

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-507605

(P2004-507605A)

(43) 公表日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00	C09D 11/00	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00	2H086
B41M 5/00	B41J 3/04	4J039
		E
		1O1Y

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2002-524010 (P2002-524010)	(71) 出願人	595123069 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国 デー-67056 ル ートビヒシャフェン (番地なし)
(86) (22) 出願日	平成13年8月30日 (2001.8.30)	(74) 代理人	100100354 弁理士 江藤 聡明
(85) 翻訳文提出日	平成15年2月27日 (2003.2.27)	(72) 発明者	ブロック, ヤメス ドイツ、69198、シュリースハイム、 シュターレンベルガー、シュトラーセ、5 0
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/010042	(72) 発明者	クラブ, ミヒャエル ドイツ、67122、アルトリップ、アー ホルンヴェーク、4
(87) 国際公開番号	W02002/018504		
(87) 国際公開日	平成14年3月7日 (2002.3.7)		
(31) 優先権主張番号	100 42 900.9		
(32) 優先日	平成12年8月31日 (2000.8.31)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット印刷のための水溶性着色剤調製物

(57) 【要約】

コロイド状に分散した着色剤粒子、及びスルホン化および/又はスルホメチル化リグニンから選ばれた少なくとも1種の分散剤を含み、そのリグニンは25000以上の重量平均分子量を有し、且つそのリグニンのうち50質量%以上の分子が10000以上の分子量を有する水溶性着色剤調製物を、インクジェット印刷によりシート状の支持体に印刷するために使用する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コロイド状に分散した着色剤粒子、及びスルホン化および/又はスルホメチル化リグニンから選ばれた少なくとも1種の分散剤を含み、そのリグニンは25000以上の重量平均分子量を有し、且つそのリグニンのうち50質量%以上の分子が10000以上の分子量を有する水溶性着色剤調製物を、インクジェット印刷によりシート状の支持体に印刷するために使用する方法。

【請求項 2】

分散剤が26000を超える重量平均分子量を有するスルホン化および/又はスルホメチル化リグニンから選ばれる、請求項1に記載の使用方法。

10

【請求項 3】

分散剤が54質量%以上の分子が10000を超える分子量を有するスルホン化および/又はスルホメチル化リグニンから選ばれる、請求項1または請求項2に記載の使用方法。

【請求項 4】

分散剤が7から11の範囲の多分散度PDIを有しているスルホン化および/又はスルホメチル化リグニンから選ばれる、請求項1～3のいずれかに記載の使用方法。

【請求項 5】

着色剤が分散染料である、請求項1～4のいずれかに記載の使用方法。

【請求項 6】

25000以上の重量平均分子量を有し、50質量%を超える分子が10000を超える分子量を有するスルホン化および/又はスルホメチル化リグニンから少なくとも1種が選ばれた分散剤、及びコロイド状に分散した着色剤粒子を含む水溶性の着色剤調製物を、飛沫の状態シート状支持体に噴霧(噴射)する工程を含むシート状支持体への印刷方法。

20

【請求項 7】

25000以上の重量平均分子量を有し、50質量%を超える分子が10000を超える分子量を有するスルホン化および/又はスルホメチル化リグニンから少なくとも1種が選ばれた分散剤の存在下で着色剤を磨砕して1 μ m未満の粒径中央値を有する着色剤粒子を含むミルベースを形成する工程、及びそのミルベースを任意に付加される助剤とともに水で希釈して0.1～20質量%の着色剤含量を有する着色剤調製物を形成する工程、を含む着色剤調製物の製造方法。

30

【請求項 8】

25000以上の重量平均分子量を有し、50質量%を超える分子が10000を超える分子量を有するスルホン化および/又はスルホメチル化リグニンから少なくとも1種が選ばれた分散剤と、1 μ m未満の粒径中央値を有するコロイド状に分散した着色剤粒子とを含む、インクジェット印刷に有用な水溶性の着色剤調製物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は水溶性着色剤調製物の利用に関するものである。この調製物は、コロイド状に分散した着色剤粒子と、インクジェット印刷でシート状の支持体に印刷するための分散剤とを含む。

40

【0002】

インクジェット印刷において、典型的な水溶性インクは、小さな液滴の状態ノズルを通じて一様な圧力が付与され、支持体上に直接に噴霧(噴射)される。インクジェット印刷の方法で用いられるインクは、完全な一連の要求に対処しなければならない。このインクは、印刷に適した表面張力や粘度を持つ必要があり、保管の間は安定でなければならない。すなわち、凝固してはならず、分散した着色剤は沈殿してはならず、プリンターのノズルを詰まらせてはならない。

【0003】

インクジェット印刷用着色剤の分散に基づき得られたインク(例えば、顔料、分散染料、建染染料)、すなわちインクジェットインクは、一般に、二段階法で製造される。最初の

50

段階では、着色剤が分散剤と、そして随意に更なる助剤とともに、高速粉砕機で摩砕され、ペーストが製造される。第二の段階で、そのペーストを水と、そして随意に更なる通常用いられる助剤によって希釈されて、インクが製造される。

【0004】

インクジェットインクへの特定の要求のためには、糸や部品 (p i e c e) を染色する染色調製液に推奨される分散剤は、インクジェットインクの製造には必ずしも適してはいない。

【0005】

DE 197 27 766 は、インクジェット法のための顔料調製物に関連する。このインクジェット法は、微細に分割された顔料と、アリアルスルホン酸 - ホルムアルデヒド縮合生成物又はアルコキシ化フェノールを基礎とする分散剤とを含む。

10

【0006】

高速粉砕機で着色剤を分散剤とともに粉砕すると、しばしば粘度が高く、および/または、揺変性を有するペーストが生成することが、確認されている。このような場合には、インクジェットインクとして十分小さな着色剤粒子のサイズは、得られたとしても、極めて長時間の粉砕の後に得ることができるのみである。これらの高い粘度または揺変性を有するペーストから製造されるインクは、インクジェット印刷における特性としては不十分な性能を示す。しばしば、着色剤粒子は粉砕の後またはインクの状態に凝集する傾向にある。これは、例えば、インクのろ過に用いられた細かい網目に残された有意な残渣からも、確かであろう。

20

【0007】

EP 0 829 524 A には、スルホン化リグニン (s u l f o n a t e d l i g n i n) とスルホメチル化リグニン (s u l f o m e t h y l a t e d l i g n i n) からなる群から選択され、分子量 3000 以下の分子を実質的に含まない分散剤、上記の分散剤を含む着色剤混合物、天然及び合成の繊維の着色のための上記の着色剤混合物の使用が記載されている。この着色剤混合物のインクジェット印刷への使用は、記載されておらず示唆もされていない。

【0008】

本発明の目的は、インクジェット印刷によってシート状の支持体に印刷するのに極めて有用であり、その製造において上述の問題を呈しないような、水溶性の着色剤調製物を提供

30

【0009】

本発明者等は、上記目的が、インクジェット印刷によるシート状の支持体への印刷に、次の水溶性着色剤調製物を用いることで達成されることを見いだした。この着色剤調製物は、コロイド状に分散している着色剤粒子を含み、そして少なくとも1種の分散剤が、25000 以上の重量平均分子量を有し、50 質量% を超える分子が10000 を超える分子量を有する、スルホン化および/又はスルホメチル化リグニンから選ばれたものである。

【0010】

この発明は、25000 以上の重量平均分子量を有し、50 質量% を超える分子が10000 を超える分子量を有するスルホン化および/又はスルホメチル化リグニンから少なくとも1種が選ばれた分散剤の存在下で着色剤を磨砕して1 μ m 未満の粒径中央値を有する着色剤粒子を含むミルベース (m i l l b a s e) を形成する工程、及びそのミルベースを任意に付加される助剤とともに水で希釈して0.1 ~ 20 質量% の着色剤含量を有する着色剤調製物を形成する工程、を含む着色剤調製物の製造方法も提供する。

40

【0011】

この発明はまた、インクジェット印刷に有用な水溶性の着色剤調製物も提供する。これは、コロイド状に分散した着色剤粒子を含み、この粒子は1 μ m より小さな粒径中央値を有し、少なくとも1種の分散剤は、スルホン化および/又はスルホメチル化リグニンから選ばれたものである。このスルホン化および/又はスルホメチル化リグニンは、重量平均分子量で25000 以上を有し、そのうち質量で50% 以上の分子が10000 以上の分子

50

量を有している。

【0012】

好ましくは、この分散剤は重量平均分子量26000以上を有するスルホン化および/又はスルホメチル化リグニンから選ばれる。これは例えば、26000から35000の範囲であり、好ましくは、質量で54%以上の分子が10000以上の分子量を有する。多分散度PDIは、好ましくは7から11の範囲にあり、特に8から10の範囲である。この多分散度PDIとは、数平均分子量に対する重量平均分子量の比として定義される。

【0013】

スルホン化/スルホメチル化度(スルホン酸基の質量%)は、好ましくは4から6の範囲にある。

10

【0014】

スルホン化および/又はスルホメチル化リグニンの種類のなかで有用な分散剤は、その分子量の分布と照合することで、容易に見つけることができる。その分子量分布は、UV検出を用いたゲル濾過クロマトグラフィーによって決定することが便宜である。適切なゲル濾過クロマトグラフィーカラムには、例えば、マインツ(Mainz)のポリマー・スタンダード・ジーエムビーエイチ(Polymer Standards GmbH)社製のエイチイーエムエー・バイオ(HEMA Bio)が含まれる。これは、40, 100, 1000の多孔性を有するものである。適切な移動層は、60質量%の1Mの硝酸ナトリウム水溶液、30質量%のテトラヒドロフラン、10質量%のアセトニトリルを含む混合物である。この系は、既知の分子量を有するポリスチレンスルホン酸(ナトリウム塩の形態)によって校正するのが便宜である。

20

【0015】

分子量等級毎の分子の質量画分を分子量に対してプロットし、統合することにより、10000以上の分子量を有する分子の割合を決定することが可能になる。

【0016】

リグニンは、非晶質のフェニルプロパン高分子であり、多くの植物の細胞壁の多糖と結合して存在している。本発明にて用いられる分散剤を調製するためには、大きな工業的規模において木材のパルプ化法で回収されたリグニンから出発するのが好都合である。この木材のパルプ化法は、例えば、亜硫酸塩法、クラフト法、ソーダ法などが当業者に知られている。クラフト法においては、木材チップを強アルカリ溶媒中でパルプ化され、天然のリグニン高分子はアルカリ溶媒において、広範な分子量を有する分子片へと分解される。この方法で製造されたリグニンは、パルプ化溶液に可溶のアルカリ金属塩を形成し、それゆえセルロースから分離することができる。このリグニンは、pHを低下させることによってパルプ化溶液中で沈殿する。このpHの低下により、リグニン分子のフェノレート基(phenolate groups)が遊離のフェノール型に変換される。クラフト法において得られるリグニンは、その後の操作によってスルホン化および/又はスルホメチル化されることになる。スルホン化は、亜硫酸塩または亜硫酸水素塩による処理で、適切に行われる。スルホメチル化は、リグニンを硫酸塩とホルムアルデヒドで反応させることにより果たされる。これは例えば、US 2, 680, 113に記載されている。

30

【0017】

亜硫酸塩パルプ化において、木材チップは亜硫酸水素塩又は亜硫酸塩の溶液によって蒸煮(cooked)される。亜硫酸水素塩溶液が付加的に二酸化硫黄を含んでいるかどうかによって、この方法は、酸性亜硫酸塩法あるいは単に亜硫酸塩法と呼ばれる。亜硫酸塩パルプ化において、リグニンはスルホン化され、加水分解され、スルホン化リグニンとして溶解される。そこでこれは、酸性化、凝固、濾過又はデカンテーションで、回収することができ、必要ならば、溶解性を向上させるために更にスルホン化および/又はスルホメチル化することができる。

40

【0018】

上記の方法で得られたスルホン化および/又はスルホメチル化されたリグニンは、一般に広い分子量分布を有する。それらを、本発明に従って使用される着色剤調製物を製造する

50

ために用いる前に、一般に、そこから低分子量画分を除去することが必要である。低分子量画分を除去するのに用いられる方法は、決定的なものではない。しかしながら、3000、好ましくは10000の排除限界を有する限外濾過膜による限外濾過の方法が特に好ましい。これに代わるものとして、逆浸透もまた低分子量画分を取り除くのに適している。

【0019】

木材パルプ化によって得られたリグニンもまた、低分子量画分を取り除く処理をすることが可能であり、引き続いて、スルホン化および/又はスルホメチル化することが可能である。

【0020】

本発明の目的に有用なリグニン分散剤は、ウェストバコ・コーポレーション (Westvaco Corporation) 社製のハイアクト (HyAct) の名称で市販され入手可能である。リグニン分散剤に適したこの製品は、EP 0 829 524 において記載されている。

10

【0021】

リグニン分散剤に加えて、この水溶性の着色剤調製物は、コロイド状に分散した着色剤粒子を含む。着色剤は、有機又は無機色素あるいは、好ましくは分散染料から選択される。好ましい分散染料は、水に不溶な又は水に難溶なアゾ染料、アントラキノン染料、キノフタロン (quinophthalone) 染料、メチン染料そしてアザメチン (azamethine) 染料から選択される。以下のものは、特に適している：

20

【0022】

【表1】

C. I. ディスパースイエロー 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11:1,
 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26,
 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41,
 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56,
 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71,
 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86,
 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101,
 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113,
 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 179, 180, 181, 182,
 183, 184, 184:1, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208,
 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220,
 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228.

10

C. I. ディスパーソレンジ 1, 2, 3, 3:3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,
 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 25:1, 26,
 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41,
 41:1, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55,
 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70,
 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85,
 86, 87, 88, 89, 90, 91, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 136,
 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 145, 146, 147, 148.

20

C. I. ディスパーズレッド 1, 2, 3, 4, 5, 5:1, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,
 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27,
 28, 29, 30, 30:1, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 43,
 43:1, 46, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 55:1, 56, 58, 59, 60,
 61, 63, 65, 66, 69, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 79, 80, 81,
 82, 84, 85, 86, 86:1, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 96,
 97, 98, 100, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110,
 111, 112, 113, 115, 116, 117, 118, 120, 121, 122, 123, 125,
 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137,
 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149,
 150, 151, 151:1, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160,
 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 167:1, 168, 169, 170, 171,
 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183,
 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 190:1, 191, 191:1, 192,
 193, 194, 195, 211, 223, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279,
 280, 281, 302:1, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313,
 314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325,
 326, 327, 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 338,
 339, 340, 341, 342, 343, 344, 346, 347, 348, 349, 356, 367.

30

40

【 0 0 2 3 】

【 表 2 】

C. I. ディスパーสบイオレット

1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,
 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27,
 28, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44,
 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59,
 60, 81, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97.

C. I. ディスパーズブルー 1, 1:1, 2, 3, 3:1, 4, 5, 6, 7, 7:1, 8, 9, 10,

11, 12, 13, 13:1, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23,
 23:1, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38,
 39, 40, 42, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 56,
 58, 60, 60:1, 61, 62, 63, 64, 64:1, 65, 66, 68, 70, 72, 73,
 75, 76, 77, 79, 80, 81, 81:1, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89,
 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103,
 104, 105, 106, 107, 108, 109, 111, 112, 113, 114, 115, 116,
 117, 118, 119, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 130,
 131, 132, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143,
 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155,
 156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 165:2, 166, 167,
 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 195, 281, 282, 283,
 283:1, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294,
 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327,
 328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339,
 340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 349.

10

20

C. I. ディスパーズグリーン 1, 2, 5, 6, 9.

C. I. ディスパーズブラウン 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 18,
 19, 20, 21.

30

C. I. ディスパーズブラック 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14,
 15, 20, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 29:1, 30, 31, 32, 33, 34,
 36.

【 0 0 2 4 】

または、以下のカラーインデックスリストからの溶剤染料：

【 0 0 2 5 】

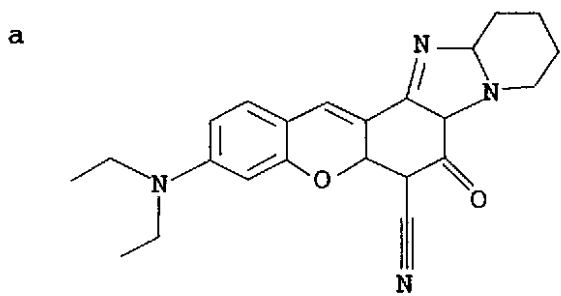
【表 3】

- C. I. ソルベントイエロー 2, 3, 7, 12, 13, 14, 16, 18, 19, 21, 25, 25:1, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 36, 42, 43, 44, 47, 56, 62, 72, 73, 77, 79, 81, 82, 83, 83:1, 88, 89, 90, 93, 94, 96, 98, 104, 107, 114, 116, 117, 124, 130, 131, 133, 135, 141, 143, 145, 145, 146, 157, 160:1, 161, 162, 163, 167, 169, 172, 174, 175, 176, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 189, 190, 191.
- C. I. ソルベントオレンジ 1, 2, 3, 4, 5, 7, 11, 14, 20, 23, 25, 31A, 40:1, 41, 45, 54, 56, 58, 60, 62, 63, 70, 75, 77, 80, 81, 86, 99, 102, 103, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113. 10
- C. I. ソルベントレッド 1, 2, 3, 4, 8, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 27, 30, 33, 35, 41, 43, 45, 48, 49, 52, 68, 69, 72, 73, 83:1, 84:1, 89, 90, 90:1, 91, 92, 106, 109, 111, 118, 119, 122, 124, 125, 127, 130, 132, 135, 141, 143, 145, 146, 149, 150, 151, 155, 160, 161, 164, 164:1, 165, 166, 168, 169, 172, 175, 179, 180, 181, 182, 195, 196, 197, 198, 207, 208, 210, 212, 214, 215, 218, 222, 223, 225, 227, 229, 230, 233, 234, 235, 236, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 247, 248. 20
- C. I. ソルベントバイオレット 2, 8, 9, 11, 13, 14, 21, 21:1, 26, 31, 36, 37, 38, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61.
- C. I. ソルベントブルー 2, 3, 4, 5, 7, 18, 25, 26, 35, 36, 37, 38, 43, 44, 45, 48, 51, 58, 59, 59:1, 63, 64, 67, 68, 69, 70, 78, 79, 83, 94, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 105, 111, 112, 122, 124, 128, 129, 132, 136, 137, 138, 139, 143. 30
- C. I. ソルベントグリーン 1, 3, 4, 5, 7, 28, 29, 32, 33, 34, 35.
- C. I. ソルベントブラウン 1, 3, 4, 5, 12, 20, 22, 28, 38, 41, 42, 43, 44, 52, 53, 59, 60, 61, 62, 63.
- C. I. ソルベントブラック 3, 5, 5:2, 7, 13, 22, 22:1, 26, 27, 28, 29, 34, 35, 43, 45, 46, 48, 49, 50.

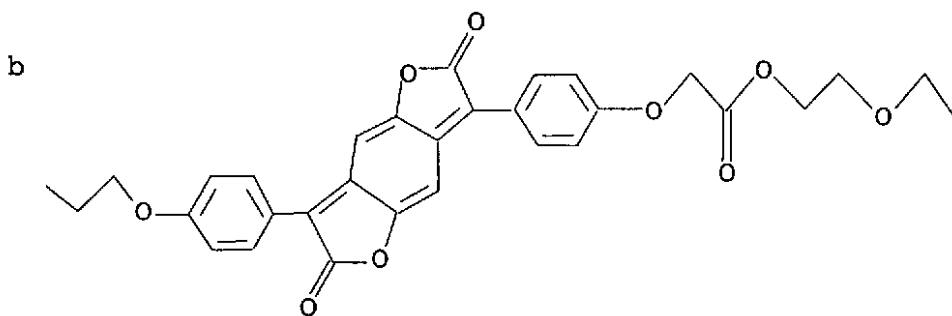
または、カラーインデックスを有しない、以下の分散染料からの1種：

【0026】

【化1】



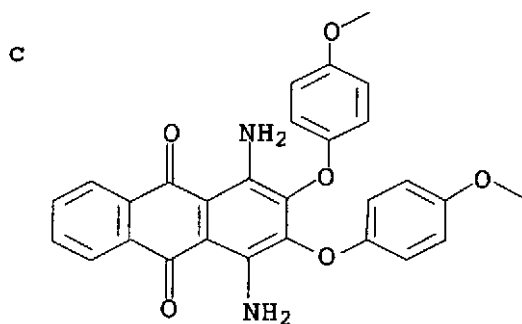
10



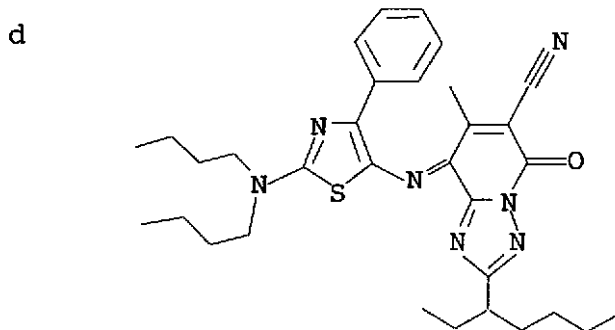
20

【 0 0 2 7 】

【 化 2 】



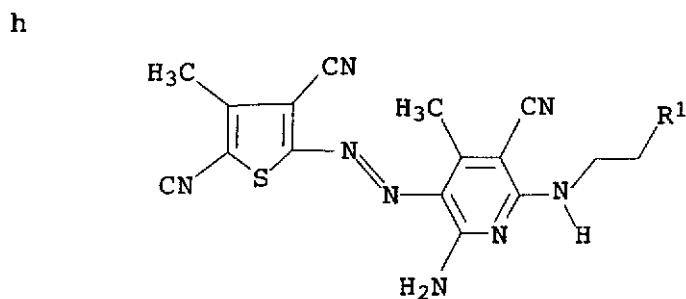
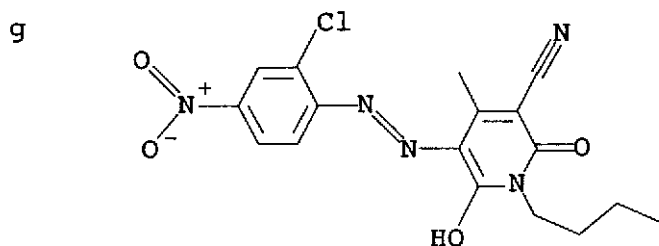
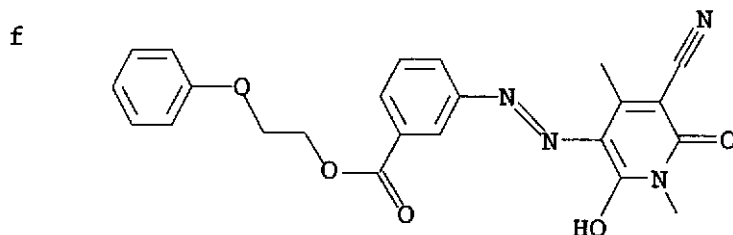
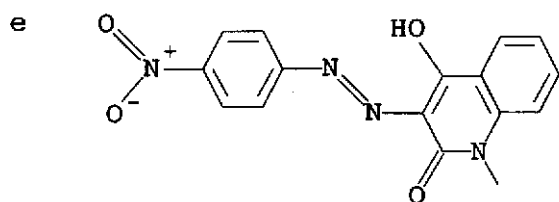
30



40

【 0 0 2 8 】

【 化 3 】



10

20

30

40

50

【0029】

上式において、

R^1 は、好ましくは $(CH_2)_n - O - (CH_2)_m - O - R^2$ であり、 n は、0 または 1 であり、 m は 2 から 4 の整数であり、 R^2 は、H または $COCH_3$ である。染料 h は、h の一般構造を有する化合物の混合物または単一成分であり得る。

【0030】

この着色剤は、まず最初に、分散剤とともに着色剤ペーストに転換するのが有利である。着色剤ペーストは、次に、すぐ使用できる着色剤調製物（インクジェットインク）を製造するために用いられる。着色剤は、例えば、水を含んだプレスケーキ（aqueous press cake）の形態あるいは着色剤の乾燥粉末の形態で、水等の希釈液の存在下あるいは非存在下で、分散剤と混合される。得られた混合物は、所望の着色剤粒子の大きさの分布を得るために、引き続いて粉砕機で摩砕される。特に有用な粉砕機は、ダブルシリンドロビードミル（double cylinder bead mills）を含むビードミル（bead mills）、あるいは遠心式流動床ミル（centrifugal fluidized bed mills）である。最後に調製物は、さらに助剤とともにあるいは助剤なしで、適正量の水を加えることにより、最終標準化（end-standar dized）をなされる。この後には都合よく、例えば $0.5 \sim 10 \mu m$ の孔径のフィルターまたは目の細かいふるいを通じての濾過がなされる。

【0031】

着色剤粒子の中央値は、一般に 5 nm から $1 \mu m$ の範囲にあり、特に 5 nm から $0.5 \mu m$ の範囲にある。（粒径中央値は、準弾性光散乱によって測定された x_{50} 値に拠った。

ブルース Jバーネとロバートペコラによる「動的光散乱」、ジョンウイリーアンドサンズ社、1976年169頁f (Bruce, J. Berne and Robert Pecora, Dynamic Light Scattering, John Wiley & Sons Inc. 1976, p. 169f)を参照。)

【0032】

本発明に従ってされる着色剤調製物は、一般に、0.1~20質量%、好ましくは0.2~10質量%の着色剤を含む。これらは一般に0.1~20質量%、好ましくは0.5~10質量%の分散剤を含む。水の含量は一般には35~90質量%の範囲にあり、好ましくは45~80質量%の範囲にある。

【0033】

着色剤調製物は、好ましくは、さらに湿潤剤を含む。有用な湿潤剤には、多価アルコール、特に3~8個の炭素原子を含む多価アルコール、すなわちグリセロール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトールやアドニトールやキシリトールなどのペンチトール類、ソルビトールやマンニトールやズルシトールなどのヘキシトールのようなものが含まれる。有用な湿潤剤にはさらに、ポリアルキレングリコールとポリアルキレングリコールモノアルキルエーテル類を含み、特に100から1500の平均分子量を有しているものであり、特に好ましいのは、平均分子量が800より小さいポリエチレングリコールエーテルとポリエチレングリコールである。その例は、ジ-、トリ-、あるいはテトラ-エチレングリセロールであり、ジエチレングリセロールモノメチル-、-モノエチル-、-モノプロピル-、あるいは-モノブチルエーテルである。有用な湿潤剤として、さらにピロリドンと、N-メチルピロリドン等のN-アルキルピロリドンが含まれる。着色剤調製物における湿潤剤の割合は、一般に、0~15質量%の範囲にある。有用な湿潤剤としてさらに、幾つかのグリコールのチオエーテル類似物が含まれる。

【0034】

着色剤調製物は一般に次のような助剤をさらに含んでいる。それは、例えば1,2-ベンジソチアゾリン3-オン(1,2-benzisothiazolin-3-one)とそのアルカリ金属塩、グルタルアルデヒド、あるいはテトラメチルオールアセチレン尿素(tetramethylolacetyleneurea)のような防腐剤、酸化防止剤、アセチレンジオールやエトキシ化アセチレンジオール(ethoxylated acetylenediols)のような脱気剤/消泡剤、これには一般に、アセチレンジオール1モルあたり20~40モルのエチレンオキシドを含んでおり、また、粘度調製剤、流動剤(flow agent)、湿潤剤、抗沈殿剤、光沢改良剤、潤滑剤、付着改良剤、皮張り防止剤、つや消し剤、乳化剤、安定剤、疎水剤、光調整添加剤(light control additives)、ハンドインプルーバー(hand improvers)、そして静電気防止剤を挙げることができる。これらの助剤が着色剤調製物の成分となっているときには、その総量は一般に、調製物の質量に対して、1質量%よりも小さい。

【0035】

本発明に従って処理された着色剤調製物は、一般に1~20 mm² / sec、好ましくは2~15 mm² / secの粘度を有する。本発明に従って処理された着色物調製物の表面張力は、一般に20~70 mN/mである。同じくpHは一般に5から11、好ましくは6から10の範囲である。

【0036】

インクジェット印刷法において、水溶性の着色剤調製物は直接に支持体上に小さな液滴として噴霧(噴射)される。着色剤調製物がノズルを通じて一様に圧力を付与され、印刷されるべきパターンに依存する電場によってそのジェットが支持体上へと向けられる連続した形態のインクジェット法である。またインクが着色点が見れるべき場所でのみ押し出される断続的あるいは要求に応じて滴下する方法がある。後者の形態の方法では、圧電結晶または加熱された挿管(cannula)(バブルまたはサーマルジェットプロセス)がインクシステムに圧力を与えるために使用され、これによりインクの液滴を射出する。こ

10

20

30

40

50

これらの技術は、Text. Chem. Color, Vol. 19(8), p. 23 - 29, 1987とVol. 21(6), p. 27 - 32, 1989に記載されている。

【0037】

本発明に従って処理された着色剤調製物は、すべての種類の支持体物質において印刷され得るだろう。有用な支持体物質として、例えば以下がある。

紙、板紙、ボール紙、木材及びウッドベース(wood base)等の、被覆されたあるいは被覆されていないセルロース系材料、

アルミニウム、鉄、銅、銀、金、亜鉛あるいはそれらの合金など

からなる箔、薄版あるいは素材等の、被覆されたあるいは被覆されていない金属製物質、
ガラス、磁器及びセラミックス等の、被覆されたあるいは被覆されていないシリカ系物質
(silicatic materials)、

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、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン及び類似する共重合体とブロック共重合体、生分解性高分子とゼラチン等の天然高分子等の、あらゆる種類の高分子物質、

ポリエステル、改質ポリエステル(modified polyester)、ポリエステル混紡織物(polyester blend fabrics)、木綿や木綿混紡織物(cotton blend fabrics)やジュートや亜麻や麻とラミー等のセル
ロース系材料、ビスコース、羊毛、絹、ポリアミド、ポリアミド混紡織物、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グラスファイバー織物からなる、繊維、糸
(yarns)、糸(threads)、ニット、織物、不織布及び衣類等の、テキスタイル素材、

なめらかな皮革、なめした皮革あるいはスエード皮革の形態となっている等の、天然と人工の双方の皮革。

【0038】

二者択一的に、インクジェット印刷によって形成された画像及びパターン(images and patterns)は、まず最初に、例えば転写用紙といった中間的支持体(intermediate substrate)に付与されて、そして、例えば支持体テキスタイル(textile substrate)等の第二的支持体に、これを接触させることによって付与される。この方法は、しばしば高温で行われる。例えば、180~220 である。着色剤は昇華し、第二的支持体へと拡散する。

【0039】

支持体の上で形成された印刷を固定するために、続いて、所望により水溶性の分散あるいは乳濁液の形態で、バインダを付与し、そして硬化することができる(cured)。放射線硬化性(radiation-curable)、熱硬化性(thermally curable)または空気乾燥バインダまたは物理乾燥バインダ分散液または乳濁液が用いられる。放射線硬化性バインダの例として、アクリル酸エステル基、ビニル基および
/又はエポキシ基を有するモノマー、プレポリマー、ポリマー及びそれらの混合物を挙げることができる。

【0040】

熱硬化性バインダは、一般に縮重合又は重付加によって架橋する。特に有用な熱硬化性バインダは、例えばメチロール基含有アクリレートに基づく縮重合架橋バインダを含む。

【0041】

空気乾燥バインダでは脂肪族二重結合が空気からの酸素の作用によって酸化的に架橋されるのであるが、この空気乾燥バインダの例としては、亜麻仁油、桐油(wood oil)やベニバナ油等を挙げることができる。

【0042】

本発明を、以下の発明実施例と比較例により説明する。

【0043】

以下の分散剤が用いられた：

D1は、重量平均分子量30500、多分散度8.8を有するスルホン化リグニンであり、全分子のうち質量で56.5%が分子量10000以上を有しており、

D2は、重量平均分子量18100、多分散度9.6を有するスルホン化リグニンであり、全分子のうち質量で40.0%が分子量10000以上を有している。

D3は、重量平均分子量5600、多分散度7.0を有するアリールスルホン酸ホルムアルデヒド (arylsulfonic acid-formaldehyde) 縮合産物 (例えば、DE 197 54 025やDE 197 27 766に記載した通りである) であり、全分子のうち質量で18.2%が分子量10000以上を有している。

10

【0044】

発明実施例1

15質量部のソルベントイエロー163、10質量部のD1及び0.9質量部の殺生物剤 (biocide) が、DCPスーパーフローミル (DCP Superflow mill) で x_{50} 値が $0.44\mu\text{m}$ になるまで摩砕された。35質量部のミルベースが、15質量部のジエチレングリコールと0.6質量部の殺生物剤 (biocide) を加えられて混合され、100質量部となるまで水を加えられ、混合され、 $1\mu\text{m}$ の孔径 (pore size) を有するふるいに通じて濾過された。ふるいに残った残渣は実質的にはなかった。インクは欠点のない (impeccable) 印刷特性を有していた。

20

【0045】

比較例1

15質量部のソルベントイエロー163、15質量部のD2及び0.9質量部の殺生物剤 (biocide) が、DCPスーパーフローミル (DCP Superflow mill) で x_{50} 値が $0.45\mu\text{m}$ になるまで摩砕された。37質量部のミルベースが、10質量部のグリセロールと0.6質量部の殺生物剤 (biocide) を加えられて混合され、100の割合となるまで水を加えられ、 $1\mu\text{m}$ の孔径 (pore size) を有するふるいに通じて濾過された。かなりの量の残渣がふるいに残された。製造されたインクは印刷に適していなかった。

30

【0046】

比較例1は10質量部のグリセロールを、10質量部の70質量%のソルビトール水溶液で置き換えることにより繰り返された。その結果は同じであった。

【0047】

発明実施例2

15質量部の上記で描かれた構造hの染料、7.5質量部のD1及び0.9質量部の殺生物剤 (biocide) とが、100の割合となるまで水を加えられ、テックスミル (Tex mill) で x_{50} 値が $0.56\mu\text{m}$ になるまで摩砕された。33質量部のミルベースを、10質量部の70質量%ソルビトール水溶液と0.6質量部の殺生物剤 (biocide) を加えられて混合され、100の割合となるまで水を加えられ、 $1\mu\text{m}$ の孔径 (pore size) を有するふるいに通じて濾過された。得られたインクは $2.08\text{mm}^2/\text{sec}$ の粘度と $48.1\text{mN}/\text{m}$ の表面張力を有していた。

40

【0048】

比較例2

15質量部の上記で描かれた構造hの染料、7.5質量部のD2及び0.9質量部の殺生物剤 (biocide) とが、100の割合となるまで水を加えられ、テックスミル (Tex mill) で x_{50} 値が $0.63\mu\text{m}$ になるまで摩砕された。粘性が高く、泡だつたミルベースが得られた。50質量部のミルベース、10質量部の70質量%ソルビトール水溶液及び0.6質量部の殺生物剤 (biocide) が、100の割合になるまで水を加えられ、 $1\mu\text{m}$ の孔径 (pore size) を有するふるいに通じて濾過された。得られたこのインクは、 $2.80\text{mm}^2/\text{sec}$ の粘度と $47.5\text{mN}/\text{m}$ の表面張力を

50

有していた。粘性が高く泡だったこのインクは、発明実施例 2 のインクよりもインクジェット印刷における性能特性はより劣ったものであった。

【0049】

発明実施例 3

15 質量部のディスパースブルー 77、15 質量部の D1 と 0.9 質量部の殺生物剤 (biocide) が、DCP-SF ミル (DCP-SF mill) で x_{50} 値が 0.38 になるまで摩砕された。34 質量部のミルベースが、10 質量部のグリセロール及び 0.6 質量部の殺生物剤 (biocide) と混合され、100 の割合となるまで水が加えられ、1 μm の孔径 (pore size) を有するふるいに通じて濾過された。ふるいには残渣は残されていなかった。インクは欠点のない (impeccable) 印刷特性を有していた。

10

【0050】

比較例 3

15 質量部のディスパースブルー 77、7.5 質量部の D3、15 質量部のジエチレングリコール及び 0.9 質量部の殺生物剤 (biocide) が、テックスミル (Tex mill) で x_{50} 値が 0.43 になるまで摩砕された。このミルベースは高い粘性があって、インクの製造には適さないものであった。

【0051】

発明実施例 4

15 の割合 C.I. ディスパースイエロー 86、10 質量部の D1、10 質量部のジエチレングリコール及び 0.9 質量部の殺生物剤 (biocide) とが、100 の割合となるまで水を加えられた。この混合物は DCP-SF ミル (DCP-SF mill) で x_{50} 値が 0.43 μm になるまで摩砕された。39 質量部のミルベース、20 質量部のジエチルグリコールが、0.6 質量部の殺生物剤 (biocide) と混合され、100 の割合になるまで水を加えられ、1 μm の孔径 (pore size) を有するふるいに通じて濾過された。得られたインクは 3.65 mm^2 / sec の粘度と 48.4 mN/m の表面張力を有していた。

20

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. März 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/18504 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: C09D 11/00, C09B 67/00 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10042

(22) Internationales Anmeldedatum: 30. August 2001 (30.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 100 42 900.9 31. August 2000 (31.08.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BULLOCK, James [GB/DE]; Strahlenberger Strasse 50, 69198 Schriesheim (DE). KRAPP, Michael [DE/DE]; Abornweg 4, 67122 Altrip (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, 67227 Frankenthal (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: AQUEOUS DYE PREPARATION FOR INK JET PRINTING

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE FARBMITTELZUBEREITUNG FÜR DEN TINTENSTRAHLDRUCK

(57) Abstract: The invention relates to the use of an aqueous dye preparation containing dye particles dispersed in a colloidal manner, and at least one dispersing agent which is selected from sulfonated and/or sulfomethylated lignins having an average molecular weight of at least 25,000, more than 50 wt. % of the lignins having a molecular weight of more than 10,000. Said preparation is used to print flat substrates by means of ink jet printing.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird die Verwendung einer wässrigen Farbmittelzubereitung, die kolloidal dispergierte Farbmitteltelchen und wenigstens ein Dispergiermittel enthält, das unter sulfonierten und/oder sulfomethylierten Ligninen mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von wenigstens 25000 ausgewählt ist, worin mehr als 50 Gew.-% der Lignine ein Molekulargewicht von mehr als 10000 aufweisen, zum Bedrucken von flächenförmigen Substraten mittels Tintenstrahlrdruck.

WO 02/18504 A2

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

1

Wässrige Farbmittelzubereitung für den Tintenstrahldruck

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer wässrigen Farbmittelzubereitung, die kolloidal dispergierte Farbmittelteilchen und ein Dispergiermittel enthält, zum Bedrucken von flächenförmigen Substraten mittels Tintenstrahldruck.

10

Beim Tintenstrahldruck werden üblicherweise wässrige Tinten in kleinen Tröpfchen gleichmäßig durch eine Düse gepresst und direkt auf das Substrat gesprüht. An die Tinten, die beim Tintenstrahldruck-Verfahren eingesetzt werden, werden eine Reihe von Anforderungen gestellt. Sie müssen eine zum Drucken geeignete Viskosität und Oberflächenspannung aufweisen, sie müssen lagerstabil sein, d. h. sie sollen nicht koagulieren und das dispergierte Farbmittel soll sich nicht absetzen, und sie dürfen nicht zu einer Verstopfung der Druckerdüse führen.

20

Die Herstellung von Tinten auf der Basis von dispergierten Farbmitteln (z. B. Pigmenten, Dispersions- und Küpenfarbstoffen) für den Tintenstrahldruck (Ink-Jet-Tinten) erfolgt in der Regel in einem zweistufigen Verfahren. Im ersten Schritt wird durch Vermahlen des Farbmittels mit einem Dispergiermittel und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen in einer schnelllaufenden Mühle eine Paste erzeugt. Im zweiten Verfahrensschritt erfolgt die Herstellung der Tinte durch Verdünnen der Paste mit Wasser und gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfsmitteln.

30

Aufgrund der besonderen Anforderungen an Ink-Jet-Tinten sind Dispergiermittel, die zur Herstellung von Farbflotten zur Garn- oder Stückfärbung empfohlen sind, nicht notwendigerweise zur Herstellung von Ink-Jet-Tinten geeignet.

35

Die DE 197 27 766 betrifft Pigmentzubereitungen für das Ink-Jet-Verfahren, welche ein feinteiliges Pigment und ein Dispergiermittel auf der Basis von Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukten oder von oxalkylierten Phenolen enthalten.

40

45

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

2

Es hat sich gezeigt, dass bei der gemeinsamen Vermahlung eines Farbmittels mit einem Dispergiermittel in einer schnelllaufenden Mühle häufig hochviskose und/oder thixotrope Pasten erhalten werden. In diesen Fällen wird eine für eine Ink-Jet-Tinte hinreichend kleine Teilchengröße des Farbmittels nicht oder nur nach sehr langen Mahldauern erreicht. Eine aus diesen hochviskosen oder thixotropen Pasten hergestellte Tinte zeigt unzureichende Gebrauchseigenschaften beim Tintenstrahl Druck. Vielfach neigen die Farbmittelteilchen nach dem Vermahlen oder in der Tinte zur Agglomeration, was sich z. B. dadurch feststellen lässt, das beim Filtrieren der Tinte über ein feinmaschiges Sieb nennenswerte Siebrückstände zurückbleiben.

Die EP 0 829 524 A beschreibt ein unter sulfoniertem und sulfomethyliertem Lignin ausgewähltes Dispergiermittel, das im Wesentlichen keine Moleküle unterhalb eines Molekulargewichts von 3000 enthält, sowie eine das Dispergiermittel enthaltende Farbmittelzubereitung und deren Verwendung zum Färben natürlicher und synthetischer Fasern. Die Verwendung der Farbmittelzubereitung für den Tintenstrahl Druck ist nicht beschrieben oder angeregt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, wässrige Farbmittelzubereitungen anzugeben, die sich vorteilhaft zum Bedrucken von flächenförmigen Substraten mittels Tintenstrahl Druck eignen und bei deren Herstellung die oben geschilderten Probleme nicht auftreten.

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer wässrigen Farbmittelzubereitung, die kolloidal dispergierte Farbmittelteilchen und wenigstens ein Dispergiermittel enthält, das unter sulfonierten und/oder sulfomethylierten Ligninen mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von wenigstens 25000 ausgewählt ist, worin mehr als 50 Gew.-% der Lignine ein Molekulargewicht von mehr als 10000 aufweisen, zum Bedrucken von flächenförmigen Substraten mittels Tintenstrahl Druck.

Die Erfindung betrifft außerdem ein Verfahren zur Herstellung einer Farbmittelzubereitung, bei dem man ein Farbmittel in Gegenwart eines Dispergiermittels, das unter sulfonierten und/oder sulfomethylierten Ligninen mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von wenigstens 25000 ausgewählt ist, wobei mehr als 50 Gew.-% der Moleküle ein Molekulargewicht von mehr als 10000 aufweisen, zu einem Mahlgut vermahlt, das Farbmittelteilchen einer mittleren Teilchengröße von weniger als 1 µm enthält, und das Mahlgut mit Wasser zu einer Farbmittelzubereitung mit einem Farbmittelgehalt von 0,1 bis 20 Gew.-% verdünnt.

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

3

Die Erfindung betrifft außerdem eine für den Tintenstrahldruck geeignete wässrige Farbmittelzubereitung, enthaltend kolloidal dispergierte Farbmittelteilchen einer mittleren Teilchengröße von weniger als 1 µm und wenigstens ein Dispergiermittel, das unter

5 sulfonierten und/oder sulfomethylierten Ligninen mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von wenigstens 25000 ausgewählt ist, wobei mehr als 50 Gew.-% der Moleküle ein Molekulargewicht von mehr als 10000 aufweisen.

10 Vorzugsweise ist das Dispergiermittel unter sulfonierten und/oder sulfomethylierten Ligninen mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von mehr als 26000, z. B. im Bereich von 26000 bis 35000, ausgewählt, und vorzugsweise weisen mehr als 54 Gew.-% der Moleküle ein Molekulargewicht von mehr als 10000 auf. Die Uneinheitlichkeit U liegt vorzugsweise im Bereich von 7 bis 11, insbesondere 8 bis 10, wobei als Uneinheitlichkeit der Quotient des gewichtsmittleren durch das zahlenmittlere Molekulargewicht definiert ist.

20 Der Sulfonierungs-/Sulfomethylierungsgrad (Gew.-% Sulfosäuregruppen) beträgt vorzugsweise 4 bis 6.

Geeignete Dispergiermittel aus der Klasse der sulfonierten und/oder sulfomethylierten Lignine lassen sich leicht anhand ihrer

25 Molekulargewichtsverteilung identifizieren. Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung erfolgt zweckmäßigerweise durch Gelpermeationschromatographie mit UV-Detektion. Geeignete Gelpermeationschromatographie-Säulen sind z. B. HEMA Bio von der Firma Polymer Standards GmbH, Mainz, mit Porositäten von 40, 100 und 1000

30 Å. Als Laufmittel eignet sich ein Gemisch von 60 Gew.-% 1 M wässriger Natriumnitratlösung, 30 Gew.-% Tetrahydrofuran und 10 Gew.-% Acetonitril. Die Kalibrierung erfolgt zweckmäßigerweise durch Polystyrolsulfonate (Natriumsalzform) bekannten Molekulargewichts.

35 Anhand einer Auftragung des Gewichtsanteils von Molekülen einer Molekulargewichtsklasse gegen das Molekulargewicht kann durch Integration der Anteil der Moleküle mit einem Molekulargewicht von mehr als 10000 ermittelt werden.

40 Lignin ist ein amorphes Phenylpropanpolymer, das in Verbindung mit den Zellwandpolysacchariden vieler Pflanzen vorkommt. Für die Herstellung des erfindungsgemäß verwendeten Dispergiermittels geht man zweckmäßigerweise von Ligninen aus, die großtechnisch

45 durch dem Fachmann bekannte Holzaufschlussverfahren gewonnen werden, wie z. B. das Sulfit-Verfahren, Kraft-Verfahren, Natron-Verfahren usw. Beim Kraft-Verfahren werden Holzschnitzel einem Auf-

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

4

schluss im stark alkalischen Medium unterzogen, wobei die natürlichen Ligninpolymere zu Bruchstücken mit einem breiten Spektrum verschiedener Molekulargewichte abgebaut werden. Die bei diesem Verfahren anfallenden Lignine bilden lösliche Alkalimetallsalze, die sich in der Kochlauge lösen und so von der Cellulose abgetrennt werden können. Die Lignine werden aus der Kochlauge durch Absenken des pH-Werts ausgefällt, wobei die Phenolatgruppen der Ligninmoleküle in ihre freie Phenolform umgewandelt werden. Die beim Kraft-Verfahren erhaltenen Lignine können in einem weiteren Verfahrensschritt sulfoniert und/oder sulfomethyliert werden. Die Sulfonierung wird geeigneterweise durch Behandlung mit Sulfiten oder Bisulfiten durchgeführt. Die Sulfomethylierung gelingt durch Umsetzung des Lignins mit Sulfit und Formaldehyd, wie z. B. in der US 2,680,113 beschrieben.

15 Beim Sulfitaufschluss werden Holzschnitzel mit Lösungen von Hydrogensulfiten oder Sulfiten gekocht. Je nachdem, ob die Hydrogensulfit-Lösungen zusätzlich Schwefeldioxid enthalten oder nicht, bezeichnet man die Verfahren als saure Bisulfit-Verfahren oder nur als Bisulfit-Verfahren. Beim Sulfitaufschluss wird das Lignin sulfoniert, hydrolytisch gespalten und als sulfoniertes Lignin gelöst. Es kann dann durch Ansäuern, Koagulation und Filtration oder Dekantieren isoliert und erforderlichenfalls zur Erhöhung der Löslichkeit weiter sulfoniert und/oder sulfomethyliert 25 werden.

Die nach den vorstehenden Verfahren erhaltenen sulfonierten und/oder sulfomethylierten Lignine weisen in der Regel eine breite Molekulargewichtsverteilung auf. Bevor sie zur Herstellung der 30 erfindungsgemäß verwendeten Farbmittelzubereitung herangezogen werden können, ist es in der Regel erforderlich, niedermolekulare Anteile daraus zu entfernen. Das Verfahren zur Entfernung der niedermolekularen Anteile ist nicht kritisch. Besonders bevorzugt ist hierfür jedoch das Verfahren der Ultrafiltration über eine 35 Ultrafiltrationsmembran mit einer Ausschlussgrenze von 3000, vorzugsweise 10000. Alternativ ist zur Entfernung niedermolekularer Anteile auch das Verfahren der reversen Osmose geeignet.

Es ist auch möglich, die beim Holzaufschluss erhaltenen Lignine 40 einer Behandlung zur Entfernung niedermolekularer Anteile zu unterziehen und anschließend zu sulfonieren und/oder sulfomethylieren.

45

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

5

Für die vorliegenden Zwecke geeignete Lignin-Dispergiermittel sind unter der Bezeichnung HyAct von Westvaco Corp. im Handel erhältlich. Die Herstellung geeigneter Lignin-Dispergiermittel ist in der EP 0 829 524 beschrieben.

5

Neben dem Lignin-Dispergiermittel enthält die wässrige Farbmittelzubereitung kolloidal dispergierte Farbmittelteilchen. Die Farbmittel sind unter organischen oder anorganischen Pigmenten oder vorzugsweise Dispersionsfarbstoffen ausgewählt. Als organische Pigmente sind hierbei auch Küpen-Farbstoffe zu verstehen. Die bevorzugten Dispersionsfarbstoffe sind unter wasserunlöslichen oder schwer wasserlöslichen Azo-, Anthrachinon-, Chinophtalon-, Methin- und Azamethinfarbstoffen ausgewählt. Besonders geeignet sind folgende:

15

C. I. Disperse Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 11:1, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 179, 180, 181, 182, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228.

30

C. I. Disperse Orange 1, 2, 3, 3:3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 25:1, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 41:1, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 145, 146, 147, 148.

40

C. I. Disperse Red 1, 2, 3, 4, 5, 5:1, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 30:1, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38, 39, 40, 41, 43, 43:1, 46, 48, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 55:1, 56, 58, 59, 60, 61, 63, 65, 66, 69, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 79, 80, 81, 82, 84, 85, 86, 86: 1, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 96, 97, 98, 100, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 115, 116, 117, 118, 120, 121, 122, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149,

45

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

6

150, 151, 151:1, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160,
161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 167:1, 168, 169, 170, 171,
172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183,
184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 190:1, 191, 191:1, 192,
5 193, 194, 195, 211, 223, 273, 274, 275, 276, 277, 278, 279,
280, 281, 302:1, 305, 306, 307, 308, 309, 310, 311, 312, 313,
314, 315, 316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325,
326, 327, 328 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 338,
339, 340, 341, 342, 343, 344, 346, 347, 348, 349, 356, 367.

10

C. I. Disperse Violet 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12,
13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27,
28, 29, 31, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44,
45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59,
15 60, 81, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97.

C. I. Disperse Blue 1, 1:1, 2, 3, 3:1, 4, 5, 6, 7, 7:1, 8, 9, 10,
11, 12, 13, 13:1, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23,
23:1, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 38,
20 39, 40, 42, 43, 44, 45, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54, 55, 56,
58, 60, 60:1, 61, 62, 63, 64, 64:1, 65, 66, 68, 70, 72, 73,
75, 76, 77, 79, 80, 81, 81:1, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89,
90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103,
104, 105, 106, 107, 108, 109, 111, 112, 113, 114, 115, 116,
25 117, 118, 119, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 130,
131, 132, 133, 134, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143,
144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155,
156, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 165:2, 166, 167,
168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 195, 281, 282, 283,
30 283:1, 284, 285, 286, 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293, 294,
316, 317, 318, 319, 320, 321, 322, 323, 324, 325, 326, 327,
328, 329, 330, 331, 332, 333, 334, 335, 336, 337, 338, 339,
340, 341, 342, 343, 344, 345, 346, 347, 349.

35 C. I. Disperse Green 1, 2, 5, 6, 9.

C. I. Disperse Brown 1, 2, 3, 4, 4:1, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 18, 19,
20, 21.

40 C. I. Disperse Black 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14,
15, 20, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 29:1, 30, 31, 32, 33, 34,
36.

oder einen Solventfarbstoff aus der folgenden Colour Index Liste:

45

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

7

- C. I. Solvent Yellow 2, 3, 7, 12, 13, 14, 16, 18, 19, 21, 25, 25:1, 27, 28, 29, 30, 33, 34, 36, 42, 43, 44, 47, 56, 62, 72, 73, 77, 79, 81, 82, 83, 83:1, 88, 89, 90, 93, 94, 96, 98, 104, 107, 114, 116, 117, 124, 130, 131, 133, 135, 141, 143, 145, 145, 146, 157, 160:1, 161, 162, 163, 167, 169, 172, 174, 175, 176, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 189, 190, 191.
- 5
- C. I. Solvent Orange 1, 2, 3, 4, 5, 7, 11, 14, 20, 23, 25, 31A, 40:1, 41, 45, 54, 56, 58, 60, 62, 63, 70, 75, 77, 80, 81, 86, 99, 102, 103, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113.
- 10
- C. I. Solvent Red 1, 2, 3, 4, 8, 16, 17, 18, 19, 23, 24, 25, 26, 27, 30, 33, 35, 41, 43, 45, 48, 49, 52, 68, 69, 72, 73, 83:1, 84:1, 89, 90, 90:1, 91, 92, 106, 109, 111, 118, 119, 122, 124, 125, 127, 130, 132, 135, 141, 143, 145, 146, 149, 150, 151, 155, 160, 161, 164, 164:1, 165, 166, 168, 169, 172, 175, 179, 180, 181, 182, 195, 196, 197, 198, 207, 208, 210, 212, 214, 215, 218, 222, 223, 225, 227, 229, 230, 233, 234, 235, 236, 238, 239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 247, 248.
- 15
- 20
- C. I. Solvent Violet 2, 8, 9, 11, 13, 14, 21, 21:1, 26, 31, 36, 37, 38, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61.
- 25
- C. I. Solvent Blue 2, 3, 4, 5, 7, 18, 25, 26, 35, 36, 37, 38, 43, 44, 45, 48, 51, 58, 59, 59:1, 63, 64, 67, 68, 69, 70, 78, 79, 83, 94, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 104, 105, 111, 112, 122, 124, 128, 129, 132, 136, 137, 138, 139, 143.
- 30
- C. I. Solvent Green 1, 3, 4, 5, 7, 28, 29, 32, 33, 34, 35.
- C. I. Solvent Brown 1, 3, 4, 5, 12, 20, 22, 28, 38, 41, 42, 43, 44, 52, 53, 59, 60, 61, 62, 63.
- 35
- C. I. Solvent Black 3, 5, 5:2, 7, 13, 22, 22:1, 26, 27, 28, 29, 34, 35, 43, 45, 46, 48, 49, 50.

oder einen der folgenden Dispersionsfarbstoffe, die keinen Colour
40 Index aufweisen:

45

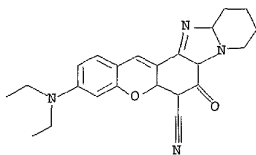
WO 02/18504

PCT/EP01/10042

8

a

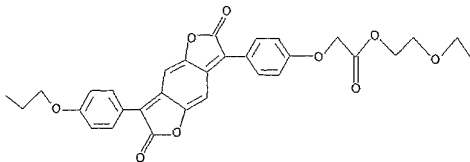
5



10

b

15



20

25

30

35

40

45

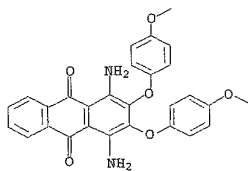
WO 02/18504

PCT/EP01/10042

9

c

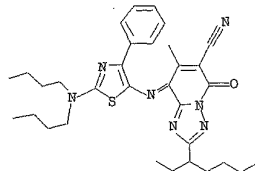
5



d

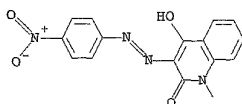
10

15



e

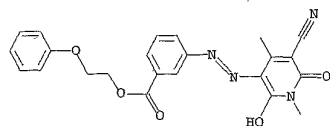
20



f

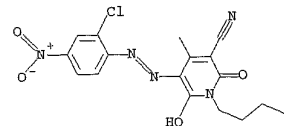
25

30



g

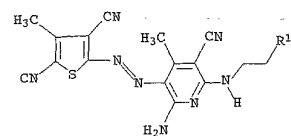
35



h

40

45



WO 02/18504

PCT/EP01/10042

10

worin

R¹ vorzugsweise für (CH₂)_n-O-(CH₂)_m-O-R², n für 0 oder 1, m für eine ganze Zahl von 2 bis 4 und R² für H oder COCH₃ steht. Bei dem Farbstoff h kann es sich um eine Einzelkomponente oder eine Mischung von Verbindungen mit der allgemeinen Struktur h handeln.

Zweckmäßigerweise wird das Farbmittel zunächst mit dem Dispergiermittel in eine Farbmittelpaste überführt. Die Farbmittelpasten werden dann zur Herstellung der gebrauchsfertigen Farbmittelzubereitung (Ink-Jet-Tinte) verwendet. Man mischt das Farbmittel, beispielsweise in Form eines wasserhaltigen Presskuchens oder in Form eines trockenen Farbmittelpulvers, zusammen mit dem Dispergiermittel, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie Wasser. Die erhaltene Mischung mahlt man anschließend in einer Mühle, um die gewünschte Farbmittelteilchengrößenverteilung einzustellen. Als Mühlen sind Perlmühlen, Doppelzylinder-Perlmühlen oder Zentrifugalwirbelbettmühlen besonders geeignet. Schließlich nimmt man die Endeinstellung der Zubereitung vor, indem man noch entsprechende Mengen Wasser und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel zusetzt. Vorteilhaft filtert man anschließend über ein Feinsieb oder einen Filter, z. B. mit einer Porengröße von 0,5 bis 10 µm.

Die mittlere Teilchengröße der Farbmittelteilchen liegt in der Regel im Bereich von 5 nm bis 1 µm, insbesondere 5 nm bis 0,5 µm (x₅₀-Wert, gemessen mittels quasi-elastischer Lichtstreuung, vgl. Bruce, J. Berne und Robert Pecora, "Dynamic Light Scattering", John Wiley & Sons Inc. 1976, S. 169f).

Die erfindungsgemäß verwendeten Farbmittelzubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-%, Farbmittel. Sie enthalten in der Regel 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, Dispergiermittel. Wasser stellt den Hauptbestandteil der erfindungsgemäß verwendeten Farbmittelzubereitungen dar. Sein Gehalt beträgt in der Regel 35 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 45 bis 80 Gew.-%.

Vorzugsweise enthalten die Farbmittelzubereitungen außerdem ein Feuchthaltemittel. Als Feuchthaltemittel eignen sich mehrwertige, insbesondere 3 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltende Alkohole, wie Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Pentite wie Arabit, Adonit und Xylit, Hexite wie Sorbit, Mannit und Dulcitol. Weiter eignen sich Polyalkylenglykole und Polyalkylenglykolmonoalkylether, insbesondere mit einem mittleren Molekulargewicht von 100 bis 1500, wobei Polyethylenglykole und Polyethylenglykoether mit einem mittleren Molekulargewicht von kleiner 800 besonders bevorzugt sind. Als Beispiele hierfür sind Di-, Tri- und Tetraethylenglykol, Diethyl-

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

11

lenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether und Trimethylenglykolmonomethyl-, -ethyl-, -propyl- und -butylether. Weiterhin geeignet sind Pyrrolidone und N-Alkylpyrrolidone, wie N-Methylpyrrolidone. Der Anteil des Feuchthaltemittels in den 5 Farbmittelzubereitungen beträgt in der Regel 0 bis 15 Gew.-%. Auch geeignet als Feuchthaltemittel sind Thioether-Analoga mehrerer Glykole.

In der Regel enthalten die Farbmittelzubereitungen weitere Hilfs- 10 mittel, wie Konservierungsmittel, z. B. 1,2-Benzisothiazolin-3-on und dessen Alkalimetallsalze, Glutardialdehyd oder Tetramethylolacetylenharnstoff; Antioxidantien; Entgaser/Entschäumer, wie Acetylendiol und ethoxylierte Acetylendiol, die üblicherweise 20 bis 40 Mol Ethylenoxid pro Mol Acetylendiol enthalten; Visko- 15 sitätsregler, Verlaufshilfsmittel, Benetzer, Antiabsetzmittel, Glanzverbesserer, Gleitmittel, Haftverbesserer, Hautverhinderungsmittel, Mattierungsmittel, Emulgatoren, Stabilisatoren, Hydrophobiermittel, Lichtschutzadditive, Griffverbesserer und Anti- statikmittel. Wenn diese Mittel Bestandteil der Farbmittelzube- 20 reitungen sind, beträgt ihre Gesamtmenge in der Regel weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Zubereitung.

Die erfindungsgemäß verwendeten Farbmittelzubereitungen weisen üblicherweise eine Viskosität von 1 bis 20 mm²/sec, vorzugsweise 2 25 bis 15 mm²/sec, auf. Die Oberflächenspannung der erfindungsgemäß verwendeten Farbmittelzubereitungen beträgt in der Regel 20 bis 70 mN/m. Der pH-Wert liegt im Allgemeinen bei 5 bis 11, vorzugsweise 6 bis 10.

30 Beim Tintenstrahldruck-Verfahren (Ink-Jet-Verfahren) wird die wässrige Farbmittelzubereitung in kleinen Tröpfchen direkt auf das Substrat gesprüht. Man unterscheidet dabei ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Farbmittelzubereitung gleichmäßig 35 durch eine Düse gepresst und durch ein elektrisches Feld, abhängig vom zu druckenden Muster, auf das Substrat gelenkt wird, und ein unterbrochenes Tintenstrahl- oder "Drop-on-Demand"-Verfahren, bei dem der Tintenausstoß nur dort erfolgt, wo ein farbiger Punkt gesetzt werden soll. Bei dem letztgenannten Verfahren wird entwe- 40 der über einen piezoelektrischen Kristall oder eine beheizte Kapüle (Bubble- oder Thermo-Jet-Verfahren) Druck auf das Tintensystem ausgeübt und so ein Tintentropfen herausgeschleudert. Solche Verfahrensweisen sind in Text. Chem. Color, Band 19(8), S. 23-29, 1987, und Band 21(6), S. 27-32, 1989, beschrieben.

45

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

12

Die erfindungsgemäß verwendeten Farbmittelzubereitungen können auf alle Arten von Substratmaterialien gedruckt werden. Als Substratmaterialien seien z. B.

- 5 - cellulosehaltige Materialien, wie Papier, Pappe, Karton, Holz und Holzwerkstoffe, die auch lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- metallische Materialien, wie Folien, Bleche oder Werkstücke aus Aluminium, Eisen, Kupfer, Silber, Gold, Zink oder Legierungen dieser Metalle, die lackiert oder anderweitig beschichtet sein können,
- 10
- silikatische Materialien, wie Glas, Porzellan und Keramik, die ebenfalls beschichtet sein können,
- 15
- polymere Materialien jeder Art, wie Polystyrol, Polyamide, Polyester, Polyethylen, Polypropylen, Melaminharze, Polyacrylate, Polyacrylnitril, Polyurethane, Polycarbonate, Polyvinylchlorid, Polyvinylalkohole, Polyvinylacetate, Polyvinylpyrrolidone und entsprechende Copolymere und Blockcopolymere, biologisch abbaubare Polymere und natürliche Polymere wie Gelatine,
- 20
- 25 - textile Materialien, wie Fasern, Garne, Zwirne, Maschenware, Webware, Non-wovens und konfektionierte Ware aus Polyester, modifiziertem Polyester, Polyestertermischgewebe, cellulosehaltigen Materialien, wie Baumwolle, Baumwollmischgewebe, Jute, Flachs, Hanf und Ramie, Viskose, Wolle, Seide, Polyamid, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyesterfaserfasern und Glasfasergewebe,
- 30
- Leder, sowohl Naturleder als auch Kunstleder, als Glatt-, Nappa- oder Veloursleder,
- 35

genannt.

Alternativ können die durch Tintenstrahldruck erzeugten Bilder und Muster zunächst auf ein Zwischensubstrat, z. B. ein Transferpapier, aufgebracht und im Kontakt mit einem zweiten Substrat, z. B. einem textilen Substrat, auf dieses übertragen werden. Dieser Prozess spielt sich häufig bei erhöhter Temperatur, z. B. bei 180 bis 220 °C, in einer Presse ab. Es kommt dabei zu einer Sublimation der Farbmittel, die durch Diffusion in das zweite Substrat eindringen.

40

45

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

13

Um das auf dem Substrat erzeugte Druckmotiv zu fixieren, kann man anschließend ein Bindemittel, gewünschtenfalls in Form einer wässrigen Dispersion oder Emulsion, auftragen und dessen Härtung herbeiführen. Man kann strahlungshärtbare, thermisch härtbare oder durch Luftoxidation trocknende Bindemittel oder physikalisch trocknende Bindemitteldispersionen oder -emulsionen einsetzen. Als Beispiele für strahlungshärtbare Bindemittel seien Acrylatgruppen-haltige, Vinylgruppen-haltige und/oder Epoxygruppen-haltige Monomere, Prepolymere, Polymere und deren Mischungen genannt.

Bei den thermisch härtbaren Bindemitteln erfolgt die Vernetzung in der Regel über Polykondensations- oder Polyadditionsreaktionen. Besonders geeignet sind z. B. durch Polykondensation vernetzte Bindemittel auf Basis von Methylolgruppen-haltigen Acrylaten.

Beispiele für lufttrocknende Bindemittel, bei denen aliphatische Doppelbindungen durch Einwirkung von Luftsauerstoff oxidativ vernetzt werden, sind trocknende Öle wie Leinöl, Holzöl und Saffloröl.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher veranschaulicht.

In den Beispielen wurden folgende Dispergiermittel verwendet:

D1 ist ein sulfoniertes Lignin mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 30500, einer Uneinheitlichkeit von 8,8, worin 56,5 Gew.-% aller Moleküle ein Molekulargewicht von mehr als 10000 aufweisen;

D2 ist ein sulfoniertes Lignin mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 18100, einer Uneinheitlichkeit von 9,6, worin 40,0 Gew.-% aller Moleküle ein Molekulargewicht von mehr als 10000 aufweisen.

D3 ist ein Arylsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt (wie in z. B. DE 197 54 025 und DE 197 27 766 beschrieben) mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 5600, einer Uneinheitlichkeit von 7,0, worin 18,2 Gew.-% aller Moleküle ein Molekulargewicht von mehr als 10000 aufweisen.

45

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

14

Beispiel 1

15 Gew.-Teile Solvent Yellow 163, 10 Gew.-Teile D1, 0,9 Gew.-
Teile Biozid wurden in einer DCP-Superflow-Mühle so lange gemah-
5 len, bis der x_{50} -Wert 0,44 μm betrug. 35 Gew.-Teile des Mahlguts
wurden mit 15 Gew.-Teilen Diethylenglykol und 0,6 Gew.-Teilen
Biozid versetzt und mit Wasser auf 100 Gew.-Teile aufgefüllt, ge-
mischt und über ein Sieb mit einer Porengröße von 1 μm filtriert.
Auf dem Sieb blieb praktisch kein Rückstand zurück. Die Tinte
10 ließ sich problemlos verdrucken.

Vergleichsbeispiel 1

15 Gew.-Teile Solvent Yellow 163, 15 Gew.-Teile D2 und 0,9 Gew.-
15 Teile Biozid wurden in einer DCP-Superflow-Mühle so lange gemah-
len, bis der x_{50} -Wert 0,45 μm betrug. 37 Gew.-Teile des Mahlguts
wurden mit 10 Gew.-Teilen Glycerin und 0,6 Gew.-Teilen Biozid
versetzt und mit Wasser auf 100 Gew.-Teile aufgefüllt und über
ein Sieb mit einer Porengröße von 1 μm filtriert. Auf dem Sieb
20 blieb ein deutlicher Siebrückstand zurück. Die hergestellte Tinte
war nicht verdruckbar.

Bei einer Wiederholung von Vergleichsbeispiel 1, wobei die
10 Gew.-Teile Glycerin durch 10 Gew.-Teile 70 %ige wässrige Sor-
25 bitlösung ersetzt wurden, erhielt man das gleiche Ergebnis.

Beispiel 2

15 Gew.-Teile eines Farbstoffs der oben dargestellten Struktur h,
30 7,5 Gew.-Teile D1 und 0,9 Gew.-Teile Biozid wurden mit Wasser auf
100 Gew.-Teile aufgefüllt und in einer Tex-Mühle so lange gemah-
len, bis der x_{50} -Wert 0,56 μm betrug. 33 Gew.-Teile des Mahlguts
wurden mit 10 Gew.-Teilen 70 %iger wässriger Sorbitlösung und
0,6 Gew.-Teilen Biozid versetzt und mit Wasser auf 100 Gew.-Teile
35 aufgefüllt und über ein Sieb mit einer Porengröße von 1 μm fil-
triert. Die erhaltene Tinte zeigte eine Viskosität von
2,08 mm^2/sec und eine Oberflächenspannung von 48,1 mN/m .

Vergleichsbeispiel 2

40 15 Gew.-Teile eines Farbstoffs der oben dargestellten Struktur h,
7,5 Gew.-Teile D2 und 0,9 Gew.-Teile Biozid wurden mit Wasser auf
100 Gew.-Teile aufgefüllt und in einer Tex-Mühle so lange gemah-
len, bis der x_{50} -Wert 0,63 μm betrug. Es wurde ein hochviskoses,
45 schäumendes Mahlgut erhalten. 50 Gew.-Teile Mahlgut, 10 Gew.-
Teile 70 %ige wässrige Sorbitlösung und 0,6 Gew.-Teile Biozid
wurden mit Wasser auf 100 Gew.-Teile aufgefüllt und über ein Sieb

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

15

mit einer Porengröße von 1 μm filtriert. Diese erhaltene Tinte wies eine Viskosität von 2,80 mm^2/sec und eine Oberflächenspannung von 47,5 mN/m auf. Die hochviskose und schäumende Tinte zeigte gegenüber der Tinte von Beispiel 2 ein schlechteres Laufverhalten beim Tintenstrahlrdruck.

Beispiel 3

15 Gew.-Teile Disperse Blue 77, 15 Gew.-Teile D1 und 0,9 Gew.-Teile Biozid wurden in einer DCP-SF-Mühle so lange gemahlen, bis der x_{50} -Wert 0,38 betrug. 34 Gew.-Teile Mahlgut wurden mit 10 Gew.-Teilen Glycerin und 0,6 Gew.-Teilen Biozid versetzt und mit Wasser auf 100 Gew.-Teile aufgefüllt und über ein Sieb mit einer Porengröße von 1 μm filtriert. Es blieb kein Rückstand auf dem Sieb, und die erhaltene Tinte ließ sich problemlos verdrukken.

Vergleichsbeispiel 3

20 15 Gew.-Teile Disperse Blue 77, 7,5 Gew.-Teile D3, 15 Gew.-Teile Diethylenglykol und 0,9 Gew.-Teile Biozid wurden in einer Tex-Mühle so lange gemahlen, bis der x_{50} -Wert 0,43 betrug. Das Mahlgut war hochviskos und nicht zur Herstellung einer Tinte geeignet.

25 Beispiel 4

15 Gew.-Teile C.I. Disperse Yellow 86, 10 Gew.-Teile D1, 10 Gew.-Teile Diethylenglykol und 0,9 Gew.-Teile Biozid wurden mit Wasser auf 100 Gew.-Teile aufgefüllt. Das Gemisch wurde in einer DCP-SF-Mühle so lange gemahlen, bis der x_{50} -Wert 0,43 μm betrug. 39 Gew.-Teile Mahlgut, 20 Gew.-Teile Diethylenglykol wurden mit 0,6 Gew.-Teilen Biozid versetzt und mit Wasser auf 100 Gew.-Teile aufgefüllt und über ein Sieb mit einer Porengröße von 1 μm filtriert. Die erhaltene Tinte wies eine Viskosität von 3,65 mm^2/sec und eine Oberflächenspannung von 48,4 mN/m auf.

40

45

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

16

Patentansprüche

1. Verwendung einer wässrigen Farbmittelzubereitung, die kolloi-
5 dal dispergierte Farbmittelteilchen und wenigstens ein Dis-
pergiermittel enthält, das unter sulfonierten und/oder sulfo-
methylierten Ligninen mit einem gewichtsmittleren Molekular-
gewicht von wenigstens 25000 ausgewählt ist, worin mehr als
10 50 Gew.-% der Moleküle ein Molekulargewicht von mehr als
10000 aufweisen, zum Bedrucken von flächenförmigen Substraten
mittels Tintenstrahldruck.
2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Dispergiermittel unter
15 sulfonierten und/oder sulfomethylierten Ligninen mit einem
gewichtsmittleren Molekulargewicht von mehr als 26000 ausge-
wählt ist.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Dispergiermittel
20 unter sulfonierten und/oder sulfomethylierten Ligninen ausge-
wählt ist, worin mehr als 54 Gew.-% der Moleküle ein Moleku-
largewicht von mehr als 10000 aufweisen.
4. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das
25 Dispergiermittel unter sulfonierten und/oder sulfomethylier-
ten Ligninen mit einer Uneinheitlichkeit U im Bereich von 7
bis 11 ausgewählt ist.
5. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei es
30 sich bei dem Farbmittel um einen Dispersionsfarbstoff han-
delt.
6. Verfahren zum Bedrucken von flächenförmigen Substraten, bei
dem man eine wässrige Farbmittelzubereitung in Tröpfchen auf
35 das Substrat sprüht, wobei die Farbmittelzubereitung kolloi-
dal dispergierte Farbmittelteilchen und wenigstens ein Dis-
pergiermittel enthält, das unter sulfonierten und/oder sulfo-
methylierten Ligninen mit einem gewichtsmittleren Molekular-
gewicht von wenigstens 25000 ausgewählt ist, wobei mehr als
40 50 Gew.-% der Moleküle ein Molekulargewicht von mehr als
10000 aufweisen.

45

WO 02/18504

PCT/EP01/10042

17

7. Verfahren zur Herstellung einer Farbmittelzubereitung, bei dem man ein Farbmittel in Gegenwart eines Dispergiermittels, das unter sulfonierten und/oder sulfomethylierten Ligninen mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von wenigstens 25000 ausgewählt ist, wobei mehr als 50 Gew.-% der Moleküle ein Molekulargewicht von mehr als 10000 aufweisen, zu einem Mahlgut vermählt, das Farbmittelteilchen einer mittleren Teilchengröße von weniger als 1 µm enthält, und das Mahlgut mit Wasser und gegebenenfalls zusätzlichen Hilfsmitteln zu einer Farbmittelzubereitung mit einem Farbmittelgehalt von 0,1 bis 20 Gew.-% verdünnt.
8. Für den Tintenstrahldruck geeignete wässrige Farbmittelzubereitung, enthaltend kolloidal dispergierte Farbmittelteilchen einer mittleren Teilchengröße von weniger als 1 µm und wenigstens ein Dispergiermittel, das unter sulfonierten und/oder sulfomethylierten Ligninen mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von wenigstens 25000 ausgewählt ist, wobei mehr als 50 Gew.-% der Moleküle ein Molekulargewicht von mehr als 10000 aufweisen.

25

30

35

40

45

【国際公開パンフレット(コレクトバージョン)】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. März 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/18504 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation: C09D 11/00, C09B 67/00, C09D 17/00 / B01F 17/50
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10042
- (22) Internationales Anmeldedatum: 30. August 2001 (30.08.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 42 900 9 31. August 2000 (31.08.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BULLOCK, James [GB/DE]; Strahlenberger Strasse 50, 69198 Schriesheim (DE); KRAPP, Michael [DE/DE]; Ahornweg 4, 67122 Altrip (DE); SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, 67227 Frankenthal (DE).
- (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, T, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 23. Mai 2002
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS DYE PREPARATION FOR INK JET PRINTING

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE FARBMITTELZUBEREITUNG FÜR DEN TINTENSTRAHLDRUCK

(57) Abstract: The invention relates to the use of an aqueous dye preparation containing dye particles dispersed in a colloidal manner, and at least one dispersing agent which is selected from sulfonated and/or sulfomethylated lignins having an average molecular weight of at least 25,000, more than 50 wt. % of the lignins having a molecular weight of more than 10,000. Said preparation is used to print flat substrates by means of ink jet printing.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird die Verwendung einer wässrigen Farbmittelzubereitung, die kolloidal dispergierte Farbmittelteilchen und wenigstens ein Dispergiermittel enthält, das unter sulfonierten und/oder sulfomethylierten Ligninen mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von wenigstens 25000 ausgewählt ist, worin mehr als 50 Gew.-% der Lignine ein Molekulargewicht von mehr als 10000 aufweisen, zum Bedrucken von flächenförmigen Substraten mittels Tintenstrahlrdruck.

WO 02/18504 A3

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/10042
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D11/00 C09B67/00 C09D17/00 //B01F17/50		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D C09B B01F C08H		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) PAJ, WPI Data, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31 August 1998 (1998-08-31) & JP 10 130524 A (TORAY IND INC), 19 May 1998 (1998-05-19) abstract	1,5,6,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1993-348635 XP002189232 & JP 05 255626 A (KANEBO LTD), 5 October 1993 (1993-10-05) abstract	1,5,6,8
	--- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 February 2002		Date of mailing of the international search report 25/02/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2389 HV Filipswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Girard, Y

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 01/10042

C/(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200006 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class G02, AN 1992-279724 XPO02189233 & JP 02 995859 B (SEIKO EPSON CORP), 27 December 1999 (1999-12-27) abstract</p> <p>----</p>	1,6,8
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199117 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1991-123028 XPO02189234 & JP 03 064376 A (CANON KK), 19 March 1991 (1991-03-19) abstract</p> <p>----</p>	1,6,8
A	<p>EP 0 829 524 A (WESTVACO CORP) 18 March 1998 (1998-03-18) cited in the application abstract; claim 8</p> <p>----</p>	8
A	<p>US 4 521 336 A (DILLING PETER) 4 June 1985 (1985-06-04) abstract column 2, line 12-18</p> <p>-----</p>	8

1

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 01/10042

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10130524	A	19-05-1998	NONE
JP 5255626	A	05-10-1993	NONE
JP 2995859	B	08-07-1992	JP 2995859 B2 27-12-1999 JP 4189876 A 08-07-1992
JP 3064376	A	19-03-1991	NONE
EP 0829524	A	18-03-1998	US 5980589 A 09-11-1999 US 5755830 A 26-05-1998 US 5749926 A 12-05-1998 AU 3749597 A 19-03-1998 BR 9703779 A 10-11-1998 CA 2215375 A1 12-03-1998 CZ 9702867 A3 18-03-1998 EP 0829524 A1 18-03-1998 JP 10212422 A 11-08-1998 NO 974058 A 13-03-1998 NZ 328664 A 29-04-1999 PL 322058 A1 16-03-1998 TR 9700954 A2 21-04-1998
US 4521336	A	04-06-1985	BR 8500821 A 03-12-1985 CH 664576 A5 15-03-1988 DE 3506601 A1 17-10-1985 FI 850714 A ,B, 17-10-1985 FR 2562897 A1 18-10-1985 FR 2562901 A1 18-10-1985 GB 2157681 A ,B 30-10-1985 JP 1599423 C 31-01-1991 JP 2026637 B 12-06-1990 JP 60243094 A 03-12-1985 SE 458034 B 20-02-1989 SE 8500579 A 17-10-1985

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

		Internationales Aktenzeichen PCT/EP 01/10042
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09D11/00 C09B67/00 C09D17/00 //B01F17/50		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09D C09B B01F C08H		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) PAJ, WPI Data, EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31. August 1998 (1998-08-31) & JP 10 130524 A (TORAY IND INC), 19. Mai 1998 (1998-05-19) Zusammenfassung	1,5,6,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199344 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1993-348635 XP002189232 & JP 05 255626 A (KANEBO LTD), 5. Oktober 1993 (1993-10-05) Zusammenfassung	1,5,6,8
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		** Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden ** Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung betrachtet wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *d* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
5. Februar 2002		25/02/2002
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P. B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2000 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Girard, Y

1

Formblatt PCT/ISA210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 01/10042

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200006 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class G02, AN 1992-279724 XPO02189233 & JP 02 995859 B (SEIKO EPSON CORP), 27. Dezember 1999 (1999-12-27) Zusammenfassung	1,6,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199117 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 1991-123028 XPO02189234 & JP 03 064376 A (CANON KK), 19. März 1991 (1991-03-19) Zusammenfassung	1,6,8
A	EP D 829 524 A (WESTVACO CORP) 18. März 1998 (1998-03-18) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Anspruch 8	8
A	US 4 521 336 A (DILLING PETER) 4. Juni 1985 (1985-06-04) Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 12-18	8

1

Formblatt PCT/ISA210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1996)

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT			Internationales Abkürzungen	
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören			PCT/EP 01/10042	
Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
JP 10130524	A	19-05-1998	KEINE	
JP 5255626	A	05-10-1993	KEINE	
JP 2995859	B	08-07-1992	JP 2995859 B2	27-12-1999
			JP 4189876 A	08-07-1992
JP 3064376	A	19-03-1991	KEINE	
EP 0829524	A	18-03-1998	US 5980589 A	09-11-1999
			US 5755830 A	26-05-1998
			US 5749926 A	12-05-1998
			AU 3749597 A	19-03-1998
			BR 9703779 A	10-11-1998
			CA 2215375 A1	12-03-1998
			CZ 9702867 A3	18-03-1998
			EP 0829524 A1	18-03-1998
			JP 10212422 A	11-08-1998
			NO 974058 A	13-03-1998
			NZ 328664 A	29-04-1999
			PL 322058 A1	16-03-1998
			TR 9700954 A2	21-04-1998
US 4521336	A	04-06-1985	BR 8500821 A	03-12-1985
			CH 664576 A5	15-03-1988
			DE 3506601 A1	17-10-1985
			FI 850714 A ,B,	17-10-1985
			FR 2562897 A1	18-10-1985
			FR 2562901 A1	18-10-1985
			GB 2157681 A ,B	30-10-1985
			JP 1599423 C	31-01-1991
			JP 2026637 B	12-06-1990
			JP 60243094 A	03-12-1985
			SE 458034 B	20-02-1989
			SE 8500579 A	17-10-1985

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ズィーメンスマイア, カール

ドイツ、67227、フランケンタール、エーリヒ - ヘッケル - シュトラッセ、1

Fターム(参考) 2C056 FC02

2H086 BA53 BA56 BA59 BA60

4J039 AB00 BE01 BE02 BE22 CA06 GA24