyalkyleneimine of component B), based on the weight of the pigment of component A).

For the aqueous preparation, the fraction of the pigment component A) is preferably in the range from 0.5% to 50% by weight, more preferably in the range from 1% to 40% by weight and even more preferably in the range from 2% to 30% by weight, based on the aqueous preparation.

The aqueous medium of component C) can be either water (C1) alone or a mixture of water with organic solvents (C2), in which case these preferably have a water solubility of more than 5 g/l at 20°C.

Useful organic solvents (C2) for component C) include for example:

aliphatic C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alcohols, linear or branched, pentanediol, aliphatic ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, diacetone alcohol, polyols such as ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, polyglycols having a molar mass of 200-2000 g/mol, propylene glycol, dipropylene glycol, tripropylene glycol, trimethylolpropane, glycerol, thiodiglycol, 2-pyrrolidone, N-methylpyrrolidone, N-ethylpyrrolidone, 1,3-dimethylimidazolidinone, dimethylacetamide, dimethylformamide and also alkylpolyglycol ethers, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylpolyglycol ethers, especially those having up to 8 ether units, more preferably butyldiglycol and/or butyldiglycol.

Mixtures of solvents mentioned also come into consideration.

The amount of the organic solvent is preferably 0-50% by weight, especially 0-35% by weight and more preferably in the range from 5% to 15% by weight, based on the preparation. The pigment preparation may further contain agents to adjust the viscosity, for example polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, methylcellulose, xanthans, provided they have no adverse effect on the stability, the printing performance and the drying performance on paper.

The main constituent of the preferred aqueous pigment preparations is preferably water (C1). Its content is customarily in the range from 50% to 95% by weight and preferably in the range from 60% to 80% by weight.

Particularly preferred pigment preparations comprise

- A) at least one pigment, especially carbon black,
- B) at least one polyalkylenepolyimine according to the present invention,
- C1) water, and

C2) at least one organic solvent from the group of the alkylpolyglycol ethers, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylpolyglycol ethers, especially those having up to 8 ether units, more preferably butyltriglycol and/or butyldiglycol and/or butylglycol.

Preferably, more than 10% by weight of organic solvent corresponds to component C2), especially 10% to 50% by weight, based on aqueous medium C).

The pigment preparation may further contain pH regulators such as NaOH, KOH, aminoethanol, aminomethylpropanol, triethanolamine, N,N-dimethylaminoethanol, diethanolamine or methyldiethanolamine.

As preservatives there are to be understood for example isothiazolines for example 1,2-benzisothiazol-3-(2H)-one, chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one or 2-methyl-4-isothiazolin-3-one, sodium pentachlorophenoxide, 1,3,5-triethylolhexahydro-s-triazine or mixtures thereof, the amount of preservatives used generally being 0-1% by weight, preferably 0.05-0.5% by weight and especially 0.0001-0.2% by weight based on the preparation.

The invention further provides a process for preparing the pigment preparation of the present invention, which process is characterized in that said components A) and B) are homogenized in the presence of water (C1) and if appropriate other components, such as for example organic solvents (C2), if appropriate subsequently freed of coarse particles, preferably by means of a 1-10 µm membrane, a glass filter or paper cloth, and if appropriate the pigment preparation is dried.

The homogenizing is preferably effected by beating the individual components in a dissolver and then grinding in a high energy bead mill using zirconium oxide beads for example.

The preparation is then generally filtered, for example through 1-10 µm membrane or glass fibre filters.

The pigment preparations of the present invention exhibit excellent storage stability and provide prints of excellent lightfastness not only on thermal bubble jet printers (from HP, Encad for example) but also on piezo printers (for example those from Epson, Canon or Mutoh).

In addition, they have the following advantages: no clogging of print head and also high water fastness and migration fastness.

The aqueous pigment preparations according to the invention are very useful for printing sheetlike or three-dimensionally configured substrates by the ink jet process, which is characterized in that the ink jet inks are printed onto the substrate and the print obtained is then fixed if desired.

The ink jet process is usually carried out with aqueous inks, which are sprayed as small droplets directly onto the substrate. There is a continuous form of the process, in which the ink is pressed at uniform rate through a nozzle and the jet is directed onto the substrate by an electric field depending on the pattern to be printed, and there is an interrupted ink jet or drop-on-demand process, in which the ink is expelled only where a coloured dot is to appear, the latter form of the process employing either a piezoelectric crystal or a heated hollow needle (bubble or thermal jet process) to exert pressure on the ink system and so eject an ink droplet. These techniques are described in Text Chem. Color, Band 19 (8), pages 23 to 29, 1987, and volume 21 (6), pages 27 to 32.

The ink jet inks according to the invention are particularly useful for the bubble jet process and for the process employing a piezoelectric crystal.

When the print is to be fixed, it is possible to proceed in a known manner and for example as described in WO-A-99/01516 and, for example, for a binder, if desired in the form of a dispersion or emulsion, to be applied atop the printed substrate and cured or for a film to be laminated onto the printed substrate.

Further details concerning these binders are to be found in WO-A-99/01516.

The aqueous bead preparations according to the invention can be printed on all kinds of substrate materials. Examples of substrate materials include

- coated or uncoated cellulose materials such as paper, paperboard, cardboard, wood and woodbase,
- coated or uncoated metallic materials such as foils, sheets or workpieces composed of aluminium, iron, copper, silver, gold, zinc or alloys thereof,
- coated or uncoated silicatic materials such as glass, porcelain and ceramics,
- polymeric materials of any kind such as polystyrene, polyamides, polyesters, polyethylene, polypropylene, melamine resins, polyacrylates, polyacrylonitrile, polyurethanes, polycarbonates, polyvinyl chloride, polyvinyl alcohols, polyvinyl acetates, polyvinylpyrrolidones and corresponding block and nonblock copolymers, biodegradable polymers and natural polymers such as gelatin,

- textile materials such as fibres, yarns, threads, knits, wovens, nonwovens and made-up product composed of polyesters, modified polyester, polyester blend fabric, cellulose such as cotton, cotton blend fabric, jute, flax, hemp and ramie, viscose, wool, silk, polyamide, polyamide blend fabric, polyacrylonitrile, triacetate, acetate, polycarbonate, polypropylene, polyvinyl chloride, polyester microfibres and glass fibre fabric,
- leather, in the form of smooth leather, nappa leather or suede leather,
- comestibles and cosmetics.

The aqueous recording fluids (inks) are preferably obtained by adjusting the pigment preparations obtained by the process according to the invention to the desired colour strength by addition of water and/or organic solvents.

#### Measurement of the flocculation temperature

The pigment preparations of the present invention are notable for excellent flocculation stability. Their flocculation temperature is preferably  $>65^{\circ}\text{C}$  and especially  $>80^{\circ}\text{C}$ . The flocculation temperature is that temperature at which the dilatational viscosity has increased by a factor of 10 compared with the dilatational viscosity at  $20^{\circ}\text{C}$ .

The flocculation temperature was measured using a dilatational viscometer, an RS 150 oscillation rheometer from Haaka. The dilatational viscosity was measured in the temperature range of  $20-95^{\circ}\text{C}$ . The measuring system was a plate-plate system having a spacing of 0.501 mm, i.e. the dispersion to be measured was situated between 2 circular parallel plates 0.501 mm apart. The force pickup sensor was of the PP60 93037 type.

Summary of the principle of the measurement:

The dispersant molecules have been physically adsorbed on the pigment particle. There is an equilibrium between the dispersant molecules adsorbed on the pigment and the dispersant molecules in solution. When a dispersion is optimal, this equilibrium and hence the stability of the dispersion remains almost constant over a large temperature range.

If, however, there is competition for adsorption on the pigment due to solvent molecules, there will be fewer dispersant molecules on the pigment particle and more dispersant particles in solution. This causes the dilatational viscosity to increase.

The measurement of the flocculation temperature via the change in the dilatational viscosity is a very sensitive indicator of the stability of dispersions under the influence of solvents.

Figure 1 illustrates the flocculation behaviour of a commercially available carbon black dispersion to which different solvents have been added. The carbon black is of the Degussa Spezialschwarz 4 type, and the dispersant is a mixture of salt-free naphthalenesulphonic acid-formaldehyde condensate and of an ethoxylated and anion-functionalized tristyryl ethoxylate. Glycerol, diethylene glycol (DEG) and propanediol have only little effect on the system. Pentanediol, polyethylene glycol 200 (PEG 200) and 2-pyrrolidone lower the flocculation temperature by more than 10°. The amphiphilic solvents butyldiglycol and butyltriglycol start to destabilize the pigment dispersion at a temperature as low as 20°, while at 50° the dilatational viscosity is 50 times that of the aqueous dispersion.

Figure 2 illustrates the flocculation behaviour of a carbon black dispersion comprising a dispersant mixture of ethoxylated polyethyleneimine (molar mass about 2400 g/mol) (dispersant B2 from DE-A 10 026 466) and a naphthalenesulphonic acid-formaldehyde condensate as dispersant. The carbon black is a Degussa Spezialschwarz 4 type.

This pigment dispersion is destabilized by butyldiglycol and butyltriglycol.

Figure 3 illustrates the flocculation behaviour of a carbon black dispersion comprising a dispersant prepared by sulphation of an ethoxylated polyethyleneimine and subsequent desalting as per Example 1.

The carbon black is a Degussa Spezialschwarz type 4. Up to 80°C this dispersion is stable to all solvents used.

Figure 4 illustrates the flocculation behaviour of a carbon black dispersion comprising a dispersant obtained by reaction of succinic anhydride and an ethoxylated polyethyleneimine of type B2 from DE-A 10026466. The carbon black is a Degussa Spezialschwarz type 4. This dispersion is likewise stable up to 80°C to all solvents used.

**Examples:**

IR spectra were recorded on a 1613 Perkin Elmer instrument. The sample was pressed with KBr to form a tablet. The spectrum shows at  $1730\text{ cm}^{-1}$  the C=O stretch of the ester group and at about  $1640\text{ cm}^{-1}$  the C=O stretch of an amide.

Base fluid for printing tests of pigment-based inks:

15% of 1,5-pentanediol  
10% of polyglycol 200  
5% of 2-pyrrolidone  
70% of completely ion-free water

**Example 1** (preparation of a sulphated alkoxyated polyethyleneimine)

2000 g of an anhydrous ethoxylated-propoxylated polyethyleneimine (having 1.1% base nitrogen, a 63% polyoxyethylene content, a 1% polyoxypropylene content and an OH number of 72) are charged to a reaction vessel and melted. 278 g of sulphamic acid are added with stirring and the reaction mixture is stirred at  $115^{\circ}\text{C}$  for 8 hours. Thereafter, the batch is diluted with 700 g of completely ion-free water and adjusted with ethanolamine to a pH of 7.5. This solution is diluted down to 30% and the sulphate content of 7% is then reduced to below 0.8% by means of membrane separation processes. The process parameters for the desalting are known from EP-A 816 406.

**Example 2** (reaction of an alkoxyated polyethyleneimine with succinic anhydride)

2000 g of an anhydrous ethoxylated-propoxylated polyethyleneimine (having 1.1% base nitrogen, a 63% polyoxyethylene content, a 1% polyoxypropylene content and an OH number of 72, average molar mass =  $2200\text{ g/mol}$ ) are charged to a reaction vessel and melted. 140 g of succinic anhydride and 20 g of p-toluenesulphonic acid are added and the reaction mixture is stirred at  $110^{\circ}\text{C}$  for 5 hours. The acid number of the reaction mixture was found to be 35. IR bands at  $1730$  and  $1650\text{ cm}^{-1}$ . The reaction mixture is admixed with 630 g of completely ion-free water and adjusted to pH 8 with ethanolamine.

**Example 3** (reaction of an alkoxyated polyethyleneimine with succinic anhydride)

2000 g of an anhydrous ethoxylated-propoxylated polyethyleneimine (having 1.1% base nitrogen, a 63% polyoxyethylene content, a 1% polyoxypropylene content and an OH number of 72, average molar mass = 2200 g/mol) are charged to a reaction vessel and melted. 280 g of succinic anhydride and 20 g of p-toluenesulphonic acid are added and the reaction mixture is stirred at 110°C for 5 hours. The acid number of the reaction mixture was found to be 46. IR bands at 1730 and 1637  $\text{cm}^{-1}$ . The reaction mixture is admixed with 630 g of completely ion-free water and adjusted to pH 8 with 150 g of ethanolamine.

**Example 4** (reaction of an alkoxyated polyethyleneimine with succinic anhydride)

1000 g of an anhydrous ethoxylated-propoxylated polyethyleneimine (having 3% base nitrogen, a 55% polyoxyethylene content, a 3% polyoxypropylene content and an OH number of 172, average molar mass = 850 g/mol) are charged to a reaction vessel and melted. 380 g of succinic anhydride and 10 g of p-toluenesulphonic acid are added and the reaction mixture is stirred at 115°C for 5 hours. The acid number of the reaction mixture was found to be 177. IR bands at 1730, 1639 and 1574  $\text{cm}^{-1}$ . The reaction mixture is admixed with 400 g of completely ion-free water and adjusted to pH 8 with ethanolamine.

**Example 5** (reaction of an alkoxyated polyethyleneimine with phthalic anhydride)

1000 g of an anhydrous ethoxylated-propoxylated polyethyleneimine (having 3% base nitrogen, a 55% polyoxyethylene content, a 3% polyoxypropylene content and an OH number of 172, average molar mass = 850 g/mol) are charged to a reaction vessel and melted. 500 g of phthalic anhydride and 10 g of p-toluenesulphonic acid are added and the reaction mixture is stirred at 120°C for 5 hours. The acid number of the reaction mixture was found to be 141. IR bands at 1723 and 1640  $\text{cm}^{-1}$ . The reaction mixture is admixed with 500 g of completely ion-free water and adjusted to pH 8 with ethanolamine.

**Example 6** (reaction of an alkoxyated polyethyleneimine with phenyl isocyanate and subsequent functionalization with succinic anhydride)

2000 g of an anhydrous ethoxylated-propoxylated polyethyleneimine (having 1.1% base nitrogen, a 63% polyoxyethylene content, a 1% polyoxypropylene content and an OH number of 72, average molar mass = 2200 g/mol) are charged to a reaction vessel and melted. 85.2 g of phenyl isocyanate are added at 60°C over 10 minutes with stirring and are stirred in for 1 hour. 140 g of succinic anhydride and 1 g of p-toluenesulphonic acid are then added and the reaction mixture is stirred at 110°C for 2 hours. The acid number of the reaction mixture was found to be 34. The reaction

mixture is admixed with 630 g of completely ion-free water and adjusted to pH 8 with 150 g of ethanolamine.

**Example 7** (reaction of an alkoxyated polyethyleneimine with stearyl isocyanate and subsequent functionalization with succinic anhydride)

2000 g of an anhydrous ethoxylated-propoxylated polyethyleneimine (having 1.1% base nitrogen, a 63% polyoxyethylene content, a 1% polyoxypropylene content and an OH number of 72, average molar mass = 2200 g/mol) are charged to a reaction vessel and melted. 160 g of stearyl isocyanate are added at 60°C over 10 minutes with stirring and are stirred in for 1 hour. 140 g of succinic anhydride and 1 g of p-toluenesulphonic acid are then added and the reaction mixture is stirred at 110°C for 2 hours. The acid number of the reaction mixture was found to be 31. The reaction mixture is admixed with 630 g of completely ion-free water and adjusted to pH 8 with 150 g of ethanolamine.

**Example 8** (pigment preparation)

100 g of a 30% solution of the dispersant of Example 1 (30 g solids) and 310 g of completely ion-free water are introduced as an initial charge. 90 g of an acidic carbon black having a BET surface area of 180 m<sup>2</sup>/g and a pH of <4.5 for a 5% aqueous slurry (Spezialschwarz<sup>®</sup>4 Degussa) were stirred in using a dissolver until the entire carbon black was wetted. The pH was adjusted to about 7.5 with ethanolamine.

The suspension was then introduced into an open 1 l stirred media mill (from Sussmeier, Brussels) and ground using 1.1-1.4 mm zirconium oxide beads for 1 hour with cooling. The pH was readjusted if necessary during grinding. This pigment preparation was finished to form a printing ink:

6.94 g of pigment preparation and 18.06 g of base fluid were mixed, filtered through 5 µm and printed with an HP 6122 printer onto HP normal and premium paper.

The Y values measured in the Cielab system were 2.6 on normal paper and 1.9 on premium paper. Restarting printing after 24 h did not present any problems.

Y is a lightness parameter in the Cielab system and thus a measure of the colour strength of carbon blacks. The smaller the value, the blacker (i.e. stronger) the carbon black on the substrate (paper in this instance).

The fundamentals of colour measurement may be found in:

Farbmessung BAYER Farben Revue, Sonderheft 3/2D (1986)

**Example 9** (pigment preparation)

200 g of a dispersant according to Example 3 were dissolved in 3000 g of completely ion-free water. Then 800 g of Spezialschwarz 4 (Degussa) were stirred in using a dissolver and the pH was adjusted to 7.5 with ethanolamine. The dispersion was then ground in an Advantis V-15 recirculation bead mill using 0.6 to 0.8 mm zirconium silicate beads for 35 minutes with cooling. The pH was readjusted as necessary during grinding. The carbon black dispersion after grinding was filtered through a filter having a 10 µm pore size. 5 g of pigment preparation and 20 g of base fluid were mixed, filtered through 5 µm and printed on an HP 6122 printer onto normal and premium paper. The Y values measured in the Cielab system were 2.5 on normal paper and 1.9 on premium paper. Printing restart after 24 h was possible without problems.

**Example 10** (pigment preparation)

32 g of a dispersant from Example 4 were dissolved in 266.8 g of completely ion-free water. 100 g of Pigment Red 122 were then stirred in using a dissolver and the pH was adjusted to 7.5 with triethanolamine. The suspension was then introduced into an open 1 l stirred media mill (from Sussmeier, Brussels) and ground using 0.6-0.8 mm zirconium oxide beads for 2 hours with cooling. The pH was readjusted as necessary during grinding.

This pigment preparation was finished to form a printing ink: 2 g of the pigment preparation were mixed with 23 g of the base fluid, filtered through 5 µm and printed onto normal and premium paper using an HP 6122 printer. The brilliant print was streak free and a restart of printing was readily possible.

The normal paper colour locus was: L=53 a=52 b=-17 C=54.4

The premium paper colour locus was: L=44,5 a=62.3 b=-10 C=63.1

**Example 11** (pigment preparation)

274 g of a dispersant according to Example 5 (200 g solids) were dissolved in 3000 g of completely ion-free water. Then 800 g of Spezialschwarz 6 (Degussa) were stirred in using a dissolver and the pH was adjusted to 7.5 with ethanolamine. The dispersion was then ground in an Advantis V-15 recirculation bead mill using 1.1 to 1.3 mm zirconium silicate beads for 35 minutes with cooling. The pH was readjusted as necessary during grinding. The carbon black dispersion after grinding was filtered through a filter having a 10 µm pore size.

5 g of pigment preparation and 20 g of base fluid were mixed, filtered through 5 µm and printed on an HP 6122 printer onto normal and premium paper.

The Y values measured in the Cielab system were 2.8 on normal paper and 2.2 on premium paper. Printing restart after 24 h was possible without problems.

5 g of pigment preparation were mixed with 20 g of a solution consisting of 20% of glycerol, 10% of butyldiglycol, 5% of diethylene glycol and 65% of completely ion-free water, filtered through 5  $\mu\text{m}$  and printed onto normal and premium paper on an HP 6122 printer.

The Y values measured in the Cielab system were 3 on normal paper and 2.3 on premium paper.

(cf. in contrast values of a Comparative Test 2)

Similar values were incidentally obtained when butyltriglycol was used instead of butyldiglycol.

A restart of printing was readily possible after 24 h.

#### **Example 12** (pigment preparation)

402.8 g of completely ion-free water, 56.8 g of a 70.4% solution of a dispersant from Example 4 and 340.40 g of a water-moist press cake of Pigment Yellow 150 are slurried up and homogenized using a dissolver. The pH is adjusted to 8 with ethanolamine. The dispersion is ground with 400 ml of zirconium silicate beads (1.1-1.3 mm in diameter) in a laboratory bead mill for 1 hour. 1.875 g of this ground dispersion and 23.125 g of base fluid are mixed, filtered through 5  $\mu\text{m}$  and printed onto normal and premium paper on an HP 6122 printer. The prints were streak free and a printing restart after 24 h was possible without problems.

#### **Example 13**

32 g of a dispersant from Example 2 were dissolved in 286.8 g of completely ion-free water. 80 g of Chromophtal DPP (flame red FP = Pigment Red 254) were then stirred in using a dissolver and the pH was adjusted from 5.2 to 8 with ethanolamine. The suspension was then introduced into an open 1 l stirred media mill (from Sussmeier, Brussels) and ground using 1.1-1.25 mm zirconium oxide beads for 2 hours with cooling. The pH was readjusted as necessary during grinding.

This pigment preparation was finished to form a printing ink: 3.75 g of the pigment preparation were mixed with 21.25 g of the base fluid, filtered through 5  $\mu\text{m}$  without problems and printed onto normal and premium paper using an HP 6122 printer.

The brilliant print was streak free and a restart of printing was readily possible.

The normal paper colour locus was: L=60 a=54.3 b=25.92

The premium paper colour locus was: L=57.1 a=57.8 b=30.9

**Comparative Example 1** (alkoxylated polyethyleneimine only)

416.9 g of an ethoxylated-propoxylated polyethyleneimine (with 1.1% base nitrogen, 63% polyoxyethylene, 1% polyoxypropylene) were dissolved in 2871 g of completely ion-free water. 1100 g of an acidic carbon black having a BET surface area of 180 m<sup>2</sup>/g (pH of a 5% slurry is <4.5) were then stirred in using a dissolver and the pH was adjusted to 7.5 with ethanolamine. The dispersion was then ground in an Advantis V 15 recirculation bead mill using 0.6-0.8 mm zirconium silicate beads for 60 minutes. The pH was readjusted as necessary during grinding. 5 g of pigment preparation and 20 g of base fluid were mixed, filtered through 5 µm and printed onto normal and premium paper using an HP 6122 printer. The Y values measured in the Cielab system were 9.5 on normal paper and 3 on premium paper. A printing restart after 24 h was possible without problems.

**Comparative Example 2**

60 g of an ethoxylated-propoxylated polyethyleneimine (with 1.1% base nitrogen, 63% polyoxyethylene, 1% polyoxypropylene) and 240 g of a salt-free naphthalenesulphonic acid-formaldehyde condensate were dissolved in 3800 g of completely ion-free water. 900 g of an acidic carbon black having a BET surface area of 180 m<sup>2</sup>/g (pH of a 5% slurry is <4.5) were then stirred in using a dissolver and the pH was adjusted to 7.5 with ethanolamine (see Figure 2). The dispersion was then ground in an Advantis V 15 recirculation bead mill using 0.6-0.8 mm zirconium silicate beads for 60 minutes. The pH was readjusted as necessary during grinding. 5 g of pigment preparation and 20 g of base fluid were mixed, filtered through 5 µm and printed onto normal and premium paper using an HP 6122 printer. The Y values measured in the Cielab system were 3.5 on normal paper and 2.7 on premium paper. A printing restart after 24 h was possible without problems. 5 g of pigment preparation were mixed with 20 g of a solution consisting of 20% of glycerol, 10% of butyldiglycol, 5% of diethylene glycol and 65% of completely ion-free water, filtered through 5 µm and printed onto normal and premium paper using an HP 6122 printer. The Y values measured in the Cielab system were 4.3 on normal paper and 3.3 on premium paper. A restart of printing was readily possible after 24 h.

## Brief Explanation of the Drawings

Figure 1 illustrates the flocculation behaviour of a commercially available carbon black dispersion to which different solvents have been added.

Figure 2 illustrates the flocculation behaviour of a carbon black dispersion comprising a dispersant mixture of ethoxylated polyethyleneimine (molar mass about 2400 g/mol) (dispersant B2 from DE-A 10 026 466) and a naphthalenesulphonic acid-formaldehyde condensate as dispersant.

Figure 3 illustrates the flocculation behaviour of a carbon black dispersion comprising a dispersant prepared by sulphation of an ethoxylated polyethyleneimine and subsequent desalting as per Example 1.

Figure 4 illustrates the flocculation behaviour of a carbon black dispersion comprising a dispersant obtained by reaction of succinic anhydride and an ethoxylated polyethyleneimine of type B2 from DE-A 10026466.

## Claims

1. Polyalkylenepolyimines having alkoxy units and anionic groups, especially those from the group consisting of  $-\text{COO}^{\ominus}$ ,  $-\text{SO}_3^{\ominus}$ ,  $-\text{OSO}_3^{\ominus}$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$  and  $-\text{P}(\text{OR})\text{O}_2^{\ominus}$ , where R represents hydrogen or substituted or unsubstituted alkyl, cycloalkyl or aryl.
2. Process for preparing polyalkylenepolyimines according to Claim 1, characterized in that an alkoxyated polyalkylenepolyimine is reacted with an agent for introducing anionic groups, especially with di- to polycarboxylic acids or derivatives thereof, sulphonating, sulphating or phosphating agents.
3. Pigment preparations comprising
  - A) at least one pigment,
  - B) at least one alkoxyated polyalkyleneimine according to Claim 1.
4. Process for preparing pigment preparations as defined in Claim 3, characterized in that said components A) and B) are homogenized in the presence of water C1) and if appropriate C2), if appropriate freed of coarse particles, preferably by means of membranes or glass filters, and if appropriate the pigment preparation is dried.
5. Use of the pigment preparation of Claim 3 for printing sheetlike or three-dimensionally configured substrates, especially paper, by means of ink jet processes.

## Abstract

Polyalkylenepolyimines having alkoxy units and anionic groups, especially those from the group consisting of  $-\text{COO}^{\ominus}$ ,  $-\text{SO}_3^{\ominus}$ ,  $-\text{OSO}_3^{\ominus}$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$  and  $-\text{P}(\text{OR})\text{O}_2^{\ominus}$ , where R represents hydrogen or optionally substituted alkyl, cycloalkyl or aryl.

Fig. 1

Comparative Example, prior art

Dispersant from polyetherpolyol and anionic, sulfonated condensation product

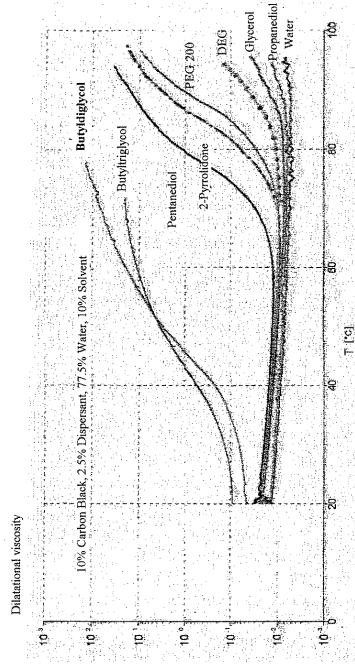


Fig. 2

Determination of flocculation temperature of a carbon black dispersion with

10% carbon black, 10% solvent, 2.5% of dispersant from anionic condensation product and ethoxylated polyetherurethane, 77.5% water

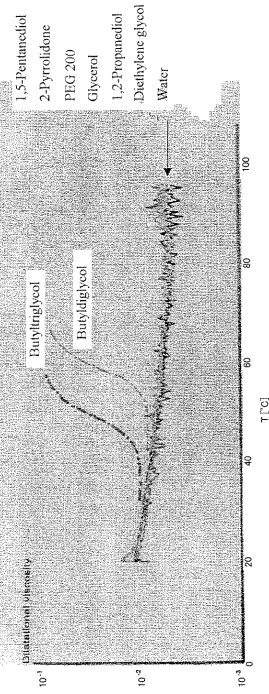


Fig. 3

Determination of flocculation temperature of a carbon black dispersion consisting of: 10% carbon black, 10% solvent, 77.5% water and 2.5% sulphated alkoxyated polyetherurethane

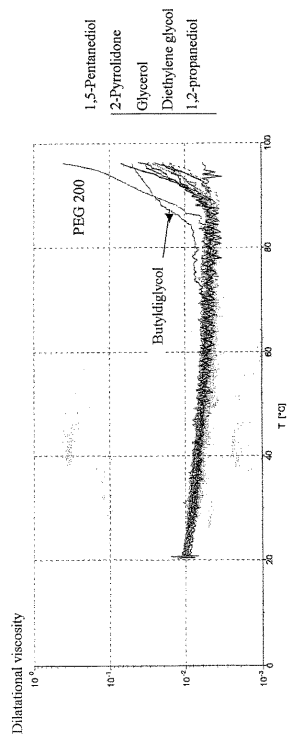


Fig. 4

Flocculation temperature of a carbon black dispersion consisting of: 10% carbon black, 10% solvent, 77.5% water and 2.5% of an alkoxyated polyetherurethane reacted with succinic anhydride

