



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 10 417 T2** 2006.11.23

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 355 998 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09D 11/00** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 10 417.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/03078**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 707 679.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/062906**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.02.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **15.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.10.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **05.04.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **23.11.2006**

(30) Unionspriorität:

**266397 P      02.02.2001      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(73) Patentinhaber:

**Cabot Corp., Boston, Mass., US**

(72) Erfinder:

**ADAMS, E., Curtis, Watertown, MA 02472, US**

(74) Vertreter:

**FUCHS, MEHLER, WEISS & FRITZSCHE, 81545  
München**

(54) Bezeichnung: **TINTENZUSAMMENSETZUNG ENTHALTEND SALZE VON POLYVALENTEN IONEN**

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

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

## Beschreibung

### HINTERGRUND DER ERFINDUNG

#### 1. Gebiet der Erfindung.

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Tintenzusammensetzungen, die ein flüssiges Vehikel, mindestens ein modifiziertes Pigment, das ein Pigment umfasst, an das mindestens eine funktionelle organische Gruppe gebunden ist, mindestens ein Salz mit einem polyvalenten Ion und mindestens ein Polymer umfassen.

#### 2. Beschreibung des Standes der Technik.

**[0002]** Tintenzusammensetzungen können in verschiedene Klassifikationen eingestuft werden. Beispiele umfassen Drucktinten, UV-härtbare Tinten, Tinten für Ball-Point-Stifte und Stempelkissen oder Markierungstinten. Im Allgemeinen besteht eine Tintenzusammensetzung aus einem Vehikel, das eine Trägerfunktion aufweist, einem Färbemittel wie beispielsweise einem Farbstoff oder Pigment und Zusätzen und/oder Kosolventien, um das Verhalten der Tinte einzustellen.

**[0003]** Die Verwendung von Pigmenten, insbesondere von modifizierten Pigmenten als Färbemittel in wässrigen und nicht-wässrigen Tintenzusammensetzungen, wird immer bekannter, da die Dispergierbarkeit und die Dispersionsstabilität dieser Tintenzusammensetzungen sich verbessert hat. Pigmente bieten gegenüber löslichen Farbstoffen einige Vorteile, einschließlich einer verbesserten Wasserfestigkeit und einer größeren Lichtstabilität. Wässrige und nicht-wässrige Tintenzusammensetzungen, die Beispiele für modifizierte Pigmente umfassen, sind in den US-Patenten Nr. 5,571,311, 5,713,988, 5,672,198 und 5,707,432 sowie in der PCT-Veröffentlichung WO99/51690 beschrieben worden, deren sämtliche Beschreibungen hiermit in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen werden.

**[0004]** Die Verwendung von polyvalenten Metallen in Tintenstrahlanwendungen ist beispielsweise beschrieben worden in den US-Patenten Nr. 5,373,045, 5,180,774 und 5,498,661, den Europäischen Patenten Nr. 867484 und 900831 und JP 10046077 A2, JP 63227674 A2, JP 63056578 A2, JP 62215673 A2. Es sind jedoch verschiedene Techniken erforderlich, um die Destabilisierung und das Ausflocken der Pigment-Färbemittel-Dispersionen zu verhindern. Beispielsweise wird das Metallion entweder in einer separaten Tintenzusammensetzung oder als eine Komponente des zu bedruckenden Substrats von dem Farbmittelteil der Tinte getrennt gehalten. Diese Vorgehensweise vermeidet die Bildung von Viskosität und den Verlust der kolloidalen Stabilität, die bei Vorliegen des polyvalenten Ions in der vollständig formulierten Tinte erfolgen können.

**[0005]** Obwohl verbesserte Tintenzusammensetzungen, insbesondere Tintenstrahl-Tintenzusammensetzungen, mit zunehmendem Fortschritt des Standes der Technik verfügbarer werden, besteht ein Bedürfnis, Tintenzusammensetzungen mit einer guten Dispersionsstabilität und darüber hinaus guter Druckbarkeit und gutem Druckverhalten bereitzustellen.

### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0006]** Die vorliegende Erfindung betrifft Tintenzusammensetzungen, die ein flüssiges Vehikel, mindestens ein modifiziertes Pigment, das ein Pigment umfasst, an das mindestens eine funktionelle organische Gruppe gebunden ist, mindestens ein Salz mit einem polyvalenten Ion und mindestens ein Polymer umfassen. Das polyvalente Ion kann kationisch oder anionisch sein und ist in der Lage, mit der funktionellen Gruppe des Pigments zu koordinieren.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren zum Erzeugen eines Bildes, das die Schritte umfasst, dass die zuvor beschriebenen Tintenzusammensetzungen in eine Druckvorrichtung und Erzeugen eines Bildes auf einem Substrat eingebracht werden.

**[0008]** Sowohl die vorstehende allgemeine Beschreibung als auch die folgende ausführliche Beschreibung sollen lediglich beispielhaft sein und der Erläuterung dienen und sollen die vorliegende Erfindung gemäß den Ansprüchen weiter erläutern.

### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0009]** Die vorliegende Erfindung betrifft Tintenzusammensetzungen, die ein flüssiges Vehikel, mindestens

ein modifiziertes Pigment, mindestens ein Salz, das ein polyvalentes Ion aufweist, und mindestens ein Polymer gemäß der Definition von Anspruch 1 umfassen.

**[0010]** Wie zuvor beschrieben, umfassen Tintenzusammensetzungen im Allgemeinen ein flüssiges Vehikel, ein Farbmittel und andere Zusätze und/oder Kosolventien, die zum Einstellen des Verhaltens verwendet werden. Das flüssige Vehikel agiert als ein Träger. Das Vehikel für die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen kann entweder ein wässriges oder ein nicht-wässriges Vehikel sein. Vorzugsweise ist das Vehikel ein wässriges Vehikel und die Tintenzusammensetzung ist eine wässrige Tintenzusammensetzung. Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung ist vorzugsweise eine TintenstrahlTintenzusammensetzung.

**[0011]** In diese Tintenzusammensetzungen können auch geeignete Additive eingearbeitet werden, um ihnen eine Reihe gewünschter Eigenschaften zu verleihen, während die Stabilität der Zusammensetzungen aufrecht erhalten wird. Beispielsweise können Surfactants zugegeben werden, um die kolloidale Stabilität der Zusammensetzung weiter zu verbessern. Es sind auch andere Zusätze auf diesem Gebiet gut bekannt und diese umfassen Befeuchtungsmittel, Biozide, Bindemittel, Trocknungsbeschleuniger, Eindringhilfen und dergleichen. Die Menge eines speziellen Additivs hängt ab von einer Reihe von Faktoren, liegt jedoch im Allgemeinen in einer Menge im Bereich zwischen 0% und 40% vor.

**[0012]** Zusätzlich können Tintenzusammensetzungen auch Farbstoffe aufweisen, um die Farbbalance zu modifizieren und die optische Dichte einzustellen. Solche Farbstoffe schließen Lebensmittelfarbstoffe, FD&C-Farbstoffe, Derivate von Phthalocyanintetrasulfonsäuren, einschließlich Kupferphthalocyaninderivaten, Tetranatriumsalzen, Tetraammoniumsalzen, Tetrakaliumsalzen, Tetralithiumsalzen und dergleichen mit ein.

**[0013]** Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen umfassen mindestens ein modifiziertes Pigment. Für die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen sind mehrere Pigmenttypen brauchbar. Die zu modifizierenden Pigmente können Pigmente sein, die herkömmlicherweise in Tintenzusammensetzungen (einschließlich Tintenstrahl-Tintenzusammensetzungen), Beschichtungszusammensetzungen (einschließlich Formulierungen für Anstriche), flüssigen und festen Tonern, Filmen, Kunststoffen, Kautschuken und dergleichen sein, sind jedoch nicht darauf beschränkt.

**[0014]** Die zu modifizierenden Pigmente können aus einem weiten Bereich herkömmlicher Farbpigmente ausgewählt werden. Vorzugsweise ist das Pigment ein weißes Pigment, ein schwarzes Pigment, ein blaues Pigment, ein braunes Pigment, ein Cyan-Pigment, ein grünes Pigment, ein violettes Pigment, ein Magenta-Pigment, ein rotes Pigment oder ein gelbes Pigment oder Tönungen oder Kombinationen davon. Geeignete Klassen von Farbpigmenten umfassen beispielsweise Anthrachinone, Phthalocyaninblau-Pigmente, Phthalocyaningrün-Pigmente, Diazos, Monoazos, Pyranthrone, Perylene, heterozyklische Gelbpigmente, Chinacridone, Diketopyrrolo-pyrrole und (Thio)indigoide. Repräsentative Beispiele für Phthalocyaninblau-Pigmente umfassen Kupferphthalocyaninblau und Derivate davon (Pigment Blue 15). Repräsentative Beispiele für Chinacridone umfassen Pigment Orange 48, Pigment Orange 49, Pigment Red 122, Pigment Red 192, Pigment Red 202, Pigment Red 206, Pigment Red 207, Pigment Red 209, Pigment Violet 19 und Pigment Violet 42. Repräsentative Beispiele für Anthrachinone umfassen Pigment Red 43, Pigment Red 194 (Perinone Red), Pigment Red 216 (Brominated Pyanthrone Red) und Pigment Red 226 (Pyranthrone Red). Repräsentative Beispiele für Perylene umfassen Pigment Red 123 (Vermillion), Pigment Red 149 (Scarlet), Pigment Red 179 (Maroon), Pigment Red 190 (Red), Pigment Violet, Pigment Red 189 (Yellow Shade Red) und Pigment Red 224. Repräsentative Beispiele für Thioindigoide umfassen Pigment Red 86, Pigment Red 87, Pigment Red 88, Pigment Red 181, Pigment Red 198, Pigment Violet 36 und Pigment Violet 38. Repräsentative Beispiele für heterozyklische Gelbpigmente umfassen Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 65, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 110, Pigment Yellow 117, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 138 und Pigment Yellow 151. Ein repräsentatives Beispiel für die Diketopyrrolo-pyrrole umfasst Pigment Red 254. Solche Pigmente sind im Handel erhältlich entweder in Pulverform oder als Presskuchen aus einer Reihe von Quellen einschließlich BASF Corporation, Engelhard Corporation und Sun Chemical Corporation. Beispiele für andere geeignete Farbpigmente sind im Colour Index, 3. Ausgabe (The Society of Dyers and Colourists, 1982) beschrieben. Repräsentative Beispiele für schwarze Pigmente umfassen verschiedene Ruße (Pigment Black 7) wie Kanalruße, Furnace-Ruße und Lampenruße und umfassen beispielsweise Ruße, die unter den Marken Regal®, Black Pearls, Elfex®, Monarch®, Mogul® und Vulcan® von Cabot Corporation erhältlich sind (wie Black Pearls®2000, Black Pearls®1400, Black Pearls®1300, Black Pearls®1100, Black Pearls®1000, Black Pearls®900, Black Pearls®880, Black Pearls®800, Black Pearls®700, Black Pearls®L, Elfex®8, Monarch®1400, Monarch®1300, Monarch®1100, Monarch®1000, Monarch®900, Monarch®880, Monarch®800, Monarch®700, Mogul®L, Regal®330, Regal®400, Vulcan®P). Andere geeignete Ruße umfassen, sind jedoch nicht auf diese beschränkt, Printex 40, Printex 80, Printex 300, Prin-

tex L, Printex U, Printex V, Special Black 4, Special Black 5, FW200 (der vorgenannte ist von der Degussa Corporation erhältlich), Raven 780, Raven 890, Raven 1020, Raven 1040, Raven 1255, Raven 1500, Raven 5000, Raven 5250 (der vorgenannte ist von Columbian Chemical Corporation erhältlich) und MA100 und MA440, die von Mitsubishi Chemical Corporation erhältlich sind.

**[0015]** Andere geeignete Pigmente, die zum Umfang der vorliegenden Erfindung gehören, umfassen Rußprodukte wie Graphit, Ruß, glasartigen Kohlenstoff, Kohlenstofffasern, aktivierte Holzkohle und Aktivkohle. Der Kohlenstoff kann vom kristallinen oder amorphen Typ sein. Fein zerteilte Formen der zuvor genannten sind bevorzugt; es ist auch möglich, Gemische verschiedener Kohlenstoffe zu verwenden.

**[0016]** Die Pigmente weisen üblicherweise einen breiten Bereich von BET-Oberflächen auf, die mittels Stickstoffadsorption gemessen werden. Vorzugsweise weist das Pigment eine Oberfläche gleich oder größer als 10 m<sup>2</sup>/g auf und bevorzugter gleich oder größer als 100 m<sup>2</sup>/g, wodurch es einer kleineren Primär/Aggregat-Partikelgröße entspricht. Es wurde gefunden, dass solche Oberflächen nach den Nachbearbeitungstechniken eine gleichförmigere Verteilung und effiziente Konzentrationen des Behandlungsmittels auf dem Pigment und eine höher prozentige Ausbeute des modifizierten Pigments bereitstellen. Wenn die bevorzugte größere Oberfläche des Pigments (was einer geringeren Partikelgröße entspricht) nicht ohne weiteres verfügbar ist, ist es für den Fachmann ohne weiteres ersichtlich, dass das Pigment einer herkömmlichen Größenverminderung oder Verkleinerungstechniken unterzogen werden kann, wie beispielsweise Kugel- oder Strahlmahlen, um das Pigment zu der gewünschten Partikelgröße zu reduzieren.

**[0017]** Das in der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung verwendete modifizierte Pigment umfasst ein Pigment, an das mindestens eine funktionelle organische Gruppe gebunden ist. Die funktionelle Gruppe kann je nach dem Vehikel, das für die Tintenzusammensetzung verwendet wird, sowie den gewünschten Verhaltenseigenschaften der Tinte und des Drucks variieren. Dies erlaubt eine größere Flexibilität durch Maßschneidern des Pigments auf die spezifische Anwendung. Die funktionelle Gruppe ist eine Gruppe, die in der Lage ist, mit dem polyvalenten Ion des Salzes, wie im folgenden beschrieben, zu koordinieren oder assoziieren. Der hier verwendete Begriff „Koordinieren“ betrifft die Interaktion des polyvalenten Ions und der funktionellen Gruppe des Pigments. Die Interaktion kann eine Bindung bilden und diese Bindung kann ionisch, kovalent oder teilweise ionisch oder kovalent sein. Repräsentative Beispiele für koordinierende funktionelle Gruppen umfassen Carbonyle, Carboxylate, Catechole, Hydroxylamine, Oxime, Thiole, Di-pyridine und Hydroxy-chinoline.

**[0018]** Die an das modifizierte Pigment gebundene funktionelle Gruppe umfasst mindestens eine organische Gruppe. Die organische Gruppe ist eine ionische Gruppe, eine ionisierbare Gruppe oder ein Gemisch aus einer ionischen Gruppe und einer ionisierbaren Gruppe. Eine ionische Gruppe ist entweder anionisch oder kationisch und ist mit einem Gegenion entgegengesetzter Ladung assoziiert, einschließlich anorganischer oder organischer Gegenionen wie Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NR<sub>4</sub><sup>+</sup>, Acetat, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, R'SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, R'OSO<sub>3</sub><sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup>, wobei R' für Wasserstoff oder eine organische Gruppe wie eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- und/oder Alkylgruppe steht. Eine ionisierbare Gruppe ist eine Gruppe, die in der Lage ist, in dem verwendeten Medium eine ionische Gruppe zu bilden. Somit ist die organische Gruppe eine ionische organische Gruppe. Ionische organische Gruppen umfassen die im US-Patent Nr. 5,698,016, dessen Beschreibung hiermit durch Bezugnahme vollständig aufgenommen wird, beschriebenen Gruppen.

**[0019]** Negativ geladene organische ionische Gruppen können aus Gruppen gebildet werden, die ionisierbare Substituenten aufweisen, die Anionen bilden können, wie saure Substituenten, oder sie können das Anion in den Salzen ionisierbarer Substituenten sein. Wenn der ionisierbare Substituent ein Anion bildet, weist der ionisierbare Substituent vorzugsweise einen pK<sub>a</sub> von weniger als 11 auf. Die organische ionische Gruppe kann darüber hinaus aus einer Spezies gebildet werden, die ionisierbare Gruppen mit einem pK<sub>a</sub> von weniger als 11 aufweist und Salzen ionisierbarer Substituenten, die einen pK<sub>a</sub> von weniger als 11 aufweisen. Der pK<sub>a</sub> des ionisierbaren Substituenten bezieht sich auf den pK<sub>a</sub> des ionisierbaren Substituenten als Ganzes, nicht nur auf den des sauren Substituenten. Bevorzugter beträgt der pK<sub>a</sub> weniger als 10 und am meisten bevorzugt weniger als 9.

**[0020]** Repräsentative Beispiele ionischer Gruppen umfassen -COO<sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -HPO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -OPO<sub>3</sub><sup>-2</sup> und -PO<sub>3</sub><sup>-2</sup>. Repräsentative Beispiele ionisierbarer Gruppen umfassen -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -CONHOH, -R'SH, -R'OH und -SO<sub>2</sub>NHCOR', wobei R' für Wasserstoff oder eine organische Gruppe wie beispielsweise eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- und/oder Alkylgruppe steht. Besonders bevorzugte Spezies sind -COO<sup>-</sup> und -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Vorzugsweise wird die ionische organische Gruppe aus einer substituierten oder unsubstituierten Carboxyphenylgruppe oder einer substituierten oder unsubstituierten Sulfophenylgruppe gebildet. Spezifische io-

nische organische Gruppen sind  $-C_6H_4CO_2^-$ ,  $-C_6H_3(OH)CO_2^-$  und  $-C_6H_4SO_3^-$ .

**[0021]** Positiv geladene organische ionische Gruppen können aus protonierten Aminen, die an das Pigment gebunden sind, gebildet werden. Vorzugsweise weist eine organische Gruppe einen Aminsubstituenten auf, der einen  $pK_b$  von weniger als 5 aufweist. Positiv geladene organische ionische Gruppen können quaternäre Ammoniumgruppen ( $-NR'_3^+$ ) und quaternäre Phosphoniumgruppen ( $-PR'_3^+$ ) sein, wobei  $R'$  für Wasserstoff oder eine organische Gruppe wie beispielsweise eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- und/oder Alkylgruppe steht. Beispielsweise können Amine in sauren Medien unter Bildung von Ammoniumgruppen protoniert werden. Quaternisierte zyklische Ammoniumionen und quaternisierte aromatische Ammoniumionen können ebenfalls als die organische ionische Gruppe verwendet werden. Somit können N-substituierte Pyridinium-Spezies, wie N-Methylpyridyl diesbezüglich verwendet werden. Beispiele für kationische organische Gruppen umfassen, sind jedoch nicht auf diese beschränkt,  $-3-C_5H_4N(C_2H_5)^+$ ,  $-3-C_5H_4N(CH_3)^+$ ,  $-3-C_5H_4N(CH_2C_6H_5)^+$ ,  $-C_6H_4(NC_5H_5)^+$ ,  $-C_6H_4COOH_2N(CH_3)_3^+$ ,  $-C_6H_4COCH_2(NC_5H_5)^+$ ,  $-C_6H_4SO_2NH(C_4H_3N_2H^+)$ ,  $-C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$ ,  $-C_6H_4NH_3^+$ ,  $-C_6H_4NH_2(CH_3)^+$ ,  $-C_6H_4NH(CH_3)_2^+$ ,  $-C_6H_4N(CH_3)_3^+$ ,  $-C_6H_4CH_2NH_3^+$ ,  $-C_6H_4CH_2NH_2(CH_3)^+$ ,  $-C_6H_4CH_2NH(CH_3)_2^+$ ,  $-C_6H_4CH_2N(CH_3)_3^+$ ,  $-C_6H_4CH_2CH_2NH_3^+$ ,  $-CH_2CH_2NH_2(CH_3)^+$ ,  $-C_6H_4CH_2CH_2NH(CH_3)_2^+$  und  $-C_6H_4CH_2CH_2N(CH_3)_3^+$ . Andere substituierte oder unsubstituierte Arylen- oder Heteroarylengruppen können anstelle der in den vorherigen Strukturen angegebenen  $C_6H_4$ -Gruppen verwendet werden. Vorzugsweise ist die kationische organische Gruppe  $-NR'_3^+$ , wobei  $R'$  eine Alkylgruppe oder eine Arylgruppe ist. Eine andere bevorzugte Gruppe ist  $-C_5H_4N-R^+$ , wobei  $R'$  eine Alkylgruppe wie beispielsweise eine Methylgruppe oder eine Benzylgruppe ist.

**[0022]** In einer anderen Ausführungsform ist die funktionelle Gruppe, die an das modifizierte Pigment gebunden ist, polymer. Die gebundenen Polymergruppen können als individuelle gebundene Ketten oder als eine Beschichtung auf dem Pigment vorliegen, wie im folgenden beschrieben wird.

**[0023]** Beispielsweise kann die funktionelle Gruppe, die an die modifizierten Pigmente gebunden ist, mindestens eine organische Gruppe umfassen, die durch die Formel  $-X-Sp-[Polymer]R$  dargestellt wird, wobei  $X$ , das direkt an das Pigment gebunden ist, eine Aryl- oder Heteroarylgruppe oder eine Alkylgruppe darstellt und mit einer  $Sp$ -Gruppe substituiert ist, wobei  $Sp$  eine Spacergruppe darstellt, die Gruppe Polymer eine Polymergruppe umfasst, die sich wiederholende monomere Gruppen oder mehrfache monomere Gruppen oder beides umfasst und  $R$  für Wasserstoff, eine Bindung, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe steht. Die Gruppe Polymer kann mit zusätzlichen Gruppen substituiert sein oder unsubstituiert sein. Die Gesamtanzahl der monomeren Struktureinheiten, die das „Polymer“ umfassen, ist nicht größer als etwa 500 monomere Struktureinheiten.

**[0024]** Die Gruppe Polymer kann jede polymere Gruppe sein, die an das Pigment gebunden werden kann. Somit kann beispielsweise die Gruppe Polymer eine thermoplastische polymere Gruppe oder eine wärmehärtende polymere Gruppe sein. Darüber hinaus kann die polymere Gruppe ein Homopolymer, Copolymer, Terpolymer, und/oder ein Polymer sein, das eine beliebige Anzahl unterschiedlicher Struktureinheiten enthält. Darüber hinaus kann die Gruppe Polymer jede Art von polymerer Gruppe sein, wie beispielsweise ein statistisches Polymer, alternierendes Polymer, Pfropfpolymer, Blockpolymer, sternartiges Polymer und/oder kammartiges Polymer. Die Gruppe Polymer kann auch eine oder mehrere Polyblends sein. Die Gruppe Polymer kann ein interpenetrierendes Polymernetzwerk (IPN, interpenetrating polymer network) sein; ein simultanes interpenetrierendes polymeres Netzwerk (SIN); oder ein interpenetrierendes elastomeres Netzwerk (IEN).

**[0025]** Für die Gruppe Polymer umfassen Beispiele, sind jedoch nicht darauf beschränkt, hochlineare Polymere wie Polyethylen, Poly(vinylchlorid), Polyisobutylen, Polystyrol, Polycaprolactam (Nylon), Polyisopren und dergleichen. Andere allgemeine Klassen sind Polyamide, Polycarbonate, Polyelektrolyte, Polyester, Polyether, (Polyhydroxy)benzole, Polyimide, Polymere, die Schwefel enthalten (wie Polysulfide, (Polyphenylen)sulfid und Polysulfone), Polyolefine, Polymethylbenzole, Polystyrol und Styrolcopolymere (einschließlich ABS), Acetalpolymere, Acrylpolymere, Acrylonitrilpolymere und -copolymere, Polyolefine, die Halogen enthalten (wie Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid), Fluoropolymere, ionomere Polymere, Polymere, die Ketongruppe(n) enthalten, Flüssigkristallpolymere, Polyamid-imide, Polymere, die olefinische Doppelbindungen enthalten (wie Polybutadien; Polydicyclopentadien), Polyolefincopolymere, Polyphenylenoxide, Poly(vinylalkohole), Polyurethane, thermoplastische Elastomere und dergleichen. Zumindest einige dieser Monomereinheiten der Gruppe Polymer umfassen eine ionische Gruppe, eine ionisierbare Gruppe oder ein Gemisch aus ionischen oder ionisierbaren Gruppen.

**[0026]** Spezifische Beispiele für polymere Gruppen, die durch die Gruppe Polymer dargestellt werden, sind Acryl- oder Malein-homo- oder -copolymere. Somit steht die Gruppe Polymer beispielsweise für Homo- und

Copolymere von Acryl- oder Methacrylsäure wie Styrol-Acrylat-Polymere, sulfonierte oder carboxylierte Styrol-Acryl-Polymere und Ethylen-Acrylsäure-Polymere und Homo- und Copolymere von Maleinsäure wie Styrol-Maleinsäure-Polymere und hydrolysierte Copolymere von Maleinanhidrid.

**[0027]** Die Gruppe Sp steht, wie zuvor beschrieben, für eine Spacergruppe. Eine Spacergruppe, wie sie hier verwendet wird, ist eine Verknüpfung zwischen zwei Gruppen und kann eine Bindung, eine chemische Gruppe wie beispielsweise Ester, wie  $-\text{CO}_2-$  und  $-\text{O}_2\text{C}-$ , Sulfone wie  $-\text{SO}_2-$  und  $-\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_4-$ , Ketone wie  $-\text{C}(\text{O})-$ , Amidderivate wie  $-\text{NRC}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}-$ ,  $\text{NRCO}_2-$ ,  $-\text{O}_2\text{CNR}-$  und  $-\text{NRC}(\text{O})\text{NR}-$ , Sulfonate, Sulfonamide,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ , Amine wie  $-\text{NR}-$ , Imide, Arylengruppen, Alkylengruppen und dergleichen sein, wobei R, das gleich oder verschieden sein kann, für Wasserstoff oder eine organische Gruppe wie beispielsweise eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- und/oder Alkylgruppe steht, ist jedoch nicht hierauf beschränkt.

**[0028]** Die Gruppe X steht für eine Arylen- oder Heteroarylengruppe oder eine Alkylengruppe. X ist an das Pigment direkt gebunden und darüber hinaus mit einer Sp-Gruppe substituiert. Die aromatische Gruppe kann darüber hinaus mit jeder Gruppe substituiert sein, wie beispielsweise einer oder mehrerer Alkylgruppen oder Arylgruppen. Vorzugsweise ist die Arylen- oder Heteroarylengruppe Phenylen, Naphthylen, oder Biphenylen. Wenn X für eine Alkylengruppe steht, umfassen Beispiele substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen, die verzweigt oder unverzweigt sein können, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Die Alkylengruppe kann mit einer oder mehreren Gruppen substituiert sein, wie beispielsweise aromatischen Gruppen. Bevorzugte Beispiele umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Gruppen wie Methylen-, Ethylen-, Propylen- und Butylengruppen. Vorzugsweise ist X eine Arylengruppe.

**[0029]** Die Gruppe X kann mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert sein. Beispiele für funktionelle Gruppen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt,  $\text{R}'''$ ,  $\text{OR}'''$ ,  $\text{COR}'''$ ,  $\text{COOR}'''$ ,  $\text{OCOR}'''$ , Carboxylate, Halogene,  $\text{CN}$ ,  $\text{NR}'''_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ , Sulfonate, Sulfate,  $\text{NR}'''(\text{COR}''')$ ,  $\text{CONR}'''_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{PO}_3\text{H}_2$ , Phosphonate, Phosphate,  $\text{N}=\text{NR}'''$ ,  $\text{SOR}'''$ ,  $\text{NSO}_2\text{R}'''$ , wobei  $\text{R}'''$ , das gleich oder verschieden sein kann, unabhängig Wasserstoff, verzweigter oder unverzweigter, substituierter oder unsubstituierter, gesättigter oder ungesättigter  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ -Kohlenwasserstoff sein kann, z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkaryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Alkaryl.

**[0030]** Wie durch die zuvor genannten Strukturen gezeigt wird, ist die Gruppe Polymer an das Pigment durch die Spacergruppe Sp gebunden. Es ist jedoch auch ersichtlich, dass, wenn R für eine Bindung steht, die verfügbare Bindung auch an das Pigment gebunden sein kann. Darüber hinaus kann die Gruppe Polymer durch eine geeignete Auswahl von Substituentengruppen auf den Strukturmonomereinheiten auch an mehreren Punkten entlang der Polymerkette gebunden sein. Diese Substituenten können auch Spacergruppen oder  $-\text{X}-\text{Sp}-$ Gruppen, wie zuvor beschrieben, umfassen. Diese Gruppen können somit an das Pigment an jedem Ende oder an Punkten entlang des Rückgrats gebunden werden. Darüber hinaus können diese Gruppe jede Art von polymerer Gruppe sein, wie ein statistisches Polymer, alternierendes Polymer, Pfropfpolymer, Blockpolymer, sternartiges Polymer und/oder kammartiges Polymer.

**[0031]** Als ein anderes Beispiel kann die an das Pigment gebundene Polymergruppe auch direkt gebunden sein. Das Polymer kann somit entweder durch eine kovalente oder ionische Bindung gebunden sein. Die Polymermenge, die auf den modifizierten Pigmenten vorliegt, kann hoch genug sein, um eine wesentliche Menge des Pigments zu bedecken. In einer anderen Ausführungsform umfassen daher die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten modifizierten Pigmentprodukte ein Pigment, das zumindest teilweise mit einer oder mehreren polymeren Beschichtungen beschichtet ist und von einem oder mehreren Polymeren im Wesentlichen oder vollständig beschichtet sein kann. Die Verwendung des Begriffs „beschichtet“ umfasst sowohl teilweise als auch vollständig beschichtete Pigmente und modifizierte Pigmente – das Polymer verkapselt das modifizierte Pigment teilweise oder vollständig, wobei das modifizierte Pigment der Kern ist und das Polymer die Hülle ist. Das (die) Polymer(e), das (die) das modifizierte Pigment beschichtet oder zu dessen Verkapselung verwendet wurde, liegt vorzugsweise auf dem modifizierten Pigment derart vor, dass das (die) Polymer(e) durch ein organisches Solvens nicht wesentlich extrahierbar ist (sind). Bevorzugter ist das (die) Polymer(e) auf dem modifizierten Pigment durch physikalische (z. B. Adsorption) und/oder chemische Mittel (z. B. Binden oder Pfropfen) gebunden.

**[0032]** Weitere Einzelheiten bezüglich der polymerbeschichteten Pigmente und Verfahren zu ihrer Herstellung sind in der veröffentlichten internationalen Anmeldung Nr.

**[0033]** WO 00/22051 dargelegt, die hiermit in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen wird.

**[0034]** Modifizierte Pigmente, die multiple gebundene Gruppen aufweisen, können in den erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen ebenfalls verwendet werden, solange zumindestens eine derartige Gruppe eine funktionelle Gruppe wie hierin beschrieben ist. Beispielsweise kann ein modifiziertes Pigment, das eine gebundene ionische oder ionisierbare Gruppe aufweist, darüber hinaus zusätzliche ionische oder ionisierbare Gruppen umfassen, die von der ersten verschieden sind, oder kann darüber hinaus eine Gruppe umfassen, die nicht ionisch ist, wie beispielsweise eine nicht ionische organische Gruppe, eine nicht ionische polymere Gruppe oder eine nicht ionische polare Gruppe, wie solche, die eine Alkylenoxid-Gruppe umfassen. Andere Kombinationen gebundener Gruppen können ebenfalls verwendet werden.

**[0035]** Die Menge der gebundenen organischen Gruppen, ob ionisch, ionisierbar oder polymer, die in den erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen brauchbar sind, können variiert werden, um gewünschte Verhaltensattribute zu erreichen, wie beispielsweise Dispergierbarkeit in dem Tintenvehikel und Druck-Wasserfestigkeit und Schmierfestigkeit. Darüber hinaus können, wie zuvor bereits festgestellt wurde, modifizierte Pigmente, die mehrere gebundene organische Gruppen umfassen, zu verbesserten Eigenschaften führen. Im Allgemeinen beträgt die Menge der gebundenen organischen Gruppen von etwa 0,01 bis etwa 10,0 Mikromol organische Gruppe pro m<sup>2</sup> Pigmentoberfläche, wie mittels Stickstoffadsorption (BET-Verfahren) gemessen wurde. Beispielsweise beträgt die Menge gebundener organischer Gruppen zwischen etwa 0,5 bis etwa 4,0 Mikromol pro m<sup>2</sup>.

**[0036]** Die in den erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen verwendeten modifizierten Pigmente werden mittels Verfahren hergestellt, die dem Fachmann bekannt sind, beispielsweise dass organische Gruppen an das Pigment gebunden werden. Dies sorgt für eine stabilere Bindung der Gruppen auf dem Pigment im Vergleich zu adsorbierten Gruppen, z. B. Polymeren, Surfactants und dergleichen. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten modifizierten Pigmente können beispielsweise hergestellt werden, indem die in den US-Patenten Nr. 5,554,739, 5,851,280, 6,042,643, 5,707,432 und 5,837,045 und der PCT-Veröffentlichung WO 99/23174 beschriebenen Verfahren verwendet werden, deren Beschreibungen hiermit durch Bezugnahme vollständig aufgenommen werden.

**[0037]** Die modifizierten Pigmente können gereinigt werden durch Waschen, beispielsweise durch Filtration, Zentrifugation, oder einer Kombination der beiden Verfahren, um unumgesetztes Rohmaterial, Nebenprodukt-Salze und andere Reaktionsverunreinigungen zu entfernen. Die Produkte können auch isoliert werden, beispielsweise durch Verdampfen oder sie können durch Filtrieren und Trocknen gewonnen werden, wobei dem Fachmann bekannte Techniken verwendet werden. Dispersionen der Pigmente können weiter gereinigt oder klassifiziert werden, um Verunreinigungen und andere unerwünschte freie Spezies zu entfernen, die als ein Ergebnis des Herstellungsverfahrens in der Dispersion nebeneinander vorliegen können. Beispielsweise kann die Dispersion gereinigt werden, um jegliche unerwünschte freie Spezies, beispielsweise nicht umgesetztes Behandlungsmittel, zu entfernen. Bekannte Techniken der Ultrafiltration/Diafiltration unter Verwendung einer Membran oder von Ionenaustausch können ebenfalls zum Reinigen der Dispersion und zum Entfernen einer wesentlichen Menge freier ionischer und unerwünschter Spezies verwendet werden. Gegebenenfalls kann auch ein Austausch von Gegenionen in dem Reinigungsprozess stattfinden, wobei die Gegenionen, die einen Teil des modifizierten Pigmentes bilden, unter Verwendung von Ionenaustauschtechniken wie Ultrafiltration, reverse Osmose, Ionenaustauschsäulen und dergleichen ausgetauscht oder durch alternative Gegenionen substituiert werden (einschließlich z. B. amphiphile Ionen). Spezielle Beispiele für Gegenionen, die ausgetauscht werden, umfassen, sind jedoch nicht auf diese beschränkt, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Acetat und Br<sup>-</sup>. Solche zusätzliche Klassifikations- und Reinigungsverfahren sind ausführlicher beschrieben in der PCT-Veröffentlichung Nr. WO 99/38921, deren Inhalt hiermit durch Bezugnahme vollständig aufgenommen wird.

**[0038]** Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung umfasst darüber hinaus mindestens ein Salz, das ein polyvalentes Ion aufweist. Salze mit polyvalenten Ionen sind aus einer Reihe von Quellen im Handel erhältlich. Das polyvalente Ion ist in der Lage, mit der organischen Gruppe des modifizierten Pigmentes, mit dem Polymer (das im Folgenden beschrieben wird) oder beiden zu koordinieren. Das polyvalente Ion kann entweder der anionische Teil des Salzes oder der kationische Teil des Salzes sein. Daher kann das polyvalente Ion entweder ein polyvalentes Anion oder ein polyvalentes Kation sein. Die Valenz des Iones bezieht sich auf die gesamte Ladung der ionischen Spezies und wird durch die verschiedenen Oxidationszustände des Metalls bestimmt. Wenn das polyvalente Ion beispielsweise das Kation des Salzes ist, ist die Ladung daher die Gesamtladung der kationischen Spezies. Vorzugsweise ist das polyvalente Kation ein polyvalentes Metallkation.

**[0039]** Es können viele Arten polyvalenter Kationen für das Salz in der erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzung verwendet werden. Bevorzugte Beispiele für polyvalente Metallkationen umfassen, sind jedoch nicht

darauf beschränkt, Calcium, Cadmium, Kupfer, Eisen, Magnesium, Nickel, Zink, Aluminium oder Zirkoniumkationen und insbesondere  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  und  $\text{Zr}^{+4}$ . Bevorzugte Beispiele sind Metallkationen, die zumindest divalent sind. Am meisten bevorzugt sind Salze, die  $\text{Zn}^{+2}$ - oder  $\text{Zr}^{+4}$ -Ionen enthalten. Diese Metallkationen sind besonders brauchbar, da sie ohne weiteres verfügbar sind und auch in "flüchtiger" Form zugegeben werden können. So kann beispielsweise ein divalenten Zinkmetallkation als Zinkammoniumcarbonat zugegeben werden, welches erst nachdem Ammoniak und Kohlensäure freigesetzt werden, freie  $\text{Zn}^{+2}$ -Ionen bildet. Zusätzlich können komplexe Metallsalze wie Zirkoaluminate verwendet werden.

**[0040]** Wenn das polyvalente Ion der anionische Teil des Salzes ist, kann eine Vielzahl verschiedener polyvalenter Anionen verwendet werden. Beispiele umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Carbonat-, Sulfat-, Oxalat-, Citrat-, Tartrat- und Phosphationen.

**[0041]** Die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung umfasst darüber hinaus mindestens ein Polymer. In einer Ausführungsform ist das Polymer die an das Pigment gebundene organische Gruppe, wie zuvor beschrieben wurde. In einer anderen Ausführungsform liegt das Polymer zusätzlich zu jedem anderen Polymer vor, das als Teil des modifizierten Pigmentes vorliegen kann.

**[0042]** Für die erfindungsgemäße Tintenzusammensetzung kann jedes zugegebene Polymer verwendet werden. Beispiele umfassen, sind jedoch nicht hierauf beschränkt, Polyimine, Polyacrylate, Polyamide, Polycarbonate, Polyester, Polyether, Polyimide, Styrol enthaltende Polymere und Polyurethane. Um Zusammensetzungen mit guter Dispersionsstabilität und guter Gesamtdruckbarkeit herzustellen, sind Polymere bevorzugt, die zumindest teilweise in dem Vehikel löslich sind.

**[0043]** Vorzugsweise umfasst das Polymer mindestens eine funktionelle Gruppe, die mit dem polyvalenten Ion des Salzes, ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen modifizierten Pigmenten, koordinieren oder assoziieren. Daher sind Polymere, die mindestens eine ionische Gruppe, mindestens eine ionisierbare Gruppe oder eine Kombination aus mindestens einer ionischen Gruppe oder mindestens einer ionisierbaren Gruppe enthalten, bevorzugt. Bevorzugter sind Polymere, die mindestens eine Carboxylatgruppe, Sulfonatgruppe oder Ammoniumgruppe umfassen. Beispiele für diese bevorzugten Polymere umfassen Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymere von Acrylsäure, Copolymere von Methacrylsäure, Copolymere von Maleinsäure (hergestellt durch Polymerisation von Maleinsäure oder Hydrolyse von Polymeren, die Maleinanhidrid enthalten), Copolymere von Crotonsäure und Salze davon. Am meisten bevorzugt sind Styrol-Acrylat-Polymere und Styrol-Maleinsäure-Polymere.

**[0044]** Es ist jede Kombination von Salzen (mit entweder polyvalenten Anionen oder Kationen), modifizierten Pigmenten oder Polymeren möglich. Wie zuvor beschrieben wurde, ist jedoch das polyvalente Ion ein Ion, das in der Lage ist, mit der funktionellen Gruppe des modifizierten Pigments zu koordinieren. Aus diesem Grunde ist es bevorzugt, dass ein Salz mit einem polyvalenten Kation in Kombination mit dem modifizierten Pigment, an das mindestens eine funktionelle Gruppe gebunden ist, die anionischer Natur ist, sowie ein Polymer, das eine funktionelle Gruppe umfasst, die anionischer Natur ist, verwendet wird. Darüber hinaus wird ein Salz mit einem polyvalenten Anion vorzugsweise in Kombination mit einem modifizierten Pigment, das eine gebundene kationische Gruppe aufweist, und ein kationisches Polymer verwendet.

**[0045]** Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen können hergestellt werden, indem die Komponenten in einer Vorrichtung, die dem Fachmann bekannt ist, wie beispielsweise einem Attritor oder einer anderen Rührvorrichtung, vereinigt werden. Die Komponenten können auch in jeder beliebigen Reihenfolge zugegeben werden. Beispielsweise kann das in dem flüssigen Vehikel dispergierte modifizierte Pigment zunächst mit dem Salz vereinigt werden und in einem zweiten Schritt das Polymer dann zugegeben werden. Unter diesen Bedingungen kann die Zugabe des Salzes zu einer Ausflockung des Pigments führen, wenn das modifizierte Pigment eine gebundene ionische oder ionisierbare Gruppe aufweist. Die Zugabe des Polymers, wie hier beschrieben, redispergiert das Pigment jedoch unter Bildung einer stabilen Zusammensetzung. In einem alternativen Ansatz kann das Salz zunächst zu dem Polymer in dem Vehikel zugegeben werden. Die Zugabe des Salzes kann auch ein unlösliches oder teilweise lösliches Polymergemisch bilden. Das modifizierte Pigment kann dann unter Bildung der gewünschten Tintenzusammensetzung zu diesem Gemisch zugegeben werden. Es sind noch andere Kombinationen möglich, beispielsweise die Zugabe des Polymers und des modifizierten Pigments zu dem Vehikel mit einer anschließenden Zugabe des Salzes, und mit jeder Kombination können die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen erzeugt werden.

**[0046]** Die Tintenzusammensetzungen können mit einem Minimum an anderen Komponenten (Additiven und/oder Kosolventien) und Verarbeitungsschritten gebildet werden. Das modifizierte Pigment, das Salz und



das Polymer (falls nicht Teil des Pigments) liegt in den Tintenzusammensetzungen in einer Menge vor, die ausreicht, um die gewünschten Bildqualitäten (z. B. optische Dichte) wirksam bereitzustellen, ohne das Verhalten der Tinte nachteilig zu beeinflussen. Beispielsweise liegt das modifizierte Pigment üblicherweise in einer Menge im Bereich von etwa 1% bis etwa 20%, bezogen auf das Gewicht der Tinte, vor. Zur Erfindung gehört auch die Verwendung einer Formulierung, die ein Gemisch aus unmodifizierten Pigmenten mit den zuvor beschriebenen modifizierten Pigmenten enthält.

**[0047]** Die Tintenzusammensetzungen können darüber hinaus gereinigt und/oder klassifiziert werden, wobei Verfahren, wie die zuvor für die modifizierten Pigmente beschriebenen, verwendet werden. Gegebenenfalls kann ein Gegenionenaustauschschritt eingesetzt werden. Auf diese Weise können unerwünschte Verunreinigungen oder unerwünschte große Partikel entfernt werden, um eine Tinte mit guten Gesamteigenschaften herzustellen.

**[0048]** Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus ein Verfahren zum Einbringen der zuvor beschriebenen Tintenzusammensetzung in eine Druckvorrichtung und zum Erzeugen eines Bildes auf einem Substrat, das ein Bild erzeugt. Dieses Verfahren umfasst Schritte des Einbringens von zumindest einem Pigment, das ein Pigment umfasst, an das mindestens eine funktionelle organische Gruppe gebunden ist, mindestens ein Salz mit einem polyvalenten Ion und mindestens ein Polymer in ein flüssiges Vehikel, das dann in eine Druckvorrichtung eingebracht wird. Das Vehikel kann entweder ein nicht-wässriges oder ein wässriges Vehikel sein. Vorzugsweise ist das Verfahren ein Tintenstrahldruckverfahren, welches ein berührungsloses Verfahren ist, bei dem Tintentröpfchen erzeugt und auf einem Substrat wie beispielsweise Papier, transparenter Folie oder textilem Material in Antwort auf ein elektronisches Signal erzeugt und abgesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren schließt dieses Substrat mit ein. Typische Tintenstrahldrucksysteme sind Systeme mit kontinuierlichem Strahl und sogenannte Drop-on-demand-Systeme, von denen es drei Grundtypen gibt – piezoelektrisch, thermisch oder bubble-jet und akustisch. Das erfindungsgemäße Verfahren schließt diese Verfahren des Tintenstrahldrucks mit ein.

**[0049]** Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, die für die vorliegende Erfindung jedoch lediglich beispielhaft sein soll.

## BEISPIELE

### Beispiele 1-4

**[0050]** Für die Beispiele 1-4 wurde allgemein wie folgt vorgegangen.

**[0051]** Die Lösungen von Styrol-co-maleinsäure-polymer, die in den folgenden Beispielen verwendet werden, wurden durch basische Hydrolyse einer wässrigen Acetonlösung von Poly(styrol-co-maleinanhydrid) hergestellt. So wurde das Styrol-maleinanhydrid-polymer (im Handel erhältlich von Monomer/Polymer und DAJAC Labs, Feasterville, PA) zu einem Liter Aceton in einem 2 Liter Kolben zugegeben, der mit einem Heizmantel und einem Rückflusskühler ausgestattet war. Das Gemisch wurde gerührt und erwärmt, um das Polymer vollständig aufzulösen. Nach der Auflösung wurde über eine Stunde eine Lösung von Natriumhydroxid in 200 ml Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde weitere 2 Stunden lang bei 30°C gerührt, zu welchem Zeitpunkt der Rückflusskühler durch einen einfachen Destillationskopf ersetzt wurde und das Aceton durch das Destillieren entfernt wurde. Insgesamt 600 ml entionisiertes Wasser wurde über den Verlauf der Destillation zugegeben, so dass die Lösung leicht zu rühren blieb. Die Destillation wurde fortgesetzt, um mehrere Gramm Wasser zu entfernen, um zu gewährleisten, dass sämtliches Aceton entfernt worden war. Die erhaltene Lösung wurde durch Feststoffe in %, pH und thermogravimetrische Analyse (TGA) charakterisiert. Die zur Herstellung der Polymerlösungen verwendeten Mengen und die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 eingegeben.

Tabelle 1

Polymerzusammensetzung	SMA (g)	NaOH (g)	% Feststoff der Lösung	pH der Lösung
50:50, 1600MW	70	30	24,5	10,2
75:25, 1900 MW	100	21,4	17,6	10,2

**[0052]** Eine frisch hergestellte Lösung von Zinkchlorid (1,36% Feststoffe) wurde auf einmal in ein 20 ml Fläschchen gegeben, das Cab-O-Jet®300 Rußdispersion (eine 15%-ige wässrige Dispersion eines Pigmentrußes mit einer BET-Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g mit gebundenen Carboxyphenylgruppen, das im Handel von

Cabot Corporation erhältlich ist) zugegeben. Dieses Gemisch wurde dann mit keramischem Mahlmedium (1/4") 2 Minuten lang geschüttelt und dann 2 Stunden stehen gelassen. Zu dieser dicken Dispersion wurde eine Lösung eines Styrol-co-maleinsäure-polymers (hergestellt wie zuvor beschrieben) zugegeben. Dieses Gemisch wurde in Abständen 20 Minuten lang geschüttelt und über Nacht stehen gelassen.

**[0053]** Die Mengen der für jedes dieser Beispiele zugegebenen Komponenten ist in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiel Nummer	Cab-O-Jet®300 Dispersion (g)	Zinkchlorid (g)	Polymerlösung (g)	Polymerart
1	6,67	2,43	2,54 g	hydrolysiertes 75/25 Poly(styrol-co-maleinanhydrid) (MG 1900, 17,6% Feststoffe)
2	6,67	2,43	0,846 g	hydrolysiertes 75/25 Poly(styrol-co-maleinanhydrid) (MG 1900, 17,6% Feststoffe)
3	6,67	2,43	1,53 g	hydrolysiertes 50/50 Poly(styrol-co-maleinanhydrid) (MG 1600, 24,5% Feststoffe)
4	6,67	2,43	0,510 g	hydrolysiertes 50/50 Poly(styrol-co-maleinanhydrid) (MG 1600, 24,5% Feststoffe)

**[0054]** Eine Probe der erhaltenen Dispersion wurde zur Analyse der Partikelgröße entfernt und das verbleibende Material wurde dialysiert, wobei ein Dialyseschlauch mit einem MG-Ausschluss von 300.000 (Zelluloseesterschlauch, erhältlich von Spectrum Laboratories, Rancho Dominguez, CA) verwendet wurde, der versiegelt wurde, um eine Tasche zu bilden. Die Dialyse wurde gegen 1 Liter entionisiertes Wasser bei Raumtemperatur 24 Stunden lang durchgeführt. Nach 24 Stunden wurde das Wasser mit frischem Wasser ersetzt und die Dialyse fortgesetzt. Diese Vorgehensweise wurde mehr als 1 Tag lang wiederholt (insgesamt 3 Tage). Nach Entfernen einer Probe zur Analyse der Partikelgröße wurde der Rückstand der erhaltenen dialysierten Dispersion bis etwa 5% Feststoffe durch Verdampfen in einem Ofen aufkonzentriert.

**[0055]** Das Verhalten dieser Zusammensetzungen wurde auf der Basis eines 3 mil Nassfilm-Probedrucks auf Xerox 4024 DP Papier bewertet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Bsp. #	Partikelgröße <sup>1</sup>				% Fest- stoffe	O. D.	WF <sup>2</sup>	trocke- nes Reiben	Verwischen des Text- markers <sup>3</sup>	
	vor der Dialyse		nach der Dialyse						1 h	24 h
	mv	100% (µm)	mv	100%< (µm)						
1	0,1280	0,3437	0,1331	0,4088	4,6	1,57	< 1 min	gut	3	2
2	0,1334	0,4088	0,1392	0,4088	4,9	1,68	< 1 min	ausrei- chend	5	5
3	0,1340	0,3437	0,1500	0,4861	4,6	1,72	> 1 h	ausrei- chend	5	5
4	0,1308	0,3437	0,1368	0,4088	4,7	1,71	> 1 h	schlecht	5	5

<sup>1</sup> Die Partikelgröße wurde unter Verwendung eines Leeds Northrup Microtrac Partikelgrößenanalysators gemessen.

<sup>2</sup> Die Wasserechtheit wurde bewertet, indem Wasser über den Probedruck zu bestimmten Zeitintervallen getropft wurde.

<sup>3</sup> Das Verwischen des Textmarkers wurde bewertet auf einer 6 Punkte Skala, wobei 6 für starkes Verschmieren und 1 für kein Verschmieren steht.

**[0056]** Die Ergebnisse zeigen, dass verschiedene Polymerarten und Konzentrationen zusammen mit einem modifiziertem Pigment verwendet werden können, an das funktionelle Gruppen gebunden sind und ein polyvalentes Ion gebunden ist, um Tintenzusammensetzungen mit einem akzeptablen Gesamtverhalten zu erhalten. Es ist auch zu erwarten, dass ein Bereich verschiedener Polymerarten und Konzentrationen in der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann.

#### Beispiele 5-6

**[0057]** In den folgenden Beispielen wurde die für Beispiel 1 verwendete Vorgehensweise nachgearbeitet, mit der Ausnahme, dass die Reihenfolge der Zugabe verändert wurde. Die Art des Polymers und die Menge des Polymers, des Salzes und der Dispersion waren dieselben wie in Beispiel 1, wie in der folgenden Tabelle 4 angegeben ist.

Tabelle 4

Beispiel Nummer	Cab-O-Jet®300 Dispersion (g)	Zinkchlorid (g)	Polymerlösung (g)	Reihenfolge der Zugabe
1	6,67	2,43	2,54	Gemischte Pigmentdispersion und Zinkchloridlösung, dann Zugabe der Polymerlösung
5	6,67	2,43	2,54 g	Gemischte Polymer- und Zinkchloridlösung, dann Zugabe der Pigmentdispersion
6	6,67	2,43	2,54 g	Gemischte Polymerlösung und Pigmentdispersion, dann Zugabe der Zinkchloridlösung

**[0058]** Diese Beispiele wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 dialysiert. Die Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse und die Probedruckeigenschaften sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

Bsp. #	Partikelgröße nach Dialyse und Aufkonzentrieren			O. D.	WF	Trockenes Reiben	Verwischen des Textmarkers	
	mv	100% (µm)	% Feststoffe				1 h	24 h
1	0,1331	0,4088	4,6	1,57	< 1 min	gut	3	2
5	0,1350	0,4088	5,0	1,65	< 3 min	ausreichend	4	4
6	0,1259	0,3437	4,9	1,63	< 1 min	ausreichend	4	3

**[0059]** Die Daten für Beispiel 1 sind aus Tabelle 3 entnommen und werden hier wiederholt. Diese Beispiele zeigen, dass Tintenzusammensetzungen mit akzeptablem Verhalten durch beliebige Reihenfolge der Zugabe der Komponenten hergestellt werden können. Vergleichsbeispiel 1 Für das folgende Beispiel wurde die für Beispiel 1 verwendete Vorgehensweise wiederholt, mit der Ausnahme, dass kein Zinkchlorid zugegeben wurde. Die Polymerart und die Polymermenge und die Dispersion waren dieselben wie in Beispiel 1, wie in der folgenden Tabelle 6 angegeben ist.

Tabelle 6

Bsp. #	Cab-O-Jet®300 Dispersion (g)	Zinkchlorid (g)	Polymerlösung (g)	Reihenfolge der Zugabe
1	6,67	2,43	2,54	Gemischte Pigmentdispersion und Zinkchloridlösung, dann Zugabe der Polymerlösung
Vergleichsbeispiel 1	6,67	0,0	2,54	Gemischte Polymer- und Pigmentdispersion ohne Zugabe von Zinkchloridlösung

**[0060]** Diese Beispiele wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 dialysiert. Die Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse und des Probedruckverhaltens sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7

Bsp. #	Partikelgröße nach Dialyse und Aufkonzentrieren		% Feststoffe	O. D.	WF	Trockenes Reiben	Verwischen des Textmarkers	
	mv	100% (µm)					1 h	24 h
1	0,1331	0,4088	4,6	1,57	< 1 min	gut	3	2
Vergleichsbeispiel 1	0,1301	0,4088	4,9	1,62	3 min	ausreichend	5	4

**[0061]** Die Daten für Beispiel 1 sind Tabelle 3 entnommen und hier wiederholt.

**[0062]** Diese Ergebnisse zeigen, dass die Kombination eines modifizierten Pigments, an das eine organische Gruppe gebunden ist, eines Salzes mit einem polyvalenten Ion und eines Polymers eine Tintenzusammensetzung mit einem besseren Gesamtverhalten ergibt als bei einer, bei der kein Salz zugegeben wird. Darüber hinaus gibt diese Kombination Anlass zu weit verbesserter Stabilität gegenüber einer Zusammensetzung, in der lediglich ein modifiziertes Pigment und ein Salz vereinigt werden (basierend auf den in Beispiel 1 gemachten Beobachtungen, bei denen die Zugabe des Salzes und eines modifizierten Pigments zu Koagulation führen).

**[0063]** Die vorstehende Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wurde zum Zwecke der Veranschaulichung und Beschreibung dargelegt. Sie soll nicht erschöpfend sein oder die Erfindung auf die genaue beschriebene Form einschränken. Modifikationen und Variationen im Lichte der obigen Lehre sind möglich oder können durch Durchführung der Erfindung erreicht werden. Die Ausführungsformen wurden gewählt und beschrieben, um die Grundlagen der Erfindung und ihre praktische Anwendung dem Fachmann zu erläutern und die Erfindung in verschiedenen Ausführungsformen und mit verschiedenen Modifikationen, wie sie für die spezielle geplante Anwendung geeignet sind, anzuwenden. Der Umfang der Erfindung soll durch die beigefügten Patentansprüche und ihre Äquivalente definiert sein.

### Patentansprüche

1. Tintenzusammensetzung, die umfasst

- (a) ein flüssiges Vehikel,
- (b) mindestens ein modifiziertes Pigment, das ein Pigment umfasst, an das mindestens eine funktionelle Gruppe gebunden ist, wobei die funktionelle Gruppe mindestens eine organische Gruppe umfasst,
- (c) mindestens ein Salz, das ein polyvalentes Ion aufweist, und
- (d) mindestens ein Polymer, in dem die funktionelle Gruppe an das polyvalente Ion koordinieren kann und anionisch ist, wenn das Salz ein polyvalentes Kation umfasst, und kationisch ist, wenn das Salz ein polyvalentes Anion umfasst.

2. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in welcher das Vehikel ein wässriges Vehikel ist.
3. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in welcher das Vehikel ein nicht-wässriges Vehikel ist.
4. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der die Tintenzusammensetzung eine Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung ist.
5. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der die organische Gruppe mindestens eine ionische Gruppe, mindestens eine ionisierbare Gruppe oder eine Mischung aus mindestens einer ionischen Gruppe und mindestens einer ionisierbaren Gruppe umfasst.
6. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der die organische Gruppe mindestens eine Carboxylatgruppe, Sulfonatgruppe oder Ammoniumgruppe umfasst.
7. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der die funktionelle Gruppe mindestens eine ionische Gruppe, mindestens eine ionisierbare Gruppe oder eine Mischung aus mindestens einer ionischen Gruppe und mindestens einer ionisierbaren Gruppe umfasst.
8. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der die funktionelle Gruppe mindestens eine Carboxylatgruppe, Sulfonatgruppe oder Ammoniumgruppe umfasst.
9. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der die funktionelle Gruppe eine polymere Gruppe ist.
10. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der das Pigment Ruß, Graphit, glasartiger Kohlenstoff, fein zerteilter Kohlenstoff, aktivierter Kohlenstoff, Aktivkohle oder eine Mischung davon ist.
11. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 10, in der das Pigment Ruß ist.
12. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der das Pigment ein weißes Pigment, ein schwarzes Pigment, ein blaues Pigment, ein braunes Pigment, ein Cyanpigment, ein grünes Pigment, ein violett-pigment, ein Magentapigment, ein rotes Pigment, ein gelbes Pigment oder eine Kombination davon ist, oder ein Pigment mit einer weißen Farbtönung, einer schwarzen Farbtönung, einer blauen Farbtönung, einer braunen Farbtönung, einer Cyanfarbtönung, einer grünen Farbtönung, einer violetten Farbtönung, einer Magentafarbtönung, einer roten Farbtönung oder einer gelben Farbtönung ist.
13. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der das polyvalente Ion des Salzes ein polyvalentes Metallkation umfasst.
14. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 13, in der das polyvalente Metallkation ein divalentes Metallkation ist.
15. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 13, in der das polyvalente Metallkation ein Calcium-, Cadmium-, Kupfer-, Eisen-, Magnesium-, Nickel-, Zink-, Aluminium- oder Zirkoniumkation ist.
16. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 13, in der das polyvalente Metallkation ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  und  $\text{Zr}^{+4}$ .
17. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der das polyvalente Ion des Salzes  $\text{Zn}^{+2}$  oder  $\text{Zr}^{+4}$  ist.
18. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der das polyvalente Ion des Salzes  $\text{Zn}^{+2}$  ist.
19. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der das Salz ein polyvalentes Anion umfasst.
20. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der das Polymer mindestens eine funktionelle Gruppe umfasst, die an das polyvalente Ion koordinieren kann.
21. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 20, in der die funktionelle Gruppe mindestens eine ionische Gruppe, mindestens eine ionisierbare Gruppe oder eine Mischung aus mindestens einer ionischen Gruppe und mindestens einer ionisierbaren Gruppe umfasst.

22. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 20, in der die funktionelle Gruppe mindestens eine Carboxylatgruppe, Sulfonatgruppe oder Ammoniumgruppe umfasst.

23. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der das Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe, die besteht aus Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymeren von Acrylsäure, Copolymeren von Methacrylsäure, Copolymeren von Maleinsäure und Salzen davon.

24. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der das Polymer ein Styrol-Acrylat-Polymer oder ein Styrol-Maleinsäure-Polymer ist.

25. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, in der die funktionelle Gruppe das mindestens eine Polymer ist.

26. Verfahren zur Erzeugung eines Bildes, das die folgenden Stufen umfasst:

- 1) Einführung einer Tintenzusammensetzung, die ein flüssiges Vehikel, mindestens ein modifiziertes Pigment, das ein Pigment umfasst, an das mindestens eine funktionelle Gruppe gebunden ist, wobei die funktionelle Gruppe mindestens eine organische Gruppe umfasst, mindestens ein Salz mit einem polyvalenten Ion und mindestens ein Polymer umfasst, in eine Druckvorrichtung und
- 2) Erzeugung eines Bildes auf einem Substrat, wobei die funktionelle Gruppe an das polyvalente Ion koordinieren kann und anionisch ist, wenn das Salz ein polyvalentes Kation umfasst, und kationisch ist, wenn das Salz ein polyvalentes Anion umfasst.

27. Verfahren nach Anspruch 26, in dem das flüssige Vehikel ein wässriges Vehikel ist.

28. Verfahren nach Anspruch 26, in dem das flüssige Vehikel ein nicht-wässriges Vehikel ist.

29. Verfahren nach Anspruch 26, wobei das Verfahren ein Tintenstrahl-Druckverfahren ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen