



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 10 2006 022 450 A1 2007.11.15

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2006 022 450.7

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09C 1/56** (2006.01)

(22) Anmeldetag: 13.05.2006

**C09D 11/02** (2006.01)

(43) Offenlegungstag: 15.11.2007

(71) Anmelder:

LANXESS Deutschland GmbH, 51373 Leverkusen,  
DE

(72) Erfinder:

Sommermann, Thomas, Dr., 51467 Bergisch  
Gladbach, DE; Herrmann, Udo, Dr., 41541  
Dormagen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Wässrige Rußdispersionen für Ink-Jet**

(57) Zusammenfassung: Wässrige Rußpräparation, enthal-  
tend

- a) wenigstens einen Ruß und
- b) wenigstens ein neutralisiertes Sulfatierungsprodukt des  
Umsetzungsproduktes von Nitrobenzol und Anilin in Ge-  
genwart von Eisen(II)-chlorid.

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft wässrige Russpräparationen, darauf basierende Tinten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensional gestalteten Substraten mittels Ink-Jet-Verfahren.

**[0002]** Ruß als eingesetztes Schwarzpigment bietet im Vergleich zu Farbstoffmischungen eine wesentlich höhere Ozon- und Lichtbeständigkeit. Allerdings ist die einwandfreie Dispergierung der Pigmentpartikel eine unabdingbare Bedingung für den problemlosen Einsatz und für eine stabile Lagerung. Die Verdruckbarkeit auf den unterschiedlichen Druckern muss durch eine geeignete Viskosität eingestellt werden sein und das Andruckverhalten hat ebenfalls einwandfrei zu sein.

**[0003]** Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Verträglichkeit mit wasserlöslichen Lösungsmitteln, die in den Tintenformierungen in der Regel mit verwendet werden, um eine Flockulation zu verhindern.

**[0004]** Erste Patente, die die Verwendung von Pigmentrußen in Ink-Jet Tinten behandeln sind US-A 5 085 698 und US-A 5 320 668. Darin wird die Verwendung wasserlöslicher Acrylate als Dispergiermittel beschrieben.

**[0005]** Andere Dispergiermittelsysteme bestehen aus einem Gemisch funktionalisierter Polyether-Polyole und kondensierten Arylsulfonsäuren, wie sie in DE 19 801 759 A1 beschrieben sind.

**[0006]** Diese Dispersionen sind teilweise empfindlich gegenüber wasserlöslichen Lösungsmitteln, die ebenfalls am Pigment adsorbieren können. Dazu gehören z.B. Alkylpolyglycoether mit Alkylresten > 2 C-Atomen und < 8 C-Atomen, wobei der Polyethylenglycolrest 1 bis 6 Ethylenglycoleinheiten oder 1-3 Propylenglycoleinheiten umfasst.

**[0007]** Ein weiterer Ansatz besteht darin, die Pigmente mit dispergierenden Gruppen zu funktionalisieren (wie beispielsweise in US-A 5 554 739 und US-A 5 922 118). Der Nachteil dieser lösungsmittelstabilen Dispersionen ist allerdings die erhöhte Migrationsneigung und die damit verbundene geringere Wasserechtheit.

**[0008]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine Russdispersion enthaltend einen speziellen sulfierten schwarzen Kondensationsfarbstoff diese Nachteile überwindet.

**[0009]** Die Erfindung betrifft daher wässrige Russpräparationen, enthaltend

- wenigstens einen Ruß und
- wenigstens ein neutralisiertes Sulfatierungsprodukt des Umsetzungsproduktes von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Eisen(II)-chlorid.

**[0010]** Als Ruße der Komponente a) sind diejenigen Typen bevorzugt, die in einer 5 %igen wässrigen Aufschämmung einen pH Wert von < 4,5 aufweisen, wie Spezialschwarz® 4, Spezialschwarz® 4a, Spezialschwarz 5, Spezialschwarz 6, Spezialschwarz 100, Spezialschwarz 250, Spezialschwarz® 350 oder Spezialschwarz 550 der Firma Degussa sowie Farbruße der Typen FW 200, FW 2, W 2V, FW 285, FW 1, FW 18, S 160, S 170 oder der Printextypen V, 140U der Firma Degussa.

**[0011]** Die Komponente b) soll im Rahmen dieser Anmeldung als Acid Black 2 bezeichnet werden.

**[0012]** Der Sulfatierungsgrad von Acid Black 2 beträgt vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-%.

**[0013]** Die Umsetzung von Nitrobenzol von Anilin erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 170 bis 190°C unter Zusatz von Eisen II Chlorid, insbesondere während 10 bis 20 Stunden.

**[0014]** Die Sulfatierung erfolgt vorzugsweise mit Sulfiermitteln wie Schwefelsäure, Oleum, Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder  $\text{SO}_3$ . Bevorzugt ist 96 %ige Schwefelsäure, insbesondere bei einer Temperatur von 95-97°C oder 5-30 %iges Oleum, insbesondere bei einer Temperatur von 0-20°C, bevorzugt bei 8-12°C.

**[0015]** Beispielsweise wird mit 96 %iger Schwefelsäure, vorzugsweise 0,5-3 h, insbesondere 1-1,5 Stunden sulfatiert, mit 20 % Oleum wird vorzugsweise 12 Stunden sulfatiert. Das so gewonnene Sulfatierungsprodukt wird dann neutralisiert.

**[0016]** Zur Neutralisation werden vorzugsweise Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumhydroxid sowie wasserlösliche Amine wie Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methyldiethanolamin, N,N'-Dimethylaminoethanol, Propanolamin, Butanolamin oder Aminomethylpropanolamin eingesetzt.

**[0017]** Bei der erfindungsgemäßen Russpräparationen handelt es sich vorzugsweise um eine Rußdispersion.

**[0018]** Die erfindungsgemäße Rußpräparation ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, dass die Präparation aus mehr als 90 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 95 Gew.-%, insbesondere mehr als 99 Gew.-% der Komponenten a), b) und wässrigem Medium besteht.

**[0019]** Das wässrige Medium liegt dabei vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 88, insbesondere von 5-60 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, vor. Als wässriges Medium ist entweder Wasser allein oder ein Gemisch aus Wasser mit organischen Lösungsmitteln zu verstehen, wobei diese vorzugsweise eine Wasserlöslichkeit von mehr als 5 g/l bei 20°C aufweisen.

**[0020]** Bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Russpräparation weniger als 0,5 Gew.-%, insbesondere weniger als 0,2 Gew.-% Salz, bezogen auf die Präparation.

**[0021]** Bevorzugt enthält die Rußpräparation 3-50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 45 Gew.-% der Komponente a).

**[0022]** Bevorzugt wird 5-35 Gew.-%, insbesondere 8-25 Gew.-% der Komponente b), bezogen auf die Präparation eingesetzt.

**[0023]** Als geeignete organische Lösungsmittel kommen in Frage:

Aliphatische C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> Alkohole, linear oder verzweigt, Pentandiol, aliphatische Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Diacetonalkohol, Polyole wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyglycole mit einer Molekülmasse von 200-2000 g/mol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Trimethylolpropan, Glycerin, Thiodiglycol, 2-Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, 1,3-Dimethyl-imidazolidinon, Dimethylacetamid sowie Dimethylformamid.

**[0024]** Auch Gemische der erwähnten Lösungsmittel kommen in Betracht.

**[0025]** Die Menge des organischen Lösungsmittels beträgt vorzugsweise 0-50 %, insbesondere 0-35 %. Weiterhin kann die Pigmentpräparation Mittel zur Einstellung der Viskosität enthalten wie z.B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Methylcellulose, Xanthane, soweit sie die Stabilität, das Druckverhalten und das Trocknungsverhalten auf Papier nicht negativ beeinflussen.

**[0026]** Zur Einstellung des pH-Wertes kann die Pigmentpräparation pH-Regler wie NaOH, KOH, Aminoethanol, Aminomethylpropanol, Triethanolamin, N,N-Dimethylaminoethanol, Diethanolamin oder Methyldiethanolamin enthalten.

**[0027]** Die Rußpräparation kann weiterhin von groben Partikeln befreit werden, vorzugsweise mittels einer 1-10 µm Membran oder eines Glasfilters.

**[0028]** Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Russpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponente a) und b) gemeinsam in einem wässrigen Medium, vorzugsweise Wasser homogenisiert.

**[0029]** Zur Homogenisierung werden die Einzelkomponenten vorzugsweise in einem Dissolver angeschlagen und anschließend in einer Hochenergiepermühle beispielsweise mit Zirkonoxidperlen gemahlen.

**[0030]** Die Präparation wird in der Regel danach filtriert, beispielsweise über 1-10 µm Membran- oder Glasfaserfilter.

**[0031]** Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen zeigen eine hervorragende Lagerstabilität und liefern sowohl auf thermischen bubble jet-(HP, Canon, Encad) als auch auf Piezodruckern (Epson, Mutoh) Drucke mit hoher optischer Dichte und ausgezeichneter Kantenschärfe.

**[0032]** Die Erfindung betrifft weiterhin wässrige Tinten, d.h. erfindungsgemäße Rußpräparation enthaltend

wenigstens ein oben beschriebenes Lösungsmittel. Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Tinten weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 6 Gew.-% der beiden Komponenten a) und b).

**[0033]** Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Rußpräparationen oder Tinten zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensional gestalteten Substraten mittels Ink-Jet-Verfahren.

**[0034]** Tabelle 1 zeigt die Konstanz der optischen Dichten auf verschiedenen Papieren und mit verschiedenen Mengen Acid Black 2.

**[0035]** Die optische Dichte der Ausdrucke wurde mit einem Meßgerät der Firma QEA = Quality Engineering Associates Inc. bestimmt.

#### Beispiele

##### Herstellung von Acid Black 2

###### a) Umsetzungsprodukt aus Nitrobenzol und Anilin

**[0036]** Nitrobenzol (12 Mol); Anilin (17 Mol) und Eisen-(II)-chlorid (2 Mol) werden bei ca. 180°C über 16 h zur Reaktion gebracht. Die in einem Überschuss an Anilin gelöste Nigrosinschmelze wird dann auf verdünnte Na-tronlauge ausgetragen und verrührt. Die wässrige Phase nimmt die Eisensalze auf, aus der organischen Phase wird durch Abdestillieren und Eintrocknung die Nigrosinbase gewonnen. Der so gewonnene Feststoff wird nachfolgend als Solvent Black 7 bezeichnet.

###### b) Sulfatierung

**[0037]** In einem 50 l Rührgefäß werden 16,3 l 96 %ige Schwefelsäure vorgelegt. Portionsweise werden unter Rühren 10 kg Solvent Black7 eingetragen.

**[0038]** Die Temperatur wird bei 90°C gehalten bis eine vollständige Lösung entstanden ist.

**[0039]** In einem Verdünnungsgefäß werden 185 l VE (vollentsalztes) Wasser vorgelegt und die Reaktionsmischung so eingetragen, dass die Temperatur 70-80°C beträgt. Das Produkt wird auf einer Filterpresse isoliert. (Nigrosin Rohware)

**[0040]** 26 kg Wasser und 1,85 l 50 %ige Natriumhydroxidlösung werden in einem Rührgefäß vorgelegt und man trägt unter Rühren 33,3 kg Nigrosin Rohware ein. Die so erhaltene Lösung enthält Acid Black 2.

###### c) Reinigung von Acid Black 2

**[0041]** Die Lösung wird über einen 25 µm Filter filtriert.

**[0042]** Diese Lösung wird mit VE Wasser auf die gewünschte Konzentration eingestellt und in einer Druckpermeationsanlage so weit entsalzt, dass der Salzgehalt kleiner als 0,5 % ist. Dieses Nigrosin wird als Dispergiermittel in den folgenden Beispielen eingesetzt.

#### Basisflüssigkeit für Druckversuche mit Pigmenttinten:

15 % 1,5-Pentandiol

10 % Polyethylenglycol 200

5 % 2-Pyrrolidon

70 % vollentsalztes Wasser

**[0043]** Die homogenisierten Rußdispersionen werden durch Verdünnung mit der Basisflüssigkeit auf einen Pigmentgehalt von 5 % eingestellt und dann verdruckt.

## Beispiel 1

Tabelle 1 OD = optische Dichte

Rußgehalt*	Acid Black 2**	OD HP Bright white***	OD HP Premium****
18 %	2 %	1,5	1,63
18 %	3 %	1,5	1,63
18 %	4 %	1,5	1,63

\* bezogen auf die Rußdispersion

\*\* bezogen auf Rußdispersion

\*\*\* Papier mit 80 g/m<sup>2</sup> von HP

\*\*\*\* Papier mit 100 g/m<sup>2</sup> und einseitig Oberflächen vergütet von HP

**[0044]** Die aus den erfundungsgemäßen Rußdispersionen hergestellten Tinten wurden mit einem HP 6122 Tintenstrahldrucker verdruckt.

## Beispiel 2

**[0045]** In einem 20 Liter Gefäß werden 11990 g vollentsalztes (VE) Wasser, 2660 g der nach der obigen Vorschrift c) erhaltenen Acid Black 2-Lösung mit einem Feststoffgehalt von 30,0 % und 300 g Ethanolamin eingetragen. Diese Mischung wird 15 Minuten mit einem Dissolver homogenisiert. 5000g Spezialschwarz S4 (Degussa) werden unter Rühren portionsweise eingetragen.

**[0046]** Diese Dispersion wird 7 Stunden auf einer Perlmühle (Drais V-15) im Kreislauf gemahlen, wobei der Fluss 260 kg/Stunde ist. Der Perlendurchmesser liegt zwischen 0,7 und 0,9 mm. Das Produkt wird über 10µm Plattenfilter filtriert.

**[0047]** Mit der Basisflüssigkeit wird eine Tinte mit 5% Pigmentgehalt hergestellt und mit einem Encad Novajet® 700 auf einem Premiumpapier (180g/m<sup>2</sup>) verdruckt. Die optische Dichte wurde mit 1,6 bestimmt.

## Beispiel 3

**[0048]** In einem 5 Liter Gefäß werden 2570 g VE Wasser, 400 g Acid Black 2-Lösung, erhalten nach der obigen Vorschrift c) mit einem Feststoffgehalt von 30 % und 30g Ethanolamin angeschlagen und mit einem Dissolver homogenisiert. 750 g Farbruß FW2 der Firma Degussa werden portionsweise unter Rühren eingetragen.

**[0049]** Diese Dispersion wird 1,5 Stunden mit einem Durchfluss von 150 l/h an einer Perlmühle (Drais V-15) gemahlen und abschließend über 1,2 µm filtriert.

**[0050]** Mit der Basisflüssigkeit wird eine Tinte mit 5% Pigmentgehalt hergestellt und auf einem Epson C-82 verdruckt.

**[0051]** Auf HP Bright white Papier ergibt sich eine optische Dichte von 1,4.

**[0052]** Auf HP Premium Papier ergibt sich eine optische Dichte von 1,45.

## Beispiel 4

**[0053]** In einem 5 Liter Gefäß werden 1818 g VE Wasser, 400 g Acid Black 2-Lösung, erhalten nach der obigen Vorschrift c) mit einem Feststoffgehalt von 30 % und 30g Ethanolamin angeschlagen und mit einem Dissolver homogenisiert. 750 g Spezialruß S 6 werden portionsweise unter Rühren eingetragen.

**[0054]** Diese Dispersion wird 2 Stunden mit einem Durchfluss von 150 l/h an einer Perlmühle (Drais V-15) gemahlen und abschließend über 1,2 µm filtriert.

**[0055]** Mit der Basisflüssigkeit wird eine 5 % Rußtinte hergestellt und auf einem HP Deskjet® 1280 verdruckt.

**[0056]** Auf HP Bright white Papier ergibt sich eine optische Dichte von 1,32.

**[0057]** Auf HP Premium Papier ergibt sich eine optische Dichte von 1,5.

### Patentansprüche

1. Wässrige Rußpräparation enthaltend

a) wenigstens einen Ruß und

b) wenigstens ein neutralisiertes Sulfatierungsprodukt des Umsetzungsproduktes von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Eisen(II)-chlorid.

2. Wässrige Rußpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Präparation aus mehr als 90 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 95 Gew.-%, insbesondere mehr als 99 Gew.-% aus den Komponenten a), b) und wässrigen Medium besteht.

3. Wässrige Rußpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Salzgehalt kleiner 0,5 Gew.-%, insbesondere kleiner 0,2 Gew.-%, bezogen auf die Präparation beträgt.

4. Wässrige Rußpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 45 Gew.-% der Komponente a) enthält.

5. Wässrige Russpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 25 Gew.-% der Komponente b) enthält.

6. Verfahren zur Herstellung von Russpräparation gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponente a) und b) gemeinsam in einem wässrigen Medium homogenisiert.

7. Wässrige Tinten, enthaltend

a) wenigstens einen Ruß

b) wenigstens ein neutralisiertes Sulfatierungsprodukt des Umsetzungsproduktes von Nitrobenzol und Anilin in Gegenwart von Eisen(II)-chlorid und

c) wenigstens ein organisches Lösungsmittel, insbesondere eines aus der Gruppe der aliphatischen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkohole, aliphatische Ketone, Polyole, Polyglykole mit einer Molmasse von 200-2000 g/mol, 2-Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, 1,3-Dimethyl-imidazolidion, Dimethylacetamid sowie Dimethylformamid.

8. Wässrige Tinten gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt der Komponente a) und b) gemeinsam, bezogen auf die Tinte kleiner 10 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 6 Gew.-% beträgt.

9. Verwendung der Russpräparationen gemäß Anspruch 1 oder der Tinten gemäß Anspruch 7 zum Bedrucken von flächigen oder dreidimensional gestalteten Substraten mittels Ink-Jet-Verfahren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen