



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 02 598 T2 2004.04.08

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 220 879 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 02 598.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US00/26957

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 967 166.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/025340

(86) PCT-Anmeldetag: 29.09.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 12.04.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.07.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 07.05.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 08.04.2004

(51) Int Cl.⁷: C09B 67/20

C09B 67/22, C09C 1/56, C09C 3/08

(30) Unionspriorität:

157284 P 01.10.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Cabot Corp., Boston, Mass., US

(72) Erfinder:

BELMONT, A., James, Acton, US

(74) Vertreter:

FUCHS, MEHLER, WEISS & FRITZSCHE, 81545
München

(54) Bezeichnung: MODIFIZIERTE PIGMENTE MIT STERISCHEN UND AMPHIPHILEN GRUPPEN

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

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

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmente, die in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden können und insbesondere betrifft sie die Modifizierung von Pigmenten zur Verbesserung verschiedener Eigenschaften.

[0002] Pigmente sind in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt worden, beispielsweise in Tinten, Beschichtungen, Tonern, Kunststoffen, Gummis, Filmen und dergleichen. Gemeinsames Ziel in jeder dieser Anwendungen ist es, ein Pigment bereit zu stellen, das dauerhaft und gleichförmig dispergiert werden kann und das in der Zusammensetzung dispergiert bleibt, so dass Farbe und andere Eigenschaften, die das Pigment zeigt, in der gesamten Zusammensetzung oder dem Material, welches das Pigment enthält, gleichmäßig sind. Die Verbesserung der Dispergierbarkeit und der Dispersionsstabilität von Pigmenten ist bereits zuvor versucht worden und schloß Beschichten oder Adsorbieren verschiedener Surfactants auf dem Pigment mit ein. Bloßes Adsorbieren oder Beschichten von Pigmenten weist jedoch potentiell mehrere Nachteile auf. Zunächst sind adsorbierte Surfactants abhängig von den physikalischen Eigenschaften des umgebenden Materials, wie dem Solvens mit der Tinte. In einer solchen Situation kann zwischen der Oberfläche des Pigments und dem Solvens wegen der Surfactantaffinität ein Gleichgewicht vorliegen. Probleme der Löslichkeit betreffend das Surfactant und das Solvens können ebenfalls wirksam werden. Andere Überlegungen, die die adsorbierten Surfactants beeinflussen können, sind die Konzentration des Pigments, die Art des verwendeten Surfactants und die Temperatur und der pH der Zusammensetzung des das Pigment enthaltenden Materials. Jeder einzelne oder mehrere dieser physikalischen Eigenschaften kann die Entfernung des Surfactants von der Oberfläche des Pigments bewirken und zusätzliches Surfactant in der Flüssigkeitsmenge oder dem Medium hervorrufen, das die Dispersionsstabilität und andere Eigenschaften der Flüssigkeitsmenge, wie Schäumen, Oberflächenspannung, Viskosität, Filmfestigkeit, Filmelastizität und dergleichen negativ beeinflussen. Überschüssiges Surfactant, das in herkömmlichen Pigmenten zu finden ist, kann darüber hinaus für Kunststoff- oder filmbildende Eigenschaften wie Farbe, Festigkeit, Dehnbarkeit, Elastizität und dergleichen ebenfalls schädlich sein. Demgemäß besteht ein Bedürfnis in der Technik, die Dispergierbarkeit und Dispersionsstabilität von Pigmenten zu verbessern, um einen oder mehrere der zuvor beschriebenen Nachteile zu unterbinden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0003] Ein Merkmal der vorliegenden Erfindung ist

es, modifizierte Pigmentprodukte bereitzustellen, die in der Lage sind, die Dispergierbarkeit und Dispersionsstabilität des Pigments in Zusammensetzung und Formulierungen zu verbessern.

[0004] Ein anderes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist es, Tinten- bzw. Druckfarben-, Beschichtungs-, Toner-, Polymer-, Papier-, Film- und Kautschukformulierungen bereit zu stellen, die die erfindungsgemäß modifizierten Pigmentprodukte enthalten.

[0005] Ein weiteres Merkmal der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zum Verbessern der Dispergierbarkeit und Dispersionsstabilität von Pigmenten in verschiedenen Zusammensetzungen und Formulierungen bereitzustellen.

[0006] Weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden teilweise in der folgenden Beschreibung dargelegt und sind teilweise aus der Beschreibung ersichtlich oder werden bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung ersichtlich. Die Ziele und andere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus den in der Beschreibung und den beigefügten Patentansprüchen besonders herausgestellten Elementen und Kombinationen realisiert und erhalten.

[0007] Um diese und andere Vorteile zu erreichen und gemäß dem Ziel der vorliegenden Erfindung, wie sie hier ausgeführt und ausführlich beschrieben wird, betrifft die vorliegende Erfindung ein modifiziertes Pigmentprodukt, das ein Pigment enthält, an das mindestens eine sterische Gruppe und mindestens eine organische ionische Gruppe, die an dasselbe Pigment gebunden ist, gebunden ist, zusammen mit mindestens einem amphiphilen Gegenion, wobei das amphiphile Gegenion eine Ladung aufweist, die denjenigen der organischen ionischen Gruppe entgegengesetzt ist. Eine bevorzugte sterische Gruppe umfasst die Formel:



in der X für eine Arylengruppe oder eine Alkylengruppe steht; Sp für eine Spacergruppe steht; Nlon für mindestens eine Art nichtionische Gruppe, R für Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Alkygruppe steht und p für eine ganze Zahl von 1 bis 500 steht.

[0008] Eine andere bevorzugte sterische Gruppe umfasst die Formel:



in der X für eine Arylengruppe oder eine Alkylengruppe steht; Sp für eine Spacergruppe steht; A für eine Alkylenoxidgruppe aus etwa 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen steht; p für eine ganze Zahl von 1 bis 500 steht und R für Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte Alkygruppe, eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe steht. A kann

gleich oder verschieden sein, wenn p größer als 1 ist. X kann substituiert oder unsubstituiert sein, und kann substituierte Gruppen enthalten, wie beispielsweise eine Estergruppe, eine Amidgruppe, eine Ethergruppe, eine Carbonylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkylgruppe, und dergleichen. Die substituierten Gruppen können an A gebunden oder mit A verknüpft sein.

[0009] Ein weiteres Beispiel für eine sterische Gruppe umfasst die Formel:



in der X für eine Arylengruppe oder eine Alkylengruppe steht, Sp für eine Spacergruppe steht; m für eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 2 oder 3 steht, p für eine ganze Zahl von 1 bis 500 steht und R für Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe steht.

[0010] Eine andere bevorzugte sterische Gruppe umfasst mindestens eine polymere Gruppe, wobei die polymere Gruppe die Formel umfasst:



in der X für mindestens eine Arylengruppe oder eine Alkylengruppe steht, Sp für eine Spacergruppe steht, "polymer" für sich wiederholende Monomer- oder mehrfache Monomergruppen oder beides steht, und gegebenenfalls mindestens eine X'-Gruppe aufweist. Die Gesamtmonomerstruktureinheiten betragen von etwa 1 bis etwa 500. R steht für Wasserstoff, eine Bindung, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe. X' steht für eine aromatische Gruppe oder Alkylgruppe oder eine Arylengruppe oder Alkylengruppe und jedes X' und X kann gleich oder verschieden sein. X und/oder X' können substituiert oder unsubstituiert sein und können substituierte Gruppen enthalten wie eine Estergruppe, eine Amidgruppe, eine Ethergruppe, und dergleichen. Die substituierten Gruppen können mit "polymer" verknüpft sein. Wenn R für eine Bindung steht, kann die verfügbare Bindung mit dem Pigment verbunden sein.

[0011] Die vorliegende Erfindung betrifft auch Tintenzusammensetzungen, die mindestens ein erfindungsgemäßes modifiziertes Pigmentprodukt und mindestens ein Tintenvekthel enthalten.

[0012] Die vorliegende Erfindung betrifft auch Beschichtzungszusammensetzungen, die mindestens ein erfindungsgemäßes modifiziertes Pigmentprodukt und mindestens ein Beschichtungsvehikel umfassen.

[0013] Die vorliegende Erfindung betrifft auch Tonenzusammensetzungen, die mindestens ein erfindungsgemäßes modifiziertes Pigmentprodukt und Harzpartikel umfassen.

[0014] Die vorliegende Erfindung betrifft auch Kaut-

schukprodukte, Polymer- (z. B. Kunststoff) Produkte und Filme, die herkömmliche Bestandteile in Kombination mit mindestens einem erfindungsgemäßes modifizierten Pigmentprodukt enthalten.

[0015] Sowohl die vorhergehende allgemeine Beschreibung als auch die folgende ausführliche Beschreibung sind beispielhaft und dienen lediglich der Erläuterung und sollen die beanspruchte vorliegende Erfindung näher erläutern.

AUSFÜHLICHE BESCHREIBUNG DER VORLIEGENDEN ERFINDUNG

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein verschiedene Arten modifizierter Pigmentprodukte, die vorzugsweise in der Lage sind, in einer Vielzahl von Materialien zu dispergieren, einschließlich, jedoch nicht darauf beschränkt, Flüssigkeiten (wässrige und nichtwässrige), Polymere (z. B. Thermoplasten und Duroplasten), Elastomere (z. B. synthetische und/oder Naturkautschuke), Beschichtungen (z. B. Anstriche), Tinten (z. B. Tinten und Tintenstrahlinten), flüssige und feste Toner, Filme und dergleichen. Die Pigmente sind so modifiziert, dass chemische Gruppen (z. B. polymere und organische) auf dem Pigment gebunden sind, was den Gruppen auf dem Pigment im Vergleich zu adsorbierten Gruppen, z. B. Polymeren, Surfactants und dergleichen eine stabile Bindung verleiht.

[0017] Im Allgemeinen betrifft die vorliegende Erfindung ein modifiziertes Pigmentprodukt, das ein Pigment enthält, an das mindestens eine sterische Gruppe gebunden ist und wobei an das Pigment mindestens eine organische ionische Gruppe zusammen mit mindestens einem amphiphilen Gegenion gebunden ist, wobei das amphiphile Gegenion eine Ladung aufweist, die derjenigen der organischen ionischen Gruppe entgegengesetzt ist. Die Kombination der zwei Gruppen auf dem Pigment verleiht nützliche Eigenschaften bezüglich der Fähigkeit des Pigmentprodukts, in einer Vielzahl von Materialien zu dispergieren, einschließlich wässriger und nichtwässriger Medien sowie Polymere, Elastomere, Beschichtungen, Tinten, Tonern und dergleichen. Die parallele Anmeldung Nr. 09/285,253, eingereicht am 2. April 1999, wird hiermit in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen.

[0018] In jeder der folgenden Formeln ist -X direkt an das Pigment gebunden und -X' kann direkt an das Pigment gebunden sein.

[0019] Bezuglich der mindestens einen sterischen Gruppe kann allgemein jede Gruppe, die in der Lage ist, sterisch zu sein oder eine sterische Hinderung fördern kann, an das Pigment gebunden sein. Bevorzugte Beispiele sterischer Gruppen, die an das Pigment gebunden sind, sind die im folgenden beschriebenen.

[0020] Eine bevorzugte sterische Gruppe umfasst die Formel:

$-X\text{-Sp-[Nlon]}_p\text{R}$

(I)

in der X für eine Arylengruppe oder eine Alkylengruppe steht, Sp für eine Spacergruppe steht, Nlon für mindestens eine nichtionische Gruppe steht, R für Wasserstoff, eine aromatische Gruppe oder ein Alkylgruppe steht, und p eine ganze Zahl von 1 bis 500 ist. Sp oder die Spacergruppe, die hier verwendet wird, ist eine Verknüpfung zwischen zwei Gruppen und kann eine Bindung, eine chemische Gruppe, wie CO_2 , O_2C , SO_2 , CO, NHCO, CONR", NR"CO₂, O₂CNR", NR"CONR", O, S, NR", SO₂C₂H₄, Arylen, Alkylen, NR"CO; NHCO₂, O₂CNH, NCHONH und dergleichen sein, ist jedoch nicht darauf beschränkt, wobei R", das gleich oder verschieden sein kann, für eine organische Gruppe, wie eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- und/oder Alkylgruppe steht.

[0021] Die aromatische oder Arylengruppe bezüglich des Substituenten X und/oder des Substituenten R kann substituiert oder unsubstituiert sein und kann beispielsweise eine Aryl- oder Heteroarylgruppe sein. Die aromatische Gruppe kann mit jeder Gruppe substituiert sein, beispielsweise einer oder mehrerer Alkyl- oder Arylgruppen. Vorzugsweise ist die aromatische Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Biphenyl, Pyridinyl, Benzothiadiazolyl oder Benzothiazolyl. Beispiele für die Alkylgruppe bezüglich des Substituenten X und/oder des Substituenten R umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen, die verzweigt oder unverzweigt sein können. Die Alkylgruppe kann mit einer oder mehreren Gruppen wie aromatischen Gruppen substituiert sein. Bevorzugte Beispiele für die Alkylgruppe für die Zwecke des Substituenten X umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, C₁-C₁₂, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl oder Hexylgruppen. Mit anderen Worten, X und/oder R kann ein verzweigter oder unverzweigter, substituierter oder unsubstituierter, gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoff sein. Beispiele für substituierte Gruppen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, eine Estergruppe, eine Amidgruppe, eine Ethergruppe, eine Carboxylgruppe, eine Sulfonatgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkylgruppe und dergleichen.

[0022] Beispiele für die nichtionische Gruppe umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Gruppen, die keine offensichtliche ionische Ladung aufweisen, wie Polymere von Ethylenoxid, Propylenoxid, anderen Alkylenoxiden, Carbonsäureestern, Glykolen, Alkoholen, Estern, Alkanolamin-Fettsäurekondensaten, Silikonen, Ethylenglykol, Propylenglykol, Isocyanaten, Alkylpyrrolidenen und Alkylpolyglykosiden. Die nichtionische Gruppe kann zusätzlich zu den zuvor genannten Gruppen Carboxylate, Sulfonate, Phosphate, Amine und andere Gruppen aufweisen, die in Wasser üblicherweise eine ionische Natur zeigen. Die nichtionische Gruppe ist vorzugsweise eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe oder eine C₁-C₁₂-Alkylenoxidgruppe. p kann 1-25, 26-50, 51-75, 75-100

und/oder 101-500 sein, und p ist vorzugsweise 5 bis 50.

[0023] Der Substituent X und/oder die nichtionische Gruppe können mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert sein. Die funktionelle Gruppe enthält vorzugsweise eine lipophile Gruppe. Beispiele für funktionelle Gruppen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, R', OR', COR', COOR', OCOR', Carboxylate, Halogene, CN, NR'₂, SO₃H, Sulfonate, -OSO₃, NR'(COR'), CONR'₂, NO₂, PO₃H₂, Phosphonate, Phosphate, N=NR', SOR', NSO₂R', wobei R', das gleich oder verschieden sein kann, unabhängig Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffe ist, z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, substituiertes und unsubstituiertes Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkoaryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Arylalkyl.

[0024] Amine stehen ebenfalls für Beispiele funktioneller Gruppen sowie quaternäre Ammoniumgruppen (-NR₃⁺) und quaternäre Phosphoniumgruppen (-PR₃⁺) sowie quaternäre Sulfoniumgruppen (-SR₂⁺).

[0025] Eine andere bevorzugte sterische Gruppe, die an das Pigment gebunden sein kann, umfasst die Formel:

 $-X\text{-Sp-[A]}_p\text{R}$ (II)

in der X für eine Arylengruppe oder eine Alkylengruppe steht, Sp für eine Spacergruppe steht; A für eine Alkylenoxidgruppe von etwa 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen steht; p für eine ganze Zahl von 1 bis 500 steht und R für Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe steht. A kann gleich oder verschieden sein, wenn p größer als 1 ist. X kann substituiert oder unsubstituiert sein und kann substituierte Gruppen umfassen, wie eine Estergruppe, eine Amidgruppe, eine Ethergruppe, eine Carbonylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkylgruppe und dergleichen. Die substituierten Gruppen können an A gebunden oder mit A verknüpft sein.

[0026] Beispiele bevorzugter Alkylengruppen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, -CH₂-CH₂-O-; -CH(CH₃)-CH₂-O-; -CH₂CH₂CH₂-O-; -CH₂-CH(CH₃)-O-; oder Kombinationen davon.

[0027] Eine weitere bevorzugte sterische Gruppe umfasst die Formel:

 $-X\text{-Sp[(-CH}_2\text{)}_m\text{-O-]}_p\text{-R}$ (III)

in der X die zuvor angegebene Bedeutung aufweist und beispielsweise für eine Arylengruppe oder eine Alkylengruppe wie bereits vorher beschrieben stehen kann, Sp wie zuvor beschrieben für eine Spacergruppe steht, m eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist, vorzugsweise 2 oder 3 ist, p eine ganze Zahl von 1 bis 500 ist und R die zuvor angegebene Bedeutung aufweist, und beispielsweise Wasserstoff, eine substituierte

oder unsubstituierte Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe sein kann. Beispiele für Substituenten R umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Wasserstoff, Methyl, Ethyl-, Butyl- oder Propylgruppen oder -CH₂-CH(CH₃)-O-, p kann 1–25, 26–50, 51–75, 76–100 und 101–500 sein, und ist vorzugsweise 5–50. Besonders bevorzugte Gruppen dieser Formel sind diejenigen, in denen X eine Phenylengruppe ist, m gleich 1 bis 5 ist und vorzugsweise 2 oder 3 ist, p gleich 5 bis 50, vorzugsweise 44–45 ist, und R Wasserstoff oder eine Methylgruppe ist. Eine andere bevorzugte Gruppe ist eine solche, in der m gleich 2 ist, p gleich 7 ist, R eine Methylgruppe ist und X eine Phenylengruppe ist.

[0028] Eine weitere bevorzugte sterische Gruppe kann mindestens eine polymere Gruppe sein. Die polymere Gruppe umfasst vorzugsweise die Formel:



in der X die zuvor angegebene Bedeutung aufweist und beispielsweise mindestens für eine aromatische Gruppe oder mindestens eine Alkylgruppe, wie bereits vorher beschrieben, steht, Sp wie bereits zuvor beschrieben für eine Spacergruppe steht, "polymer" Monomerstruktureinheiten oder multiple Monomergruppen oder beides umfasst, und gegebenenfalls mindestens eine X'-Gruppe aufweist. "polymer" kann mit weiteren Gruppen substituiert oder unsubstituiert sein und R die zuvor angegebene Bedeutung aufweisen und beispielsweise für Wasserstoff, eine Bindung, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe stehen. X' steht für eine aromatische Gruppe oder Alkylgruppe oder eine Arylengruppe oder Alkylengruppe und X' und X kann jeweils gleich oder verschieden sein. Die gesamten Monomerstruktureinheiten, die das "polymer" umfassen, sind nicht größer als etwa 500 Monomerstruktureinheiten. X und/oder X' können substituiert oder unsubstituiert sein und können substituierte Gruppen wie eine Estergruppe, eine Amidgruppe, eine Ethergruppe, Sulfonat, Carboxylat und dergleichen umfassen. Die substituierten Gruppen können mit dem "polymer" verknüpft sein. Auch kann, wenn R für eine Bindung steht, die verfügbare Bindung an das Pigment gebunden sein. Die polymere Gruppe kann jede polymere Gruppe sein, die an das Pigment gebunden werden kann.

[0029] Für die Ziele der vorliegenden Erfindung und die unmittelbar zuvor beschriebene Formel können eine oder mehrere polymere Gruppen vorliegen, die das "polymer" umfassen. Die polymere Gruppe kann eine thermoplastische polymere Gruppe oder eine wärmehärtbare polymere Gruppe sein. Darüber hinaus kann die polymere Gruppe ein Homopolymer, Copolymer, Terpolymer und/oder ein Polymer, das eine beliebige Anzahl verschiedener Struktureinheiten enthält, sein. Darüber hinaus kann die in der vor-

liegenden Erfindung vorliegende polymere Gruppe eine polymere Gruppe eines beliebigen Typs sein, wie beispielsweise eines statistischen Polymers, eines alternierenden Polymers, eines Ppropolymers, Blockpolymers, sternartigen Polymers und/oder kammartigen Polymers. Die erfindungsgemäß verwendeten polymeren Gruppen können auch eine oder mehrere Polyblends sein. Die polymeren Gruppen können ein interpenetrierendes Polymernetzwerk (IPN), simultan interpenetrierendes Polymernetzwerk (SIN) oder interpenetrierendes elastomeres Netzwerk (IEN) sein.

[0030] Spezifische Beispiele für polymere Gruppen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, lineare hochdichte Polymere (linear-high polymers) wie Polyethylen, Poly(vinylchlorid), Polysisobutylen, Polystrol, Polycaprolactam (Nylon), Polyisopren und dergleichen. Andere allgemeine Klassen erfindungsgemäß polymerer Gruppen sind Polyamide, Polycarbonate, Polyelektrolyte, Polyester, Polyether, (Polyhydroxy)benzole, Polyimide, schwefelhaltige Polymere (wie Polysulfide, Polyphenylensulfid und Polysulfone), Polyolefine, Polymethylbenzole, Polystyrol und Styrolcopolymere (einschließlich ABS), Acetalpolymere, Acrylpolymer, Acrylnitrilpolymere und -copolymere, halogenhaltige Polyolefine (wie Polyvinylchlorid und Polyvinylidenchlorid), Fluoropolymere, ionomere Polymere, Polymere, die Ketongruppe(n) enthalten, Flüssigkristallpolymere, Polyamidimide, Polymere, die olefinische Doppelbindungen) (wie Polybutadien, Polydicyclopentadien) enthalten, Polyolefincopolymere, Polyphenylenoxide, Poly(vinylalkohole), Polyurethane, thermoplastische Elastomere und dergleichen.

[0031] Allgemein können die in Band 18 der Encyclopedia of Chemical Technology, KIRK-OTHMER, (1982), Seite 328 bis Seite 887, und Modern Plastics Encyclopedia '98, Seiten B-3 bis B-210, und "Polymers: Structure and Properties," von C. A. Daniels, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA (1989), die sämtliche hiermit durch Bezugnahme in ihrer Gesamtheit aufgenommen werden beschriebenen polymeren Gruppen als erfindungsgemäße polymere Gruppen verwendet werden.

[0032] Die erfindungsgemäßen polymeren Gruppen können auf viele verschiedene Weisen hergestellt werden und diese Art und Weisen sind dem Fachmann bekannt. Der zuvor zitierte Abschnitt von KIRK-OTHMER, Modern Plastics Encyclopedia, und die Literatur von C. A. Daniels stellen Verfahren bereit, mit denen diese polymeren Gruppen hergestellt werden können.

[0033] Die polymere Gruppen ist vorzugsweise eine Polyolefingruppe, eine Polyurethangruppe, eine Polystyrolgruppe, eine Polyacrylatgruppe, eine Polyamidgruppe, eine Polyestergruppe oder Gemische davon. Beispiele für die Gruppen R können dieselben wie die zuvor beschriebenen sein. p kann 1–25, 26–50, 51–75, 76–100, 101–500 sein und ist vorzugsweise 1 bis 100 und noch bevorzugter 5 bis 50.

[0034] Bezuglich der mindestens einen organischen ionischen Gruppe, die an das Pigmentpartikel gebunden ist und dem mindestens einen amphiphilen Gegenion kann die organische ionische Gruppe in variierenden Mengen an das Pigment gebunden sein, d. h. in geringen oder in hohen Mengen, und somit eine feine Kontrolle über die Ladungsmodifikation erlauben. Die organisch ionische Gruppe umfasst vorzugsweise mindestens eine aromatische Gruppe, mindestens eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe oder Gemische davon. Die aromatischen oder Alkylgruppen können darüber hinaus mit einer oder mehreren ionischen Spezies, nicht-ionischen Spezies oder Kombinationen davon substituiert sein. Zusätzlich kann das Pigmentpartikel gegebenenfalls eine oder mehrere substituierte oder unsubstituierte nicht-ionische aromatische Gruppen, substituierte oder unsubstituierte nicht-ionische C₁-C₂₀-Alkylgruppen oder Kombinationen davon umfassen. Es ist auch bevorzugt, dass die aromatische Gruppe oder die C₁-C₂₀-Alkylgruppe der organischen ionischen Gruppe an die Pigmentpartikel direkt gebunden ist.

[0035] Eine bevorzugte Klasse organischer ionischer Gruppen, die an das Pigment gebunden sind, können anionischer oder kationischer Natur sein und umfassen diejenigen Gruppen, die im US-Patent 5,698,016 von Adams et al. beschrieben sind, dessen Beschreibung hiermit durch Bezugnahme vollständig aufgenommen wird. Zusätzlich können negativ geladene organische ionische Gruppen aus Gruppen erzeugt werden, die ionisierbare Substituenten aufweisen, die Anionen bilden können, wie saure Substituenten oder aus Salzen mit ionisierbaren Substituenten. Wenn der ionisierbare Substituent ein Anion bildet, weist der ionisierbare Substituent vorzugsweise einen pKa von weniger als 11 auf. Die organische ionische Gruppe könnte darüber hinaus aus einer Spezies gebildet werden, die ionisierbare Gruppen mit einem pKa von weniger als 11 aufweist und Salzen ionisierbarer Substituenten mit einem pKa von weniger als 11. Der pKA des ionisierbaren Substituenten bezieht sich auf den pKa des ionisierbaren Substituenten als ganzes, nicht bloß auf den sauren Substituenten. Bevorzugter beträgt der pKa weniger als 10 und am meisten bevorzugt weniger als 9.

[0036] Wie zuvor bereits erwähnt, kann die aromatische Gruppe darüber hinaus z. B. mit Alkylgruppen substituiert oder unsubstituiert sein. Die C₁-C₂₀-Alkylgruppe kann verzweigt oder unverzweigt sein. Vorzugsweise ist die aromatische Gruppe eine Phenyl- oder eine Naphthylgruppe und der ionisierbare Substituent ist eine Sulfonsäuregruppe, eine Sulfinsäuregruppe, eine Phosphonsäuregruppe, oder eine Carbonsäuregruppe. Repräsentative Beispiele für ionisierbare Substituenten umfassen -COOH, -SO₃H, -PO₃H₂, -SO₂NH₂ und -SO₂NHCOR. Weitere Arten wie -COONa, -COOK, -COO⁺NR₄⁺, -SO₃Na, -HPO₃Na, -SO₃NR₄⁺ und PO₃Na₂, in denen R eine Alkyl- oder Phenylgruppe ist, können auch als eine Quelle anionischer organischer ionischer Gruppen

verwendet werden. Besonders bevorzugte Arten sind -COOH und -SO₃H und ihre Natrium- und Kaliumsalze. Am meisten bevorzugt ist die organische ionische Gruppe aus einer substituierten oder unsubstituierten Sulfophenylgruppe oder einem Salz davon, einer substituierten oder unsubstituierten (Polysulfo)phenylgruppe oder einem Salz davon, einer substituierten oder unsubstituierten Sulfonaphthylgruppe oder einem Salz davon oder einer substituierten oder unsubstituierten (Polysulfo)naphthylgruppe oder einem Salz davon gebildet.

[0037] Spezielle organisch ionische Gruppen sind -C₆H₄CO₂⁻, -C₆H₄SO₃⁻, -C₁₀H₆CO₂⁻, -C₁₀H₆SO₃⁻ und -C₂H₄SO₃⁻.

[0038] Positiv geladene organische ionische Gruppen können aus protonierten Aminen erzeugt werden, die an das Pigment gebunden sind. Beispielsweise können Amine unter Bildung von Ammoniumgruppen in sauren Medien protoniert werden. Vorzugsweise weist eine organische Gruppe mit einem Aminsubstituenten einen pKb von weniger als 5 auf. Positiv geladene organische ionische Gruppen können auch quaternäre Ammoniumgruppen (-NR₃⁺) und quaternäre Phosphoniumgruppen (-PR₃⁺) sein. Wie zuvor beschrieben enthält die organische ionische Gruppe vorzugsweise eine aromatische Gruppe wie eine Phenyl- oder eine Naphthylgruppe und eine quaternäre Ammonium- oder eine quaternäre Phosphoniumgruppe. Die aromatische Gruppe ist vorzugsweise an das Pigment direkt gebunden. Quaternisierte cyclische Ammoniumionen und quaternisierte aromatische Ammoniumionen können ebenfalls als organische ionische Gruppe verwendet werden. Diesbezüglich können somit auch N-substituierte Pyridiniumarten, wie N-Methylpyridyl verwendet werden. Beispiele für kationische organische ionische Gruppen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt -3-C₅H₄NH⁺, -3-C₅H₄N(C₂H₅)⁺, -C₆H₄NC₅H₅⁺, -C₆HacOCH₂N(CH₃)₃⁺, -C₆H₄COCH₂(NC₅H₅)⁺, -3-C₅H₄N(CH₃)⁺, -C₆H₄SO₂NH(C₄H₃NH₂H⁺), -C₆H₄CH₂N(CH₃)₃⁺, -C₆H₄NH₃⁺, -C₆H₄N(CH₃)H₂⁺, -ArNH(CH₃)₂⁺, -ArCH₂NH₃⁺, -ArCH₂NH(CH₃)₂⁺, -ArCH₂NH₂(CH₃)⁺, -ArCH₂CH₂NH₃⁺, -ArCH₂CH₂NH₂(CH₃)⁺ und ArCH₂CH₂NH(CH₃)₂⁺ in denen Ar für eine aromatische Gruppe steht und Ar' für eine aromatische Gruppe steht. Die aromatische Gruppe umfasst, ist jedoch nicht darauf beschränkt, ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe, die einen oder mehrere Ringe enthalten. Die aromatische Gruppe kann substituiert oder unsubstituiert sein. Aromatische Gruppen umfassen Arylgruppen (z. B. Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl und dergleichen) und Heteroarylgruppen (Imidazolyl, Pyrazolyl, Pyridinyl, Thienyl, Thiazolyl, Furyl, Triazinyl, Indolyl und dergleichen).

[0039] Das erfundungsgemäße amphiphile Gegenion ist ein Molekül, das einen hydrophilen polaren "Kopf" und einen hydrophoben organischen "Schwanz" aufweist. Das amphiphile Gegenion kann kationischer oder anionischer Natur sein. Repräsent-

tative Beispiele für kationische und anionische amphiphile Gegenionen umfassen die im US-Patent 5,698,016 von Adams et al. angegebenen und beschriebenen, dessen gesamte Beschreibung hiermit durch Bezugnahme aufgenommen wird. Für die Ziele der vorliegenden Erfindung weisen die modifizierten Pigmentpartikel, wie zuvor bereits erläutert, eine positive oder negative Ladung auf. Die Ladung wird vorzugsweise durch die organische ionische Gruppe, die an das Pigment gebunden ist, erzeugt. Wie bereits vorher erläutert wurde, ist, wenn das modifizierte Pigmentprodukt anionisch ist, das amphiphile Gegenion kationisch oder positiv geladen. Gleichfalls ist, wenn das modifizierte Pigmentprodukt kationisch ist das amphiphile Gegenion anionisch oder negativ geladen.

[0040] Beispiele für kationische amphiphile Ionen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, die beschriebenen Ammoniumionen, die gebildet werden können, wenn Säuren zu folgenden Verbindungen zugegeben werden: einem Fettsäureamin, einem Ester eines Aminoalkohols, einem Alkylamin, einem Polymer, das eine Aminfunktionalität enthält, einem polyethoxylierten Amin, einem polypropoxylerten Amin, einem polyethoxylierten-polypropoxylierten Amin, einem Anilin und Derivaten davon, einem Fettsäure-Alkoholester einer Aminosäure, einem Polyanin, das mit einem Dialkylsuccinatester N-alkyliert ist, einem heterocyclischen Amin, einem Guanidin, das von einem Fettsäureamin abgeleitet ist, einem Guanidin, das von einem Alkylamin abgeleitet ist, einem Guanidin, das von einem Arylamin abgeleitet ist, einem Amidin, das von einem Fettsäureamin abgeleitet ist, einem Amidin, das von einer Fettsäure abgeleitet ist, einem Amidin, das von einem Alkylamin abgeleitet ist, oder einem Amidin, das von einem Arylamin abgeleitet ist. Der pKa des Ammoniumions ist vorzugsweise größer als der pKa der protonierten Form der organischen ionischen Gruppe auf dem Kohlenstoff.

[0041] Spezielle Beispiele für kationische amphiphile Ionen umfassen Dioctylammonium, Oleylammonium, Stearylammnonium, Dodecylammonium, Dimethyldodecylammonium, Stearylguanidinium, Oleylguanidinium, Sojalkylammonium, Cocoalkylammonium, Oleylammoniummethoxylat, protoniertes Diethanolamindimrystat und N-Oleyldimethylammonium. Kationische amphiphile Ionen umfassen Ditalgalkylammonium, Dimethyloleylammonium, Cocoalkyldimethylammonium, und dimethylhydriertes Talgalkylammonium. Kationische amphiphile Ionen umfassen auch Dicocoalkylammonium und Dicyclohexylammonium. Im allgemeinen werden zur Bildung der zuvor beschriebenen Ammoniumionen die zuvor beschriebenen verschiedenen Verbindungen wie Fettsäureamine, Ester von Aminoalkoholen usw. mit einer Säure wie einer Carbonsäure, einer Mineralsäure, einer Alkylsulfonsäure oder einer Arylsulfonsäure umgesetzt. Bevorzugte amphiphile Gruppen umfassen Ammoniummethoxylate, Ammoniumpropoxylate, Ammonium-

thoxylatpropoxylate. Sie können aus den korrespondierenden Aminoethoxylaten und dergleichen hergestellt werden, einschließlich Jeffaminematerialien, die von Huntsman Chemical geliefert werden und Aminoalkylarylpoxylaten, die von Triquest geliefert werden. Andere bevorzugte amphiphile Gruppen umfassen $H_3N^+Ar-Sp[Nlon]_pR$, $H_3N^+[A]R$, $H_3N^+Sp[Nlon]_pR$ und dergleichen und besonders bevorzugte Gruppen umfassen $H_3N^+C_6H_4CO_2[Nlon]_pR$ und $H_3N^+C_6H_4NHCO_2[Nlon]_pR$. Weitere Beispiele für amphiphile Gegeniongruppen umfassen Versionen der Formel I bis IV mit Aminoenden (z. B. $-NH_3-X-Sp-[Nlon]_pR$ und dergleichen).

[0042] Quaternäre Ammoniumsalze können ebenfalls als die Quellen für das kationische amphiphile Ion verwendet werden. Beispiele umfassen, sind jedoch nicht hierauf beschränkt, ein Fettsäurealkyltrimethylammonium, ein Di(fettsäurealkyl)dimethylammonium, ein Alkyltrimethylammonium oder 1-Alkylpyridiniumsalz, wobei das Gegenion ein Halogenid, Methosulfat, Sulfonat, ein Sulfat oder dergleichen ist. Auch Phosphoniumsalze wie Tetraphenylphosphoniumchlorid können als Quelle für das amphiphile Ion verwendet werden.

[0043] Kationische amphiphile Ionen zur erfundungsgemäßen Verwendung umfassen diejenigen, die durch die Formel R_4N^+ dargestellt werden, wobei R unabhängig Wasserstoff, C_1-C_{30} -Alkyl, C_1-C_{30} -Alkenyl, C_7-C_{30} -Aralkyl und C_7-C_{30} -Alkaryl ist. Die kationischen amphiphilen Ionen können im Durchschnitt mindestens 16 Kohlenstoffatomen aufweisen, wie beispielsweise bei Cocoalkyltrimethylammonium, Talgalkyltrimethylammonium, hydriertes Talgalkyltrimethylammonium, Sojaalkyltrimethylammonium, Benzylcocoalkyldimethylammonium und Hexadecyltrimethylammonium. Die kationischen amphiphilen Ionen können mindestens 24 Kohlenstoffe aufweisen, wie beispielsweise bei Dicocoalkyldimethylammonium, Dimethyldioctadecylammonium, Dimethyl(2-ethylhexyl)hydriertes Talgalkylammonium und Dimethylditalgammonium.

[0044] Ein anderes Beispiel für ein geeignetes amphiphiles Ion ist ein Polymer, das ein Ammoniumion enthält, das von einem aminhaltigen Polymer abgeleitet ist. Das aminhaltige Polymer kann ein Copolymer eines aminhaltigen Monomers wie beispielsweise Dimethylaminoethylmethacrylat oder -acrylat, Vinylpyridin oder Vinylimidazol und einem anderen Monomer wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Butylacrylat, Styrol und dergleichen sein. Das Polymer kann auch ein Ter- oder Tetrapolymer sein, das ein Gemisch aus einem aminhaltigen Monomer bzw. zwei oder drei anderen aminhaltigen Monomeren enthält, sein. Ein solches Polymer kann auf jede beliebige Weise wie beispielsweise radikalische (Emulsions-, Suspensions- oder Lösungs-) oder anionische Polymerisation hergestellt werden.

[0045] Wie bereits zuvor festgestellt wurde, kann das amphiphile Ion alternativ ein anionisches amphiphiles Ion sein. Beispiele für solche anionischen

amphiphilen Ionen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, ein Alkylbenzolsulfonat, ein Alkylsulfonat, ein Alkylsulfat, ein Sulfosuccinat, ein Sarcosin, ein Alkoholethoxylatsulfat, ein Alkoholethoxylatsulfonat, ein Alkylphosphat, ein alkylethoxyliertes Phosphat, ein ethoxyliertes Alkylphenolsulfat, ein Fettsäurecarboxylat, ein Taurat, ein Isethionat, ein aliphatisches Carboxylat, oder ein Ion, das von einem Polymer abgeleitet ist, das eine Säuregruppe enthält. Quellen spezifischer und bevorzugter Beispiele für anionische amphiphile Ionen umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Natriumdodecylbenzolsulfonat, ein Natriumdodecylsulfat, Aerosol OT, ein Ölsäuresalz, ein Rizinolsäuresalz, ein Myristinsäuresalz, ein Kapronsäuresalz, Natrium-2-Octyldodecanoat, Natrium-bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat, ein sulfonierte Polystyrol oder Homo- oder Copolymeren von Acrylsäure oder Methacrylsäure oder Salze davon.

[0046] Im allgemeinen sind die zuvor genannten amphiphilen Ionen und die verwandten Verbindungen in Form von Salzen im Handel erhältlich oder können vom Fachmann routinemäßig hergestellt werden.

[0047] Die modifizierenden Pigmente können, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Pigmente sein, die herkömmlicherweise in Tintenzusammensetzungen (einschließlich Tintenstrahlintenzusammensetzungen), Beschichtungszusammensetzungen (einschließlich Anstrichformulierungen), flüssigen und festen Tonern, Filmen, Kunststoffen, Gummis und dergleichen verwendet werden.

[0048] Beispiele umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Schwarzpigmente (z. B. Kohlenstoffprodukte wie Ruß) und andere Farbpigmente (z. B. Polymere und organische Pigmente).

[0049] Das gewünschte Farbpigment kann ausgewählt werden aus einem breiten Bereich herkömmlicher Farbpigmente. Das Farbpigment kann blau, schwarz, weiß, braun, cyan, grün, violett, magenta, rot, gelb sowie Gemische davon sein. Geeignete Klassen von Farbpigmenten umfassen beispielsweise Anthrachinone, Phthalocyaninblaupigmente, Phthalocyaningrünpigmente, Diazos, Monoazos, Pyranthrone, Perylene, heterocyclische Gelbpigmente, Chinacridone und (Thio)indigoide. Repräsentative Beispiele für Phthalocyaninblaupigmente 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 Pyranthrone 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 Sha-

de 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 heterocyclische 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, Pigment Yellow 117, Pigment Yellow 128 und Pigment Yellow 138. Solche Pigmente sind im Handel erhältlich entweder in Form von Pulvern oder Presskuchen, und zwar aus einer Reihe von Quellen einschließlich BASF Corporation, Engelhard Corporation und Sun Chemical Corporation. Beispiele für andere geeignete Farbpigmente sind im Colour Index, dritte Ausgabe (The Society of Dyers and Colourists, 1982) beschrieben. Repräsentative Beispiele für Schwarzpigmente umfassen verschiedene Ruße (Pigment Black 7) wie Kanalruße, Furnaceruße und Lampenruße und umfassen beispielsweise Ruße, die als die Marken Regal®, Black Pearls®, Elftex®, 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, Elftex® 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 darauf beschränkt, Printex 40, Printex 80, Printex 300, Printex L, Printex U, Printex V, Special Black 4, Special Black 5, FW200, (die vorgenannten sind von Degussa Corporation erhältlich), Raven 780, Raven 890, Raven 1020, Raven 1040, Raven 1255, Raven 1500, Raven 5000, Raven 5250 (die zuvor genannten sind von Columbia Chemical Corporation erhältlich) und MA100 und MA440, die von Mitsubishi Chemical Corporation erhältlich sind. Das Farbpigment weist normalerweise einen breiten Bereich an BET-Oberflächen auf, gemessen mittels Stickstoffadsorption. Vorzugsweise weist das Farbpigment eine Oberfläche von gleich oder größer als $10 \text{ m}^2/\text{g}$ auf, und vorzugsweise gleich oder größer als $100 \text{ m}^2/\text{g}$, wodurch es einer kleineren Primär/Aggregatpartikelgröße entspricht. Es ist gefunden worden, dass solche Oberflächen eine gleichförmigere Verteilung und eine effizientere Konzentration an Behandlungsmittel auf der Oberfläche des Pigments und einen höheren Prozentsatz an Ausbeute des oberflächenmodifizierten Farbpigments nach den Nachbearbeitungstechniken bereitstellen. Wenn die bevorzugte größere Oberfläche des Farbpigments (was einer geringeren Partikelgröße entspricht) nicht ohne weiteres erhältlich ist, ist dem Fachmann bewußt, dass das Farbpigment einer herkömmlichen Größenverminderung oder Reduktionstechniken wie Kugel- oder Strahlmahlen unterzogen werden muss, um das Pigment auf die ge-

wünschte Partikelgröße zu reduzieren.

[0050] Das hier verwendete Kohlenstoffprodukt ist vorzugsweise in der Lage, mit einem Diazoniumsalz unter Bildung des zuvor genannten modifizierten Kohlenstoffprodukts zu reagieren. Der Kohlenstoff kann kristallinen oder amorphen Typs sein. Beispiele umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Graphit, Ruß, glasartiger Kohlenstoff, Kohlenstofffasern, aktivierte Holzkohle und aktivierter Kohlenstoff. Fein zerteilte Formen der zuvor genannten sind bevorzugt; es ist auch möglich, Gemische verschiedener Kohlenstoffe zu verwenden. Es kann jede beliebige Oberfläche eingesetzt werden.

[0051] Für die Ziele der vorliegenden Erfindung können eine oder mehrere Arten von sterischen Gruppen und/oder organischen ionischen Gruppen und/oder anderen Typen chemischer Gruppen an dieselben und/oder verschiedene Pigmente gebunden werden.

[0052] Zur Herstellung der zuvor genannten modifizierten Pigmentprodukte braucht das Diazoniumsalz lediglich in ausreichender Weise stabil zu sein, um eine Reaktion mit dem Pigment zu erlauben. Diese Reaktion kann daher mit einigen Diazoniumsalzen durchgeführt werden, die ansonsten als unstabil und zersetzt angesehen werden. Einige Zersetzungssprozesse können mit der Reaktion zwischen dem Pigment und dem Diazoniumsalz konkurrieren und können die Gesamtzahl der an das Pigment gebundenen Gruppen reduzieren. Die modifizierten Pigmentprodukte können durch Umsetzen des Pigments wie zuvor definiert mit einem Diazoniumsalz in einem flüssigen Reaktionsmedium hergestellt werden, um mindestens eine Gruppe an die Oberfläche des Pigments zu binden. Bevorzugte Reaktionsmedien umfassen Wasser, jedes Wasser enthaltende Medium und jedes Alkohol enthaltende Medium. Wasser ist das am meisten bevorzugte Medium. Darüber hinaus kann die Reaktion bei erhöhten Temperaturen, bei denen viele Diazoniumsalze zersetzt werden können, durchgeführt werden. Erhöhte Temperaturen können auch vorteilhaft sein, um die Löslichkeit des Diazoniumsalzes in dem Reaktionsmedium zu verbessern und seine Handhabbarkeit während des Verfahrens zu verbessern. Das Pigment kann mit einem Diazoniumsalz umgesetzt werden, wenn es als eine verdünnte, leicht zu rührende wäßrige Aufschlammung vorliegt oder wenn es als eine konzentriertere, stark gemischte Aufschlammung in Wasser vorliegt.

[0053] Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der modifizierten Pigmentprodukte umfasst das Reduzieren der zu modifizierenden Pigmente auf eine Größe, die für die jeweilige letztendliche Anwendung erwünscht ist. Wenn das Pigment bereits eine geeignete Größe aufweist, ist selbstverständlich keine Verkleinerung notwendig. Im allgemeinen kann das Pigment dieselbe Größe aufweisen wie die Pigmente, die herkömmlicherweise für die jeweilige Endanwendung eingesetzt werden. Beispielsweise kann die durchschnittliche Partikelgröße des Pigments etwa 10 Mikron oder weniger betragen, und vorzugsweise

etwa 5 Mikron oder weniger. Vorzugsweise ist z. B. in Tintenstrahlintenanzwendungen die durchschnittliche Pigmentpartikelgröße vorzugsweise weniger als etwa 1 Mikron und bevorzugter weniger als etwa 0,5 Mikron (z. B. ist ein bevorzugter Bereich etwa 0,01 Mikron bis weniger als etwa 1 Mikron), und beträgt vorzugsweise weniger als etwa 10 Mikron für Beschichtungen, Toner, Polymere und Kautschukanwendungen. Wenn eine Größenreduktion des zu modifizierenden Pigments bevorzugt ist, kann jedes Verfahren zur Größenreduzierung verwendet werden, wie beispielsweise die in T. C. Patton, "Paint Flow and Pigment Dispersion," 2. Ausgabe, Wiley, NY (1979), die hiermit durch Bezugnahme aufgenommen wird, verwendet werden.

[0054] Um eine Gruppe zu binden, die eine oder mehrere der zuvor beschriebenen Formeln aufweist, kann ein Surfactant oder Polymer in die Pigmente eingeführt oder mit den Pigmenten in Kontakt gebracht werden. Das Surfactant oder Polymer umfasst eine organische Gruppe oder polymere Gruppe, die mindestens ein primäres Amin aufweist. Es wird ausreichend Zeit zur Verfügung gestellt, um das Surfactant oder Polymer auf dem Pigment vorzugsweise zu adsorbieren. Nachdem die Adsorption stattgefunden hat, kann vorzugsweise eine Diazoniumreaktion durchgeführt werden, wie in den US-Patenten Nr. 5,571,311 und Nr. 5,630,868 sowie in 5,554,739 und der PCT-Veröffentlichung WO-96/18688, die sämtliche hiermit in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen werden, beschrieben ist. Genauer gesagt ist das bevorzugte Mittel, um das Surfactant oder Polymer auf die Pigmente aufzubringen, das Mahlen des Pigments, oder eine Größenreduzierung durch andere geeignete mechanische oder chemische Mittel, in Gegenwart eines Solvens (wäßrig oder nicht wäßrig), vorzugsweise Wasser oder homogene oder heterogene Gemische von Solvenzien mit Wasser. Dieser Verkleinerungsschritt kann in Gegenwart des Surfactants oder Polymers durchgeführt werden. Alternativ kann das Surfactant oder Polymer nach dem Verkleinerungsschritt zugegeben werden. Eine wäßrige Lösung aus einem Nitrit und einer Säure werden dann separat oder zusammen zugegeben, um die Diazoniumreaktion zu erzeugen und das Diazoniumsalz zu bilden, das mit dem Pigment reagiert. Die Bildung des Diazoniumsalzes wird vorzugsweise *in situ* mit dem Pigment erreicht.

[0055] Das Surfactant oder Polymer ist vorzugsweise eine Gruppe, die in der Lage ist, mittels einer Diazoniumreaktion an das Pigment zu binden. Genauer gesagt weist das Surfactant oder Polymer typischerweise eine primäre Amingruppe auf, die an polymere Gruppen oder organische Gruppen gebunden ist, wie aromatische oder Alkylgruppen (z. B. der X-Substituent) in den zuvor genannten Formeln. In der Diazoniumreaktion reagiert das primäre Amin unter Bildung von Stickstoffgas oder anderen Nebenprodukten, die es dann der Gruppe, z. B. der aromatischen Gruppe oder der Alkylgruppe, ermöglichen, an das Pigment

zu binden.

[0056] Typische bekannte Surfactants oder Polymere können dem mittels dem Fachmann bekannten Techniken modifiziert werden, damit sie ein primäres Amin aufweisen, wie beispielsweise mittels Verestierung einer nitroaromatischen Gruppe oder einer Nitroalkylgruppe und des Surfactants oder Polymers und der nachfolgenden Reduktion von Nitrogruppen auf der aromatischen oder der Alkylgruppe zu den entsprechenden primären Amingruppen. Nitrieren des Surfactants oder Polymers und anschließende Reduktion oder Aminierung des Surfactants oder Polymers sind einige andere Techniken, die eingesetzt werden können. Surfactants sind im Handel erhältlich unter verschiedenen bekannten Marken wie beispielsweise der Pluronic®-Reihe (BASF Corporation, Parsippany, N. J.), der TETRONIC®-Reihe (BASF Corporation, Parsippany, N. J.), der ARQUAD®-Reihe (Akzo Chemical Inc., Chicago, Ill.), der TRITON®-Reihe (Union Carbide Corp., Danbury, Conn.), der SURFONIC®-Reihe (Texaco Chemical Company, Houston, Tex.), der ETHOQUAD®-Reihe (Akzo Chemical Inc., Chicago, Ill.), der ARMEEN®-Reihe (Akzo Chemical Inc., Chicago Ill.), der ICONOL®-Reihe (BASF Corporation, Parsippany, N. J.), der SURFY-NOL®-Reihe (Air Products and Chemicals, Inc. Allentown, Pa.), und der ETHOMEEN®-Reihe (Akzo Chemical Inc., Chicago, Ill.), um nur einige zu nennen.

[0057] Andere zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignete Surfactants sind beispielsweise beschrieben in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3. Ausg. Bd. 22, S. 332–386 und verfügbare Herstellungsliteratur, einschließlich beispielsweise McCutcheon's Emulsifiers & Detergents, Nordamerikanische und Internationale Ausgabe (McCutcheon Division, The MCPublishing Co., 1991); Ash, The Condensed Encyclopedia of Surfactants (Chemical Publishing Co., Inc. 1989); und, Ash, What Every Chemical Technologist Wants to Know About ... Emulsifiers and Wetting Agents, Bd. I (Chemical Publishing Co., Inc. 1988), die sämtliche hiermit durch Bezugnahme aufgenommen werden.

[0058] Für die Ziele der Erfindung können wie zuvor beschrieben ein oder mehrere Surfactants vorliegen. Darüber hinaus können ein oder mehrere Surfactants mit einer oder mehreren polymeren Gruppen wie zuvor beschrieben kombiniert werden.

[0059] Die organische ionische Gruppe mit dem amphiphilen Teil des modifizierten Pigmentpartikels kann durch Reaktion des modifizierten Pigmentpartikels, das eine organische ionische Gruppe aufweist, mit dem Salz eines Amphiphils hergestellt werden. Beispielsweise kann eine wäßrige Dispersion aus einem anionisch modifizierten Ruß mit einer aminhaltigen Verbindung und einem oder mehreren Äquivalenten einer Säure kombiniert werden; oder sie kann mit einem quaternären Ammoniumsalz kombiniert werden, oder sie kann mit einem aminhaltigen Polymer und einem oder mehreren Äquivalenten einer Säure kombiniert werden. Alternativ kann ein katio-

nisch modifizierter Ruß mit einem anionischen Amphiphil kombiniert werden. Die erhaltenen Produkte können, ob sie anionischer oder kationischer Natur sind, durch Waschen gereinigt werden, beispielsweise durch Filtrieren, um nicht umgesetztes Rohmaterial, Nebenprodukte und andere Reaktionsverunreinigungen zu entfernen. Die Produkte können auch isoliert werden, beispielsweise durch Verdampfen oder sie können durch Filtrieren und Trocknen mittels dem Fachmann bekannter Techniken gewonnen werden.

[0060] Alternativ kann eine wäßrige Dispersion des modifizierten Ruß- oder Pigmentpartikels als seine freie Säure mit einem aminhaltigen Amphiphil kombiniert werden. Auf diese Weise protoniert das modifizierte Kohlenstoffprodukt das Amin, wodurch aus jeder der beiden Komponenten Ionen gebildet werden. Der komplementäre Fall kann brauchbar sein für einen modifizierten Ruß, der eine freie Base trägt mit einer sauren amphiphilen Verbindung.

[0061] Das modifizierte Ruß- oder Pigmentpartikel, an das ionische Gruppen gebunden sind, kann zusätzlich darüber hinaus mittels dem Fachmann bekannter Techniken hergestellt werden, wie beispielsweise durch Zugabe des modifizierten Ruß- oder Pigmentpartikels in einen kontinuierlich betriebenen Nadelmischer mit einem amphiphilen Ion der entgegengesetzten Ladung in einer wäßrigen Lösung. Alternativ kann das Ruß- oder Pigmentpartikel, die Reagenzien, um die organische ionische Gruppe an das Ruß- oder Pigmentpartikel zu binden und eine amphiphile Ionenquelle gleichzeitig in einem geeigneten Batch- oder kontinuierlichem Mischer zugegeben werden. Das erhaltene Material wird gegebenenfalls gereinigt und anschließend für die Verwendung als Toner oder Entwickler getrocknet.

[0062] Die sterische Gruppe kann gebunden werden, bevor oder nachdem die ionische Gruppe an das Pigment gebunden ist und die sterische Gruppe kann gebunden werden, bevor oder nachdem das amphiphile Ion zugegeben wird. Die Menge an amphiphilem Ion, das in der Zusammensetzung des modifizierten Pigmentpartikels vorliegt, wird im allgemeinen in einer Menge zugeführt, die ausreicht, um mindestens einen Teil der geladenen Gruppen auf der Pigmentoberfläche, z. B. einem Ruß oder einem ähnlichen Produkt, zu neutralisieren. Es ist bevorzugt, etwa 75% oder mehr der geladenen Gruppen auf der Pigmentoberfläche zu neutralisieren. Während der Neutralisation kann Flokkulation eintreten oder nicht.

[0063] Die Behandlungskonzentration der verschiedenen an das Pigment gebundenen Gruppen kann eine beliebige Menge sein und beträgt vorzugsweise von etwa 0,01 bis etwa 5 Mikromol/m² und bevorzugter von etwa 0,10 bis etwa 5 Mikromol/m².

[0064] Die modifizierten Pigmentpartikel können dann nachfolgend Reinigungsverfahren (z. B. Waschen oder Ausfällen) unterzogen werden, bei denen im wesentlichen überschüssige Reaktanzien und ungebundene Dispergiermittel entfernt werden. Die ver-

bleibende Aufschlämmung enthält die modifizierten Pigmentprodukte, die dann entweder zu den wäßrigen oder nicht wäßrigen Medien vorzugsweise mit wenig oder leichtem Rühren unter Bildung stabiler (elektrostatischer, sterischer und/oder elektrosterischer) Dispersionen für ein breites Spektrum letztendlicher Verwendungen wie zuvor beschrieben zugegeben werden.

[0065] Die Pigmentprodukte können gereinigt werden durch Waschen, wie durch Filtrieren, Zentrifugieren oder einer Kombination aus beiden Verfahren, um nicht umgesetzte Rohmaterialien, Nebenproduktssalze und andere Reaktionsverunreinigungen zu entfernen. Die Produkte können auch isoliert werden, beispielsweise durch Verdampfen oder sie können durch Filtrieren und Trocknen mittels dem Fachmann bekannter Techniken gewonnen werden. Dispersionen der erfindungsgemäßen Pigmente können darüber hinaus gereinigt werden oder klassifiziert werden, um Verunreinigungen und andere unerwünschte freie Spezies zu entfernen, die in der Dispersion als ein Ergebnis des Herstellungsverfahrens ebenfalls vorliegen können. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Pigmentdispersionen einem Klassifizierungsschritt, wie einer Zentrifugation, unterzogen, um Partikel mit einer Größe über etwa 1,0 Mikron, vorzugsweise über etwa 0,5 Mikron, im wesentlichen zu entfernen. Zusätzlich wird die Dispersion vorzugsweise gereinigt, um jegliche unerwünschte freie Spezies, wie beispielsweise nicht umgesetztes Behandlungsmittel, zu entfernen. Bekannte Techniken der Ultrafiltration/Diafiltration mittels einer Membran oder Ionenaustausch können zum Reinigen der Dispersion und zum Entfernen einer wesentlichen Menge freier ionischer und unerwünschter Spezies verwendet werden. Ebenfalls bevorzugt ist ein optionaler Austausch von Gegenionen, wodurch die Gegenionen, die einen Teil des oberflächenmodifizierten Pigments bilden, mit alternativen Gegenionen (einschließlich z. B. amphiphilen Ionen) ausgetauscht oder substituiert werden, und zwar mittels bekannter Ionenaustauschtechniken, wie der Ultrafiltration, reverser Osmose, Ionenaustauschsäulen und dergleichen. Spezielle Beispiele für Gegenionen, die ausgetauscht werden, umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Acetat, Carboxylat und Br^- . Solche zusätzlichen Klassifizierungs- und Reinigungsverfahren sind ausführlicher beschrieben in der US-Patentanmeldung Nr. 09/240,291, eingereicht am 29. Januar 1999, deren Inhalt hiermit durch Bezugnahme vollständig aufgenommen wird.

Verwendung der modifizierten Pigmentprodukte

[0066] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können in denselben Anwendungen eingesetzt werden wie herkömmliche Pigmente, wie Ruße. Die an das Pigment gebundenen Gruppen können jedoch zum Modifizieren und Verbessern der

Eigenschaften eines gegebenen Pigments für eine spezielle Anwendung eingesetzt werden.

[0067] Erfindungsgemäße modifizierte Pigmentprodukte können in einer Reihe von Endanwendungen eingesetzt werden. Diese Verwendungen umfassen beispielsweise Kunststoffzusammensetzungen, wäßrige und nicht wäßrige Tinten, wäßrige und nicht wäßrige Beschichtungen, Kautschukzusammensetzungen, Tonerzusammensetzungen, Papierprodukte und Textil- und Faserzusammensetzungen. Die folgenden Absätze beschreiben diese Anwendungen allgemein und im folgenden werden jeweils Beispiele angegeben.

[0068] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können in einem Kunststoffmaterial als Farbmittel eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können auch dazu verwendet werden, einem Kunststoffmaterial Leitfähigkeit zu verleihen. Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können eine erhöhte Dispersionsrate verleihen oder die Qualität der Dispersion gegenüber dem entsprechenden unbehandelten Pigment verbessern. Diese Verbesserungen bieten einen wirtschaftlichen Vorteil in der Kunststoffherstellung bzw. im Wert des fertigen Produkts. Die Verwendung der erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte kann die Schlagfestigkeit des Kunststoffs verbessern. Die Erfindung betrifft daher eine verbesserte Kunststoffzusammensetzung, die einen Kunststoff und das modifizierte Pigmentprodukt umfasst.

[0069] Wie herkömmliche Pigmente können die modifizierten Pigmentprodukte mit einer Vielzahl von Kunststoffen verwendet werden, einschließlich, jedoch nicht darauf beschränkt, Kunststoffe, die aus thermoplastischen Harzen, wärmehärtbaren Harzen oder technischen Materialien, z. B. Verbundstoffen, hergestellt sind. Typische Arten für thermoplastische Harze umfassen: (1) Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS) Harze; (2) Acetate; (3) Acrylharze; (4) Celluloseharze; (5) chlorierte Polyether; (6) Fluorkohlenstoffe wie Polytetrafluorethylen (TFE), Polychlortrifluorethylen (CTFE), und fluoriertes Ethylenpropylen (FEP); (7) Nylons (Polyamide); (8) Polycarbonate; (9) Polyethylene (einschließlich Copolymeren); (10) Polypropylene (einschließlich Copolymeren); (11) Polystyrole; (12) Vinyl (Polyvinylchlorid); (13) thermoplastische Polyester, wie Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat; (14) Polyphenylenether-Legierungen; und Mischungen und Legierungen der zuvor genannten mit Kautschukmodifizierern. Typische wärmehärtbare Harze umfassen: (1) Alkyde; (2) Allylharze; (3) Aminoharze (Melamin und Harnstoff); (4) Epoxyharze; (5) Phenolharze; (6) Polyester; (7) Silicone; und (8) Urethane.

[0070] Im allgemeinen wird das modifizierte Pigmentprodukt wie jedes andere Pigment zu dem Kunststoff zugegeben, der zum Bilden einer Kunststoffmischung verwendet wird. Dies kann beispielsweise in einer trockenen Mischung oder in einer

Schmelzstufe geschehen. Das modifizierte Pigmentprodukt kann auch auf oder in einem Kunststoff eingebaut werden, in dem es zu einem Solvens, in dem der Kunststoff löslich oder teilweise löslich ist, zugegeben wird und anschließend das Solvens (z. B. durch Verdampfen) entfernt wird. Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können in Kombination mit anderen herkömmlichen Additiven in Kunststoffzusammensetzungen verwendet werden. Erfindungsgemäß umfasst der Begriff Kunststoffzusammensetzung beliebige Materialien, Artikel, Waren, Oberflächen, Stoffe, Folien, Filme und dergleichen aus Kunststoff, ist jedoch nicht darauf beschränkt. Beispielsweise umfassen Kunststoffmaterialien Automobilteile, Seitenwandungen für Häuser, Auskleidungen für Schwimmbecken, Dachmaterialien, Verpackungsmaterialien, synthetische Fasern, Nahrungsmittel und Lagerbehälter, lichtabsorbierende Anwendungen (z. B. Strichcodes) und eine Vielzahl anderer Gegenstände in Haushalt oder Industrie.

[0071] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte sind auch in wäßrigen und nicht wäßrigen Tintenformulierungen brauchbar. Die Erfindung stellt somit eine Tintenzusammensetzung bereit, die ein Tintenvehikel und ein modifiziertes Pigmentprodukt umfasst. Andere bekannte Tintenadditive können in die Tintenformulierung eingearbeitet sein. Typische Tinten umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt: Lithographie-, Buchdruck-, Flexographie-, Tiefdruck-, Siebdruck-, Phasenwechsel-Tintenstrahlinten und Tintenstrahlanwendungen.

[0072] Im allgemeinen besteht eine Tinte aus vier Basiskomponenten: (1) einem Farbmittel, (2) einem Vehikel oder Lack, das während des Druckens als Träger dient, (3) Additive, um die Druckfähigkeit, das Trocknen und dergleichen zu verbessern und (4) Lösungsmittel, um Viskosität, Trocknen und Kompatibilität der anderen Tintenkomponenten einzustellen. Für eine allgemeine Diskussion der Eigenschaften, Herstellung und Verwendung von Tinten siehe The Printing Manual, 5. Ausgabe, Leach et al, Herausgeber (Chapman and Hall, 1993), das hiermit durch Bezugnahme aufgenommen wird. Verschiedene Tintenzusammensetzungen sind beispielsweise auch in US-Patenten Nr. 2,833,736, Nr. 3,607,813, Nr. 4,104,833, Nr. 4,770,706 und Nr. 5,026,755 beschrieben, die sämtlich hiermit in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen werden. Herkömmliche Mengen des in der gewünschten Anwendung verwendeten Pigments können ebenfalls in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegen. Vorzugsweise kann das Pigment bezüglich einer Tintenzusammensetzung beispielsweise in einer Menge von 1 Gew.-% bis etwa 25 Gew.-% oder mehr und bevorzugter von etwa 3 Gew.-% bis etwa 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Tintenzusammensetzung vorliegen.

[0073] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können entweder als Vordispersion

oder als Feststoff unter Verwendung von Standardtechniken in eine Tintenformulierung eingearbeitet sein. Die Verwendung eines wasserdispergierbaren oder lösungsmitteldispersierbaren erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukts kann einen signifikanten Vorteil und Kostenersparnis bereitstellen, indem die üblicherweise bei anderen herkömmlichen Pigmenten verwendeten Mahlschritte verringert oder eliminiert werden.

[0074] Flexographische Tinten stellen eine Gruppe von Tintenzusammensetzungen dar. Flexographische Tinten enthalten im allgemeinen ein Farbmittel, ein Bindemittel und ein Solvens. Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte sind als Farbmittel für flexographische Tinten brauchbar.

[0075] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können auch als Tinten bzw. Druckfarben für Zeitungen verwendet werden. Eine Tintenzusammensetzung für Zeitungen kann ein Tintenvehikel (z. B. Wasser), die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte, ein Harz und gegebenenfalls herkömmliche Additive wie Anti-Schaum-Zusätze oder ein Surfactant umfassen.

[0076] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können auch in Phasenwechseltinten (sog. Hotmelt-Tinten) verwendet werden. Phasenwechseltinten enthalten im allgemeinen mindestens ein Farbmittel und mindestens einen Phasenwechsel- oder Wachsträger (z. B. ein fettsäureamidhaltiges Material wie ein Gemisch aus einer Tetraimidverbindung und einer Monoamidverbindung oder einem Gemisch aus Alkanolamiden und Polyethylen-glycol). Die Phasenwechseltinte liegt bei Umgebungstemperatur in einer festen Phase vor und bei einer erhöhten Betriebstemperatur des Druckers in einer flüssigen Phase. Wenn die Tinte erhitzt wird, schmilzt sie unter Bildung eines Fluids niedriger Viskosität und kann als Tröpfchen ausgestoßen werden. Beim Ausspritzen treffen erhitzte Tröpfchen auf ein Substrat und kühlen unter Ausbildung von Filmen gleichförmiger Dicke auf Umgebungstemperatur ab. Die Tröpfchen können auch danach auf das Substrat auftreffen, je nach Art des verwendeten Druckers. Die Verwendung eines modifizierten Pigmentprodukts kann einen beträchtlichen Vorteil für die Dispersionsstabilität und die Trägerkompatibilität gegenüber herkömmlichen Pigmenten und für die Lichtechnik gegenüber Farbstoffen bereitstellen.

[0077] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmente können auch beim Lithographieoder Flexographiedruck verwendet werden. Die in dem Druckverfahren verwendete Tinte oder Feuchtwasser kann beispielsweise die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmente enthalten.

[0078] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmente können auch bei der Herstellung von Lithographiedruckplatten, Flexographiedruckplatten, Tiefdruckzylindern, Wanneübertragungsaufzeichnungsmaterialien, Dichtungsmaterialien zum Drucken verwendet werden.

[0079] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmente können auch bei der Herstellung von Lithographiedruckplatten wie mit Infrarotlaser oder im nahen Infrarot arbeitendem Laser belichtbaren Druckplatten verwendet werden. Typischerweise tritt die Abbildung ein, wenn die Platte einer Strahlung ausgesetzt wird, die Wellenlängen zwischen 800 und 1200 nm aufweist. Im allgemeinen enthält eine mit Infrarotlaser oder im nahen Infrarot arbeitendem Laser belichtbare Lithographiedruckplatte mindestens die folgenden Schichten: eine Platte aus granuliertem Metall, Polyester oder Papier oder ein folienartiges Substrat, das mit einer strahlungsabsorbierenden Schicht bezogen ist. Schutzschichten für das Substrat oder die Oberfläche der beschichteten Platte können in der vorliegenden Erfindung ebenfalls verwendet werden. Wenn das Substrat mit ihr überzogen ist, kann die Schutzschicht auch als ein adhäsionsfördernder Primer dienen. Andere Schichten können verwendet werden, um beispielsweise die Adhäsion zwischen Schichten und die Haltbarkeit der Druckplatte zu verbessern. Die strahlungsabsorbierende Schicht enthält das erfindungsgemäße modifizierte Pigment zusammen mit anderen herkömmlichen Bestandteilen wie Harzen und Bindemitteln. In dem Abbildungsprozess wird eine Lithographiedruckplatte einer Laserquelle oder einer anderen Quelle selektiv ausgesetzt, die in der Lage ist, die strahlungsabsorbierende Schicht oder -schichten, die ihr benachbart sind, zu entfernen oder chemisch zu modifizieren. Der Laserausstoß definiert ein Muster auf der Druckplatte und entfernt oder modifiziert lediglich diejenigen Teile der strahlungsabsorbierenden Schicht, die das Muster definieren. Danach kann die Druckplatte weiter entwickelt werden, indem sie einem Solvens ausgesetzt wird, das in der Lage ist, die abgebildeten Schicht(en), falls welche zurückbleiben, zu entfernen, die dasselbe Muster definieren. Die Einzelheiten der verschiedenen herkömmlichen Komponenten und Techniken für solche Druckplatten sind beschrieben im US-Patent Nr. 5,493,971; EP 0 803 771 A1; EP 0 770 494 A2; EP 0 770 495 A1 sowie in den PCT-Veröffentlichungen WO-98/31550; WO-99/37481; WO-99/37482 und in den Patenten und Veröffentlichungen, auf die darin Bezug genommen wird, die sämtliche hiermit in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen werden.

[0080] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmente können auch bei der Herstellung von Flexographiedruckplatten wie mit Infrarotlaser oder im nahen Infrarot arbeitendem Laser belichtbaren Druckplatten verwendet werden. Normalerweise tritt die Abbildung ein, wenn die Platte einer Strahlung ausgesetzt wird, die Wellenlängen zwischen 800 und 1200 nm aufweist. Im allgemeinen enthält eine mit Infrarotlaser oder im nahen Infrarot arbeitendem Laser belichtbare Flexographiedruckplatte mindestens die folgenden Schichten: eine Polyesterplatte oder ein folienartiges Substrat, eine UV-härtbare Schicht und eine daraufgeschichtete strahlungsabsorbierende

Schicht. Schutzschichten für das Substrat oder die Oberfläche der beschichteten Platte können in der vorliegenden Erfindung ebenfalls verwendet werden. Andere Schichten können verwendet werden um beispielsweise die Adhäsion zwischen Schichten und die Haltbarkeit der Druckplatte zu verbessern. Die strahlungsabsorbierende Schicht enthält das erfindungsgemäße modifizierte Pigment zusammen mit anderen herkömmlichen Bestandteilen wie Harzen und Bindemitteln. In dem Abbildungsprozess wird eine Tiefdruckoder Flexographiedruckplatte einer Laserquelle oder einer anderen Quelle, die in der Lage ist, die strahlungsabsorbierende Schicht oder benachbarte Schichten dazu zu entfernen oder chemisch zu modifizieren, selektiv ausgesetzt. Der Laserausstoß definiert ein Muster auf der Druckplatte und entfernt oder modifiziert lediglich diejenigen Teile der strahlungsabsorbierenden Schicht, die das Muster definieren. Die Platte kann danach UV-Energie ausgesetzt werden. Danach kann die Druckplatte weiterentwickelt werden, indem sie einem Solvens ausgesetzt wird, das in der Lage ist, nicht exponierte Schicht(en), falls welche verblieben sind, zu entfernen, die dasselbe Muster definieren. Die Einzelheiten der verschiedenen herkömmlichen Komponenten und Techniken für solche Druckplatten sind in der Europäischen Patentanmeldung EP 0928685 A2 beschrieben, die hiermit in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen wird.

[0081] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmente können auch bei der Herstellung von Materialien zur Aufzeichnung von Wärmeübertragung verwendet werden. Im allgemeinen enthält ein Wärmeübertragungsaufzeichnungsmaterial eine Tintenschicht, eine photothermische Schicht und einen Träger. Schutzschichten für das Substrat oder die Oberfläche der beschichteten Platte können erfindungsgemäß ebenfalls verwendet werden. Andere Schichten können verwendet werden um beispielsweise die Adhäsion zwischen Schichten des Aufzeichnungsmaterials zu verbessern oder um einen Puffer zwischen Schichten bereitzustellen. Die photothermale Schicht enthält das erfindungsgemäße modifizierte Pigment zusammen mit anderen herkömmlichen Bestandteilen wie Harzen und Bindemitteln. In dem Abbildungsprozess kann das Aufzeichnungsmaterial durch den Träger einem Laser ausgesetzt werden, während das Wärmeübertragungsaufzeichnungsmaterial mit einem aufnehmenden Material in Kontakt steht. Der Laserausstoß definiert ein Muster auf dem Aufzeichnungsmaterial und verursacht ein Bild, das auf das Aufnahmematerial zu übertragen ist. Die Einzelheiten der verschiedenen herkömmlichen Komponenten und Techniken für solche photothermischen Aufzeichnungsmaterialien sind in dem Japanischen Patent JP 100 163 95A beschrieben, das hiermit in seiner Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen wird. Diese Wärmeübertragungsaufzeichnungsmaterialien können auch für die Farblichkeit in Drucksystemen verwendet werden oder sie

können in medizinischen Diagnosesystemen verwendet werden.

[0082] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmente können auch bei der Herstellung anderer Arten von Dichtungsmaterialien verwendet werden. Im allgemeinen enthalten diese Dichtungsmaterialien mindestens die folgenden Schichten: einen strahlungsdurchlässigen Träger, eine strahlungshärtbare Schicht und eine Aufnahmeschicht. Schutzschichten für das Substrat oder die Oberfläche der beschichteten Platte können erfindungsgemäß ebenfalls verwendet werden. Andere Schichten können verwendet werden um beispielsweise die Haltbarkeit und Adhäsion zwischen Schichten der Druckplatte zu verbessern. Die strahlungshärtbare Schicht enthält das erfindungsgemäße modifizierte Pigment zusammen mit anderen herkömmlichen Bestandteilen wie Harzen und Bindemitteln. In dem Abbildungsprozess wird das Dichtungsmaterial durch den Träger einer Laserquelle oder einer anderen Quelle, die in der Lage ist, die Härtung der strahlungshärtbaren Schicht zu verursachen, selektiv ausgesetzt. Der Laserausstoß definiert ein Muster auf der Druckplatte und härtet lediglich diejenigen Teile der strahlungshärtbaren Schicht, die das Muster definieren. Nachfolgend wird der Träger entfernt. Das gehärtete Bild kann an der Aufnahmeschicht anhaften und die ungehärteten Teile der strahlungshärtbaren Schicht werden mit dem Träger entfernt. Die Einzelheiten der verschiedenen herkömmlichen Komponenten und Techniken für derartige Druckplatten sind im der Europäischen Patentanmeldung EP 924 568 beschrieben, die hiermit in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen wird.

[0083] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können auch in Beschichtungszusammensetzungen wie Anstrichen oder Deckbeschichtungen oder dergleichen verwendet werden. Eine Ausführungsform der Erfindung ist daher eine Beschichtungszusammensetzung, die ein wäßriges oder nicht wäßriges Vehikel, Harz oder Bindemittel und ein modifiziertes Pigmentprodukt umfasst. Andere bekannte Beschichtungssadditive können in die Beschichtungszusammensetzungen eingearbeitet sein. Siehe beispielsweise McGraw-Hill Encyclopedia of Science & Technology, 5. Ausgabe (McGraw-Hill, 1982), die hiermit durch Bezugnahme aufgenommen wird. Siehe ebenfalls US-Patente Nr. 5,051,464; Nr. 5,319,044; Nr. 5,204,404; Nr. 5,051,464; Nr. 4,692,481; Nr. 5,356,973; Nr. 5,314,945; Nr. 5,266,406 und 5,266,361, die hiermit in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen werden. Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können entweder als eine Vordispersion oder als ein Feststoff mittels Standardtechniken in eine Beschichtungszusammensetzung eingearbeitet werden. Die Verwendung eines in Wasser oder einem Lösungsmittel dispergierbaren modifizierten Pigmentprodukts stellt einen signifikanten Vorteil und Kostenersparnis durch Herabsetzen oder Eliminieren der Mahlschritte,

te, die üblicherweise bei anderen herkömmlichen Pigmenten eingesetzt werden, bereit.

[0084] Die modifizierten erfindungsgemäßen Pigmente können auch bei der Herstellung einer schwarzen Matrix für Farbfilter verwendet werden. Eine schwarze Matrix wird im allgemeinen gebildet durch Auftragen einer photoempfindlichen Beschichtung auf ein klares Substrat, bildhafte Exposition der Beschichtung, Entwickeln und Trocknen der Beschichtung. Die Beschichtung enthält das erfindungsgemäße modifizierte Pigment sowie andere herkömmliche Bestandteile wie photoempfindliche Harze und Lösungsmittel. Der Farbfilter umfasst darüber hinaus Farbschichten. Die Farbschichten können beispielsweise rot, grün und gelb oder zyan, magenta und gelb sein. Die Einzelheiten der verschiedenen herkömmlichen Komponenten und Techniken für solche schwarzen Matrizen sind in den Japanischen Patenten Nummern. JP11062119; JP10300921; JP11006914; JP11014822; JP11142639 beschrieben, die hiermit in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen werden.

[0085] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können auch in Papierzusammensetzungen verwendet werden. Demgemäß betrifft die Erfindung ein Papierprodukt, das eine Papierpulpe und mindestens ein modifiziertes Pigmentprodukt umfasst.

[0086] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können entweder als ein Feststoff oder eine Vordispersion in Papierpulpe eingearbeitet werden, wobei Standardtechniken der Papierherstellung wie mit herkömmlichen Pigmenten verwendet werden. Die Verwendung eines in Wasser oder einem Lösungsmittel dispergierbaren modifizierten Pigmentprodukts wie zuvor erläutert, kann einen signifikanten Vorteil und Kostenersparnis durch Reduzieren oder Eliminieren der Schritte, die im allgemeinen zum Dispergieren anderer herkömmlicher Pigmente verwendet werden, bereitstellen.

[0087] Die erfindungsgemäßen Papierprodukte können andere bekannte Papierzusätze enthalten wie Leimungsmittel, Retentionshilfen, Fixiermittel, Füllstoffe, Entschäumungsmittel, deflokkulierende Mittel und dergleichen. Vorteilhafterweise werden die zuvor diskutierten in Wasser oder einem Lösungsmittel dispergierbaren modifizierten Pigmentprodukte bei niedrigen Beladungsleveln effizienter zurückgehalten im Vergleich zu den unbehandelten Pigmenten, wenn Retentionshilfen und saure oder alkalische Leimungsmittel verwendet werden.

[0088] Die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte können wie herkömmliche Pigmente ebenfalls als Pigmente, Füllstoffe und Verstärkungsmittel beim Kompundieren und Herstellen von Kautschukzusammensetzungen verwendet werden. Demgemäß betrifft die Erfindung eine Kautschuk- oder elastomere Zusammensetzung, die mindestens einen Kautschuk oder Elastomer und mindestens ein modifiziertes Pigment enthält.

[0089] Ruße sind beispielsweise brauchbar bei der Herstellung von Gummivulkanisaten wie denjenigen, die in Reifen verwendet werden. Es ist im allgemeinen bei der Herstellung von Reifen erwünscht, Ruße zu verwenden, die Reifen mit zufriedenstellender Abriebbeständigkeit und Hystereseverhalten erzeugen. Die Laufflächenabnutzungseigenschaften eines Reifens stehen in Beziehung zur Abriebbeständigkeit. Je größer die Abriebbeständigkeit, desto größer die Anzahl der Meilen, die der Reifen hält ohne abgenutzt zu werden. Die Hysterese einer Kautschukverbindung bedeutet die Differenz zwischen der Energie, die zum Deformieren einer Kautschukverbindung eingesetzt wird und der Energie, die freigesetzt wird, wenn die Kautschukverbindung in ihren ursprünglichen nicht deformierten Zustand zurückgeht. Reifen mit niedrigen Hysteresewerten reduzieren den Rollwiderstand und sind daher in der Lage, den Brennstoffverbrauch des Fahrzeugs, an dem der Reifen eingesetzt wird, zu reduzieren. Es sind daher insbesondere Rußprodukte erwünscht, die in der Lage sind, Reifen eine größere Abriebbeständigkeit und eine niedrige Hystere zu verleihen.

[0090] Die modifizierten Pigmentprodukte und vorzugsweise die erfindungsgemäß modifizierten Rußprodukte sind sowohl in natürlichen als auch in synthetischen Kautschukzusammensetzungen oder Gemischen aus natürlichen und synthetischen Kautschuken brauchbar. Rußprodukte, die eine aromatische Sulfidgruppe umfassen, sind für diese Verwendung bevorzugt. Die erfindungsgemäß modifizierten Rußprodukte können in Kautschukzusammensetzungen verwendet werden, die schwefelhärtbar oder peroxidhärtbar sind.

[0091] Die modifizierten Pigmentprodukte können mit natürlichen oder synthetischen Kautschuken auf normale Weise beispielsweise durch Mahlen gemischt werden. Allgemein können Mengen des modifizierten Pigmentprodukts verwendet werden, die im Bereich von etwa 10 bis etwa 250 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Kautschuk liegen, um einen signifikanten Verstärkungsgrad zu erreichen. Es ist jedoch bevorzugt, Mengen zu verwenden, die von etwa 20 bis etwa 100 Gewichtsteilen Ruß pro 100 Gewichtsteilen Kautschuk variieren und besonders bevorzugt ist die Verwendung von etwa 40 bis etwa 80 Teilen Ruß pro 100 Teilen Kautschuk.

[0092] Kautschuke, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, sind Naturkautschuk und seine Derivate wie chlorierter Kautschuk. Die erfindungsgemäß modifizierten Pigmentprodukte können auch mit synthetischen Kautschuken verwendet werden wie beispielsweise: Copolymeren aus etwa 10 bis etwa 70 Gew.-% Styrol und von etwa 90 bis etwa 30 Gew.-% Butadien wie einem Copolymer aus 19 Teilen Styrol und 81 Teilen Butadien, einem Copolymer aus 30 Teilen Styrol und 70 Teilen Butadien, einem Copolymer aus 43 Teilen Styrol und 57 Teilen Butadien und einem Copolymer aus 50 Teilen Styrol und 50 Teilen Butadien; Polymeren und Co-

polymeren von konjugierten Dienen wie Polybutadien, Polysisopren, Polychloropren und dergleichen und Copolymeren solcher konjugierter Diene mit einem ethylengruppenhaltigen Monomer, das damit copolymerisierbar ist, wie Styrol, Methylstyrol, Chlorostyrol, Acrylnitril, 2-Vinyl-pyridin, 5-Methyl 2-vinylpyridin, 5-Ethyl-2-vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, alkylsubstituierte Acrylate, Vinylketon, Methylisopropenylketon, Methylvinylether, Alpha-Methylencarbonsäuren und den Estern und Amiden davon wie Acrylsäure und Dialkylacrylsäureamid; ebenfalls geeignet zur Verwendung hierin sind Copolymeren von Ethylen und anderen hohen Alpha-Olefinen wie Propylen, Buten-1 und Penten-1.

[0093] Die erfindungsgemäße Kautschukzusammensetzung kann daher mindestens ein Elastomer, Härtemittel, verstärkende Füllstoffe, ein Kopplungsmittel und gegebenenfalls verschiedene Verarbeitungshilfen, Ölverlängerer und Antidegradenzen enthalten. Zusätzlich zu den zuvor genannten Beispielen kann das Elastomer ein Polymer sein (z. B. Homopolymer, Copolymer und Terpolymer) hergestellt aus 1,3-Butadien, Styrol, Isopren, Isobutylene, 2,3-Dimethyl-1,3-Butadien, Acrylnitril, Ethylen, Propylen und dergleichen, ist jedoch nicht darauf beschränkt. Es ist bevorzugt, dass diese Elastomere einen Glasübergangspunkt (T_g) aufweisen, der gemessen mittels DSC zwischen -120°C und 0°C liegt. Beispiele für solche Elastomere umfassen Poly(butadien), Poly(styrolcubutadien) und Poly(isopren).

[0094] Vorteilhafterweise können die modifizierten Pigmentprodukte und insbesondere die erfindungsgemäß modifizierten Rußprodukte Kautschuk oder diesen enthaltenden elastomeren Zusammensetzungen eine verbesserte Abriebbeständigkeit und/oder erniedrigte Hysterese verleihen.

[0095] Die erfindungsgemäß modifizierten Pigmentprodukte können auch zum Färben von Fasern oder Textilien verwendet werden. Bevorzugte modifizierte Pigmentprodukte für diese Anwendung sind die dispergierbaren modifizierten Pigmentprodukte. Die Erfindung betrifft demgemäß Faser- und Textilzusammensetzungen, die eine Faser oder ein textiles Material und ein modifiziertes Pigmentprodukt umfassen. Fasern, die für diese Anwendung geeignet sind, umfassen natürliche und synthetische Fasern wie Baumwolle, Wolle, Seide, Leinen, Polyester und Nylon. Zur Verwendung geeignete Textilien umfassen natürliche und synthetische Fasern wie Baumwolle, Wolle, Seide, Leinen, Polyester und Nylon. Vorzugsweise werden natürliche Fasern und Textilien verwendet, die Baumwolle, Wolle, Seide und Leinen umfassen.

[0096] Die erfindungsgemäß modifizierten Pigmentprodukte können durch Mittel gefärbt werden, die in der Technik zum Färben von Fasern und Textilien bekannt sind, beispielsweise mit direkten und sauren Farbstoffen. Die modifizierten Pigmente können auch durch Spinntechniken wie Nassspinnen, Trockenspinnen und Schmelzspinntechniken in die

Fasern eingearbeitet werden. Für eine allgemeine Diskussion zum Färben mit Farbstoffen siehe Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Band 8 Seiten 280–350 "Dyes, Application and Evaluation" (John Wiley and Sons, 1979), die hiermit durch Bezugnahme aufgenommen wird. Die Verwendung eines in Wasser oder einem Solvens dispergierbaren modifizierten Pigmentprodukts wie zuvor diskutiert stellt ein Verfahren zum Färben dieser Materialien mit einem lichtechten Farbmittel bereit.

[0097] Die vorliegende Erfindung betrifft auch Tonerzusammensetzungen, die Tonerharzpartikel und die erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentpartikel umfassen. Herkömmliche Additive wie in den US-Patenten Nr. 5,278,018; Nr. 5,510,221; Nr. 5,275,900; Nr. 5,571,654 und Nr. 5,484,575 und EP 0 270-066 A1 beschrieben können verwendet werden und diese Patente werden hiermit durch Bezugnahme aufgenommen.

[0098] Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Tintenstrahlintenzusammensetzung, die ein wäßriges oder nicht wäßriges Vehikel und ein modifiziertes Pigmentprodukt umfasst. Im Gegensatz zu herkömmlichen Pigmenten sind die modifizierten Pigmentprodukte zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Tintenstrahltinte in einem wäßrigen oder nicht wäßrigen Vehikel nicht schwierig zu dispergieren. Für die modifizierten Pigmentprodukte ist nicht notwendigerweise ein herkömmliches Mahlverfahren erforderlich noch werden notwendigerweise zusätzliche Dispergiermittel benötigt, um eine brauchbare Tinte zu erhalten. Die modifizierten Pigmentprodukte erfordern vorzugsweise lediglich Rühren oder Mischen mit niedriger Scherkraft, wobei das Pigment in Wasser oder einem anderen Solvens ohne weiteres dispergiert wird.

[0099] Die Bildung einer Tintenstrahltinte, die ein Vehikel und ein stabil dispergiertes modifiziertes Pigmentprodukt als Pigment enthält, kann mit einem Minimum an Komponenten und Verfahrensschritten vorgeformt werden, wenn die zuvor genannten modifizierten Pigmentprodukte eingesetzt werden. Eine solche Tinte kann in jedem in der Technik bekannten Tintenstrahldrucker verwendet werden. Vorzugsweise liegen die modifizierten Pigmentprodukte in erfindungsgemäßen Tintenstrahltinten in einer Menge von weniger als oder gleich 20–25 Gew.-% der Tintenstrahltinte vor. Es gehört ebenfalls zur vorliegenden Erfindung, eine Tintenstrahlintenformulierung zu verwenden, die ein Gemisch aus einem unmodifizierten Pigment mit den erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukten enthält. Übliche Additive wie die im folgenden diskutierten können zu der Dispersion zugegeben werden, um die Eigenschaften der Tintenstrahltinte weiter zu verbessern.

[0100] Insbesondere kann ein Feuchthaltemittel zugegeben werden, um die Verdampfungsgeschwindigkeit von Wasser in der Tinte zu reduzieren, um ein Verklumpen zu minimieren. Wenn die Tinte anfängt auszutrocknen, steigt die Konzentration des Feucht-

haltemittels und die Verdampfung sinkt weiter. Feuchthaltemittel können auch andere Eigenschaften der Tinte und der daraus hergestellten Drucke beeinflussen, wie die Viskosität, pH, Oberflächenspannung, optische Dichte und Druckqualität. Bevorzugte Feuchthaltemittel umfassen Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycole, Glycerin, Dipropylenglycole, Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Amide, Ether, Carbonsäuren, Ester, Alkohole, Organosulfide, Organosulfoxide, Sulfone, Alkoholderivate, Carbitol, Butylcarbitol, Cellosolve, Etherderivate, Aminoalkohole und Ketone.

[0101] Biozide wie Benzoat- oder Sorbatsalze sind von Bedeutung bei der Verhinderung von bakteriellem Wachstum. Bakterien sind oftmals größer als Tintendüsen und können ein Verklumpen und andere Probleme verursachen. Bindemittel binden an das Substrat, um das Farbmittel auf dem Papier zu halten. Beispiele umfassen Polyester, Polyestertermelanin, Styrol-Acrysäure-Copolymere, Styrol-Acrysäure-Alkylacrylat-Copolymere, Styrol-Maleinsäure-Copolymere, Styrol-Maleinsäure-Alkylacrylat-Copolymere, Styrol-Methacrylsäure-Copolymere, Styrol-Methacrylsäure-Alkylacrylat-Copolymere, Styrol-Maleinhalbester-Copolymere, Vinylnaphthalin-Acrysäure-Copolymere, Vinylnaphthalin-Maleinsäure-Copolymere, und Salze davon. Trocknungsbeschleunigungsmittel fördern die Verdampfung der Tinte, sobald die Tinte auf dem Papier aufgebracht ist. Diese umfassen Natriumlaurylsulfat, N,N-Diethyl-m-toluamid, Cyclohexylpyrrolidinon und Butylcarbitol. Eindringmittel wie Alkohol, Natriumlaurylsulfat, Ester und Ketone ermöglichen es der Tinte, in die Oberfläche des Papiers einzudringen. Alkohole können ebenfalls verwendet werden, um die Trocknungsgeschwindigkeit der flüssigen Tinte zu erhöhen und Surfactants wie Detergenzien und Seife reduzieren die Oberflächenspannung, so dass sich die Tinte auf dem Substrat ausbreiten kann.

[0102] Darüber hinaus können die Tintenstrahltinten auf der Basis modifizierter Pigmentprodukte etwas Farbstoff enthalten, um die Farbbebalance zu modifizieren und die optische Dichte einzustellen. Solche Farbstoffe umfassen Lebensmittelfarbstoffe, FD & C-Farbstoffe, Derivate von Phthalocyanintetrasulfonsäuren einschließlich Kupferphthalocyaninderivate, Tetranatriumsalze, Tetraammoniumsalze, Tetrakaliumumsalze, Tetralithiumsalze und dergleichen.

[0103] Polymere oder Oligomere können zu Tintenstrahltinten auf der Basis der modifizierten Pigmentprodukte zugegeben werden. Die aus solchen Tinten erzeugten Bilder können nach Polymerisation oder Querverknüpfung der zugegebenen Polymere oder Oligomere wasserunlöslich sein.

[0104] Darüber hinaus kann bei der Herstellung von Tintenstrahltinten unter Verwendung der erfindungsgemäßen modifizierten Pigmentprodukte eine nachfolgende Filtration der Tinten durch Filter abnehmen der Größe oder Zentrifugieren oder beidem eingesetzt werden, um ein besseres Endprodukt zu erhal-

ten. Beispielsweise wird zunächst mit einem 3,0 Mikron-Filter filtriert und dann mit einem 1,0 Mikron-Filter filtriert usw. je nach Wunsch. Darüber hinaus beträgt die Größe der modifizierten Pigmentprodukte in den Tintenstrahlinten vorzugsweise nicht mehr als etwa 2 Mikron. Noch bevorzugter beträgt die Größe des modifizierten Pigmentprodukts 1 Mikron oder weniger.

[0105] Vorteilhafterweise weisen die erfindungsgemäßen Tintenstrahlinten in Abhängigkeit von der Zeit eine hervorragende Stabilität und einen breiten Temperaturbereich auf, weisen erwünschte Viskositäten und Oberflächenspannungen auf und weisen als Druckfarbe gute optische Dichte, Druckklarheit, Abriebbeständigkeit und Wasserechtheit auf, die erreicht werden kann, wenn die Tintenstrahlinte bestimmte styrolisierte Acrylharze enthält, die diese Eigenschaft verleihen. Ein solches styrolisiertes Acrylharz weist beispielsweise ein Molekulargewicht von etwa 4200, eine Polydispergierbarkeit von etwa 2, eine Säurezahl von etwa 215, einen Erweichungspunkt von etwa 128°C, und eine Tg von etwa 67°C auf. Ein im Handel erhältliches Beispiel ist JONCRYL 58 Acrylharz (JONCRYL ist eine eingetragene Marke von Johnson Polymer, Racine Wis.), das eine Lösung von Joncrys 680 ist.

[0106] Die vorliegende Erfindung wird darüber hinaus durch die folgenden Beispiele näher erläutert, die für die vorliegende Erfindung lediglich beispielhaft sein sollen.

Beispiel 1

Herstellung eines Polymers

[0107] Ein 2 l Dreihalskolben, der mit einem mechanischen Röhren, einem Zugabettreiber mit Druckausgleich und einem Thermometer ausgestattet war, wurde mit 46,5 Gramm 4-Nitrobenzoylchlorid und 400 ml Toluol gefüllt. Nach Abkühlen des Kolbens in einem Eisbad wurde eine Lösung aus 27,9 Gramm Triethylamin und 250 Gramm Polypropylenglycolmonobutylether (MW 1000) in 100 ml Toluol durch den Zugabettreiber zugegeben, so dass die Temperatur unterhalb 25°C gehalten wurde. Nachdem die Zugabe beendet war, wurde der Zugabettreiber durch einen Kühler mit einem Trockenröhren ersetzt und der Kolben wurde fünf Stunden lang mit einem Heizmantel zum Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wurde dann abgekühlt und die Feststoffe wurden mittels Filtration entfernt. Das Solvens wurde von dem Überstand entfernt und der Rückstand wurde in Chloroform aufgelöst. Die erhaltene Lösung wurde zweimal mit 5%iger K_2CO_3 -Lösung und dann mit einer 5%igen NaCl-Lösung gewaschen und unter Vakuum aufkonzentriert. Der Rückstand wurde in etwa 2 l Ethanol aufgelöst und bei etwa einer Atmosphäre Wasserstoff unter Verwendung von 10 Gramm eines 5% Pd/C-Katalysators hydriert. Das Solvens wurde unter Vakuum entfernt. NMR-Analyse bestätigte, dass das

Produkt $H_2NC_6H_4CO_2(CH(CH_3)CH_2O)_xC_4H_9$ war.

Beispiel 2

Herstellung eines Kohlenstoffprodukts

[0108] Ein acht Inch Pelletisierer wurde mit 31,5 Gramm Sulfanilsäure und 600 Gramm eines Rußes mit einer Oberfläche von 200 m²/g und einem DBPA von 117 ml/100g gefüllt. Nachdem ein paar Minuten lang gemischt worden war, wurde eine Lösung aus 6,2 g $NaNO_2$ in 600 g Wasser zugegeben. Es wurde etwa weitere zehn Minuten lang gemischt und das Produkt wurde entfernt und in einem Ofen bei 70°C getrocknet. Eine Schwefelanalyse einer Probe des Produkts, die einer Soxhlet-Extraktion mit Methanol unterzogen worden war, zeigte, dass 0,22 mmol $C_6H_4SO_3^-Na^+$ -Gruppen an den Ruß gebunden waren.

Beispiel 3

Herstellung eines Rußproduktes, das chemisch gebundenes Polymer und ein amphiphiles Salz aufweist

[0109] Zwanzig Gramm des Rußproduktes von Beispiel 2 und 26,9 Gramm des Polymers von Beispiel 1 und 2,3 Gramm Methansulfonsäure wurden zu einem Gemisch aus 50 ml Wasser und 150 ml 2-Butanon zugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde gerührt, während eine Lösung von 1,65 Gramm $NaNO_2$ in wenigen ml Wasser zugegeben wurde. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch auf 60°C erhitzt und es wurde eine weitere Stunde lang gerührt. Ein Gemisch aus 7,5 Gramm 4-CH₃CH(NH₂)C₆H₄(OCH₂CH(CH₃))₃₀OH (erhältlich von Triquest), 0,38 Gramm Methansulfonsäure, 40 Gramm Wasser und 40 Gramm 2-Butanon wurden zugegeben und das erhaltene Gemisch wurde eine weitere Stunde lang gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, die wässrige Schicht wurde entfernt und man ließ das Solvens aus der zurückbleibenden Dispersion verdampfen. Es wurden etwa 200 ml Ethanol zugegeben und die erhaltene Dispersion wurde durch Verwendung von 3 Volumen Ethanol in einer Diafiltrationsvorrichtung gereinigt. Das Produkt wurde nach Entfernen des Solvens gewonnen. Das Produkt wies ein chemisch gebundenes Polymer und ein amphiphiles Salz der $C_6H_4SO_3^-$ -Gruppe auf. Bei Schütteln des Produkts mit 2-Butanon wurde eine stabile Dispersion mit einem mittleren Partikelgrößenvolumen von 0,18 Mikron gebildet. Nach viertägiger Lagerung bei 60°C in 2-Butanon betrug die Partikelgröße 0,19 Mikron.

Beispiel 4**Herstellung eines Rußprodukts mit chemisch gebundenem Polymer und einem amphiphilen Salz**

[0110] Vierzig Gramm des Rußprodukts von Beispiel 2 und 53,7 Gramm des Polymers von Beispiel 1 und 4,6 Gramm Mehansulfonsäure wurden zu einem Gemisch aus 100 ml Wasser und 300 ml 2-Butanon zugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde gerührt, während eine Lösung von 3,3 Gramm NaNO₂ in wenigen ml Wasser tropfenweise zugegeben wurde. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch auf 60°C erhitzt und es wurde eine weitere Stunde lang gerührt. Das Gemisch wurde in zwei Teile aufgeteilt und ein Gemisch aus 2,4 Gramm

CH3CH(NH2)CH2O(CH(CH3)CH2O)8C2H4OCH3, 0,38 Gramm Methansulfonsäure, 20 Gramm Wasser wurde zugegeben und das erhaltene Gemisch eine weitere Stunde lang gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und man ließ das Solvens verdampfen. Es wurden etwa 500 ml Wasser zugegeben und das Gemisch wurde abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wurde zu etwa 200 ml Ethanol zugegeben und die erhaltene Dispersion wurde unter Verwendung von etwa 4 Volumen Ethanol in einer Diafiltrationsvorrichtung gereinigt. Das Produkt wurde nach Entfernen des Solvens gewonnen. Das Produkt wies ein chemisch gebundenes Polymer und ein amphiphiles Salz der C₆H₄SO₃⁻-Gruppe auf. Bei Schütteln des Produkts mit 2-Butanon wird eine stabile Dispersion gebildet.

Beispiel 5**Herstellung eines Polymers**

[0111] Ein 2 l Dreihalskolben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Zugabetrichter mit Druckausgleich und einem Thermometer ausgestattet war, wurde mit 92,9 Gramm 4-Nitrobenzoylchlorid und 800 ml Toluol gefüllt. Nach Abkühlen des Kolbens in einem Eisbad wurde eine Lösung aus 55,7 Gramm Triethylamin und 103 Gramm Polypropylenglycolmonobutylether (MW 340) in 100 ml Toluol durch den Zugabetrichter zugegeben, so dass die Temperatur unterhalb 25°C gehalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde der Zugabetrichter durch einen Kühler mit einem Trockenrörchen ersetzt und der Kolben wurde fünf Stunden lang mit einem Heizmantel zum Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wurde dann abgekühlt und die Feststoffe wurden mittels Filtration entfernt. Das Solvens wurde von dem Überstand entfernt und der Rückstand wurde in Chloroform aufgelöst. Die erhaltene Lösung wurde mit einer wäßrigen 5%igen K₂CO₃-Lösung gewaschen, bis die Waschlösungen basisch waren und dann mit einer wäßrigen 5%igen NaCl-Lösung gewaschen. Nach Aufkonzentrieren unter Vakuum wurde der Rückstand in etwa 2 l Etha-

nol aufgelöst und bei etwa einer Atmosphäre Wasserstoff unter Verwendung von 10 Gramm eines 5% Pd/C-Katalysators hydriert. Das Solvens wurde unter Vakuum entfernt. NMR Analyse bestätigte, dass das Produkt H₂NC₆H₄CO₂(CH(CH₃)CH₂O)_xC₄H₉ war.

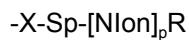
Beispiel 6**Herstellung eines Rußprodukts mit chemisch gebundenem Polymer und einem amphiphilen Salz**

[0112] Vierzig Gramm des Rußprodukts von Beispiel 2 und 22,0 Gramm des Polymers von Beispiel 5 und 4,6 Gramm Methansulfonsäure wurden zu einem Gemisch aus 100 ml Wasser und 300 ml 2-Butanon zugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde gerührt, während eine Lösung von 3,3 Gramm NaNO₂ in wenigen ml Wasser tropfenweise zugegeben wurde. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch auf 60°C erhitzt und eine weitere Stunde lang gerührt. Das Gemisch wurde in zwei Teile aufgeteilt und ein Gemisch aus 7,5 Gramm 4-CH3CH(NH2)C6H4(OCH2CH(CH3))30OH (erhältlich von Triquest), 0,38 Gramm Methansulfonsäure, 40 Gramm Wasser wurde zugegeben und das erhaltene Gemisch wurde eine weitere Stunde lang gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Solvens ließ man verdampfen. Etwa 500 ml Wasser wurden zugegeben (??) und das Gemisch wurde abfiltriert. Der erhaltene Feststoff wurde zu etwa 200 ml Ethanol zugegeben und die erhaltene Dispersion wurde mittels 4 Volumen Ethanol in einer Diafiltrationsvorrichtung gereinigt. Das Produkt wurde nach Entfernen des Solvens gewonnen. Das Produkt wies ein chemisch gebundenes Polymer und ein amphiphiles Salz der C₆H₄SO₃⁻-Gruppe auf.

Patentansprüche

1. Modifiziertes Pigmentprodukt, umfassend ein Pigment, an das a) mindestens eine sterische Gruppe und b) mindestens eine organische ionische Gruppe und mindestens ein amphiphiles Gegenion gebunden sind, wobei das amphiphile Gegenion eine Ladung aufweist, die derjenigen der organischen ionischen Gruppe entgegengesetzt ist.

2. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 1, wobei die sterische Gruppe die Formel umfasst:



in der X an das Pigment gebunden ist und mindestens eine Arylengruppe oder mindestens eine Alkylengruppe umfasst, Sp für eine Spacergruppe steht, Nlon mindestens einen Typ einer nicht-ionischen Gruppe umfasst, R gleich Wasserstoff ist oder eine aromatische Gruppe oder eine Alkylgruppe umfasst und p für eine ganze Zahl von 1–500 steht.

3. Modifiziertes Pigment nach Anspruch 2, wobei Nlon eine C₁-C₁₂-Alkylgruppe oder eine C₁-C₁₂-Alkylenoxidgruppe ist.

4. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 2, wobei die nicht-ionische Gruppe darüber hinaus eine funktionelle Gruppe umfasst.

5. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 2, wobei die nicht-ionische Gruppe eine Glykolgruppe ist.

6. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 2, wobei X eine aromatische Gruppe ist.

7. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 2, wobei p gleich 1–50 ist.

8. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 1, wobei die sterische Gruppe die Formel umfasst:



in der X eine Arylengruppe oder eine Alkylengruppe umfasst, Sp für eine Spacergruppe steht, m eine ganze Zahl von 1–12 ist, p eine ganze Zahl von 1–500 ist und R Wasserstoff ist oder eine Alkylgruppe oder eine aromatische Gruppe umfasst.

9. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 1, wobei die sterische Gruppe die Formel umfasst:



in der X an das Pigment gebunden ist und mindestens eine Arylengruppe oder mindestens eine Alkylengruppe umfasst; Sp für eine Spacergruppe steht, A für eine Alkylenoxidgruppe von etwa 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen steht; p für eine ganze Zahl von 1–500 steht und R für Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte aromatische Gruppe steht, wobei A gleich oder verschieden sein kann, wenn p größer als 1 ist.

10. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 9, wobei X eine aromatische Gruppe ist.

11. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 9, wobei X mit mindestens einer funktionellen Gruppe substituiert ist.

12. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 9, wobei X mit einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonatgruppe substituiert ist.

13. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 9, wobei p von 1–25 ist.

14. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch

9, wobei p von 26–50 ist.

15. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 9, wobei R eine aromatische Gruppe ist.

16. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 9, wobei p gleich 44–45 ist, R eine Methylgruppe ist und X eine Benzoylgruppe ist.

17. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 9, wobei p gleich 22 ist, R eine Methylgruppe ist und X eine Benzoylgruppe ist.

18. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 9, wobei p 44–45 ist, R Wasserstoff ist und X eine Benzoylgruppe ist.

19. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 9, wobei p gleich 7 ist, R eine Methylgruppe ist und X eine Benzoylgruppe ist.

20. Modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 1, wobei die sterische Gruppe die Formel umfasst:



, in der X an das Pigment gebunden ist und mindestens eine Arylengruppe oder mindestens eine Alkylengruppe umfasst; Sp für eine Spacergruppe steht, „Polymer“ sich wiederholende Monomergruppen oder multiple Monomergruppen oder beides umfasst, die ggf. mindestens eine -X'-Gruppe aufweisen; R für Wasserstoff, eine Bindung steht oder mindestens eine Alkylgruppe oder mindestens eine aromatische Gruppe umfasst; wobei X' mindestens eine aromatische Gruppe umfasst oder mindestens eine Alkylgruppe umfasst und X' und X jeweils gleich oder verschieden sein können; und die Gesamtmenge der Monomergruppen, die „Polymer“ umfassen, nicht größer ist als etwa 500 Monomerstruktureinheiten und wenn R für eine Bindung steht, R ggf. an das Pigment bindet.

21. Tintenzusammensetzung, umfassend a) mindestens ein flüssiges Vehikel; b) mindestens ein modifiziertes Pigmentprodukt nach Anspruch 1.

22. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, wobei das flüssige Vehikel wäßrig ist.

23. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, wobei das flüssige Vehikel nicht wäßrig ist.

24. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, wobei die Tintenzusammensetzung eine Tintenstrahlintenzusammensetzung ist.

25. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, darüber hinaus umfassend mindestens ein Feucht- haltemittel, mindestens ein Bindemittel, mindestens

einen Farbstoff, mindestens ein Biozid, mindestens ein Durchdringmittel, mindestens ein Surfactant oder Kombinationen davon.

26. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, wobei das Pigment Ruß, Graphit, glasartiger Kohlenstoff, fein zerteilter Kohlenstoff, aktiverter Kohlenstoff, aktivierte Holzkohle oder Gemische davon ist.

27. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, wobei das Pigment Ruß ist.

28. Tintenzusammensetzung nach Anspruch 21, wobei das Pigment ein weißes Pigment, ein schwarzes Pigment, ein blaues Pigment, ein braunes Pigment, ein Cyanpigment, ein grünes Pigment, ein violettes Pigment, ein Magenta-Pigment, ein rotes Pigment, ein gelbes Pigment, Schattierungen davon oder Kombinationen davon umfasst.

29. Druckplatte umfassend: ein Substrat, eine sich auf dem Substrat befindende Schutzschicht und eine sich auf der Schutzschicht befindende Infrarot- oder nahe Infrarotstrahlung absorbierende Schicht, wobei die Strahlung absorbierende Schicht mindestens ein modifiziertes Pigment nach Anspruch 1 umfasst.

30. Verfahren zum Belichten einer lithographischen Druckplatte nach Anspruch 29, das umfasst, dass man die Platte in einem Muster, das ein Bild darstellt, einer Laserquelle selektiv aussetzt, um zumindest die strahlungsabsorbierende Schicht, die das Muster definiert, selektiv zu entfernen oder chemisch zu modifizieren.

31. Verfahren nach Anspruch 29, das darüber hinaus umfasst, dass die Platte einem Solvens ausgesetzt wird, das in der Lage ist, Teile der das Muster definierenden Schichten) zu entfernen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen