(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 19 984 T2** 2008.01.17

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 245 644 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 19 984.0**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 252 204.9**
(96) Europäischer Anmeldetag: **27.03.2002**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.10.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **09.05.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.01.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***C09B 67/46*** (2006.01)
C09B 69/10 (2006.01)
B01F 17/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

280420 P	**30.03.2001**	**US**
97257	**15.03.2002**	**US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa., US

(74) Vertreter:
Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European Patent Attorneys, 81671 München

(72) Erfinder:
Gore, Robert Howard, Southampton, Pennsylvania 18966, US; Langenmayr, Eric Jon, Bryn Mawr, Pennsylvania 19010, US; Machleder, Warren Harvey, Blue Bell, Pennsylvania 19422, US; Lorah, Dennis Paul, Lansdale, Pennsylvania 19446, US; Van Dyk, Antony Keith, Blue Bell, Pennsylvania 19422, US; Bortnick, Newman Mayer, Oreland, PA 19075, US

(54) Bezeichnung: **Farbstoffe, Dispersionen, Dispergiermittel und Tinten**

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

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

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf Färbemittel und Tinten. Insbesondere bezieht sich diese Erfindung auf ein Färbemittel und eine Tinte, umfassend vernetzte polymere Nanoteilchen (nachstehend „PNPs") mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 1 bis 15 Nanometern. Diese Erfindung bezieht sich ebenso auf Verfahren zur Herstellung von Färbemitteln und Tinten.

[0002] Unter „Färbemittel" ist hierin eine Substanz zu verstehen, die mit Strahlung interagiert, z. B. Pigmente und Farbstoffe.

[0003] Unter „interagiert mit Strahlung" ist hierin die Streuung oder Veränderung von Strahlung, wie elektromagnetischer Strahlung, wie sichtbares Licht, durch eine Substanz zu verstehen.

[0004] Unter „Chromophor" ist hierin eine chemische Einheit zu verstehen, die elektromagnetische Strahlung beispielsweise durch Absorption, Phosphoreszenz oder Fluoreszenz verändert.

[0005] Unter „Teilchen" und „partikulär" ist eine fein zerteilte Substanz zu verstehen.

[0006] Unter „Pigment" ist hierin ein Färbemittel in Form einer partikulären organischen oder anorganischen Substanz zu verstehen. Im Umfang dieser Erfindung umfassen anorganische Teilchen partikuläre Minerale, Tone, Keramik, Metalle und dergleichen, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0007] Unter „Farbstoff" ist hierin ein Färbemittel in Form einer nicht-partikulären organischen oder anorganischen Substanz zu verstehen, z. B. ein Molekül, enthaltend ein Chromophor.

[0008] Unter „Dispersion" ist hierin eine flüssige Dispersion aus fein verteilten Teilchen, die in einer Vielzahl von Anwendungen nützlich ist, zu verstehen, einschließlich: Polymerlatizes für Tinten, Farben, Kunststoffe und Beschichtungen; Färbemitteldispersionen, z. B. Pigmentdispersionen für Tinten, Farben, Kunststoffe und Beschichtungen; Keramikdispersionen; Metallpartikeldispersionen und Mineraldispersionen (z. B. Tondispersionen zur Verhinderungen von Ablagerungen, stabilisierte Kalkbreie und stabilisierte Dispersionen aus Calciumcarbonat).

[0009] Unter „Dispersionsmittel" ist hierin ein Molekül in einer Teilchendispersion zu verstehen, durch das die Teilchen in der Teilchendispersion verteilt bleiben, Z. B. zur Verhinderung der Aggregation, Agglomeration, Koagulation, Flockung, Phasentrennung, und ähnlicher Vorgänge, der Teilchen.

[0010] WO-A-9300376 offenbart die Verwendung vernetzter Mikroteilchen in Beschichtungen.

[0011] Es können viele Arten von Färbemitteln in Flüssigkeiten dispergiert sein, einschließlich organische und anorganische Pigmentteilchen und Farbstoffe. Viele Färbemittel, wie organische Pigmente, werden oftmals als große (z. B. größer als 100 Mikrometer) pulverförmige Agglomerate aus Aggregaten primärer Pigmentteilchen geliefert. Leider ist die Farbqualität der Materialien, die Dispersionen aus großen pulverförmigen Färbemittelagglomeraten enthalten, oftmals schlecht. Demgemäß muß in viele Färbemittel viel Energie gesteckt werden, z. B. durch Zerkleinern und Mahlen, und zur Verwendung in Materialien mit verbesserter Farbqualität müssen spezielle Dispersionsmittel zur Herstellung von Dispersionen aus kleineren Färbemittelteilchen, wie primären Pigmentteilchen, verwendet werden. Da Farbstoffe im allgemeinen besser dispergierbar sind als Pigmente, verblassen viele Farbstoffe, wenn man sie Wärme, Licht und Strahlung aussetzt (schlechte Lichtechtheit). Viele Farbstoffe migrieren auch (d. h., „bluten aus"). Auch wenn organische Pigmente im Vergleich zu Farbstoffen typischerweise eine bessere Lichtechtheit haben und weniger migrieren, sind sie dennoch schwerer zu dispergieren, wie oben beschrieben. Bessere Färbemittel sind gefragt.

[0012] Dispergierte Polymere wie Emulsionspolymere werden verbreitet als Bindemittel in einer Vielzahl von Tinten verwendet. Emulsionspolymere als Komponenten von Tintenformulierungen, die in Tintenstrahldruckern verwendet werden, werden dazu verwendet, Druckerzeugnissen vorteilhafte Eigenschaften zu verleihen. Eigenschaften, wie Wasserechtheit, Textmarkerresistenz, Naßschleifresistenz, Trockenschleifresistenz und Substratadhäsion, können alle durch die Wahl eines geeigneten Bindemittels verstärkt werden. Die Gegenwart von Latexbindemitteln in einer Tintenformulierung kann die Tintenleistung im Druckkopf jedoch erheblich schädigen. Die Gegenwart von Latexbindemitteln in Tintenformulierungen kann die Druckleistung auf vielfältige Art und Weise verschlechtern. Beispielsweise verfügen Thermotintendruckköpfe über Widerstandsheizelemente, die Temperaturen von 300 °C oder mehr erreichen können. Latexbindemittel können sich bei diesen Tempera-

turen zersetzen, wodurch die Heizelemente verschmutzen und einen Film auf der Heizeroberfläche bilden. Diese Probleme können den der Tinte verliehenen Wärmeenergiegrad verändern und zu einer schlechten Druckleistung führen. Unter diesen Bedingungen können Latexbindemittel auch mit sich selbst oder mit dispergierten Pigmenten, sofern vorhanden, koagulieren. Eine solche Koagulation kann die Druckleistung durch Veränderungen der physikalischen Eigenschaften der Tinte, wie der Viskosität oder der Oberflächenspannung, oder durch physikalisches Verstopfen der Düsen des Druckkopfes mindern. Im Druckkopf herrschen aufgrund der hohen Tintenausstoßfrequenz durch den Druckkopf und der kleinen Ausmaße des Druckkopfes Hochscherbedingungen. Diese Hochscherbedingungen können ebenso zur Koagulation des Latexbindemittels mit sich selbst, zur Koagulation des Latexbindemittels mit dispergierten Pigmenten oder zur Adsorption des Latexbindemittels auf der Oberfläche des Druckkopfinneren führen. Die Hochscherbedingungen herrschen nicht nur in Thermodruckköpfen, sondern auch in anderen Arten von Tintendruckköpfen sowie in piezoelektrischen Druckköpfen. Bessere Tinten sind gefragt.

[0013] Die vorliegende Erfindung versucht Färbemittel bereitzustellen, die die zuvor genannten Probleme überwinden. Diese Probleme werden durch die Bereitstellung neuer Färbemittel, in denen die Größe, Morphologie, Dispergierbarkeit und Stabilität des Färbemittels verbessert sind, überwunden. Die vorliegende Erfindung versucht auch Färbemitteldispersionen bereitzustellen, die stabiler sind. Die vorliegende Erfindung versucht auch Tinten, insbesondere Tintenstrahltinten, mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen.

[0014] Nunmehr ist herausgefunden worden, daß viele der oben genannten Probleme durch den Einschluß von PNPs in die Zusammensetzungen von Färbemitteln und Tinten überwunden werden. Nützliche PNPs haben einen mittleren Durchmesser im Bereich von 1 bis 15 Nanometern und weisen als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer auf.

[0015] Die vorliegende Erfindung basiert in ihren verschiedenen Aspekten auf den anhängenden Ansprüchen.

[0016] Die hierin bereitgestellten Dispersionen sind besonders dahingehend nützlich, daß ihre Viskositäten unter Verwendung der PNP-Dispersionsmittel der vorliegenden Erfindung im Vergleich zur Verwendung von Nicht-PNP-Dispersionsmitteln verringert werden.

[0017] Die Färbemittel der vorliegenden Erfindung enthalten PNPs mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 1 bis 15 Nanometern, wobei die PNPs als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer, und Chromophore, die sich auf oder in den PNPs befinden, oder physikalisch oder chemisch damit assoziiert sind, umfassen. Durch die PNPs haben die Färbemittel der vorliegenden Erfindung eine bessere Teilchengrößekontrolle und Morphologiekontrolle gegenüber derzeitigen Färbemitteln, wie Pigmenten. Die Färbemittel der vorliegenden Erfindung können in verschiedenen Anwendungen, beispielsweise in Tinten, Beschichtungen und Kunststoffen, verwendet werden.

[0018] In einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Färbemittel bereitgestellt, umfassend: mindestens ein Chromophor und PNPs mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 1 bis 15 Nanometern, wobei die PNPs als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassen.

[0019] In einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Tinte, die das Färbemittel der vorliegenden Erfindung umfaßt, bereitgestellt.

[0020] In einem dritten und vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von PNPs mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 1 bis 15 Nanometern, wobei die PNPs als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassen, als ein Pigment-Dispersionsmittel oder als Bindemittel in Tintenstrahltinten vorgesehen, die mindestens ein Chromophor an zumindest einen Teil der PNPs binden.

[0021] Wie hierin verwendet, sollen die folgenden Abkürzungen die folgenden Bedeutungen haben, sofern nicht der Kontext eindeutig etwas anderes vorgibt: C = Grad Celsius; µm = Mikrometer; UV = Ultraviolett; U/min = Umdrehung pro Minute; nm = Nanometer; J = Joule; cm^3 = Kubikzentimeter; g = Gramm; Gew.-% = Gewichtsprozent; l = Liter; ml = Milliliter; PVC = (Gesamtvolumen an Färbemittel)/(Gesamtvolumen an Färbemittel plus Gesamtvolumen aller anderen nicht flüchtigen Bestandteile); MIAK = Methyliso-amylketon; MIBK = Methyliso-butylketon; BA = Butylacrylat; AA = Acrylsäure; MAA = Methacrylsäure; PS = Teilchengröße = mittlerer Durchmesser; PMA = Poly(methylacrylat); CyHMA = Cyclohexylmethacrylat; EG = Ethylenglycol; DPG = Di-

propylenglycol; DEA = Diethylenglycolethyletheracetat; BzA = Benzylacrylat; BzMA = Benzylmethacrylat; MAPS = MATS = (Trimethoxysilyl)propylmethacrylat; PETTA = Pentaerythritoltetra/triacrylat; PPG4000DMA = Polypropylenglycol 4000-dimethacrylat; OFPMA = Octafluorpentylmethacrylat; DPEPA = Dipentaerythritolpentaacrylat; TMSMA = Trimethylsilylmethacrylat; MOPTSOMS = Methacryloxypropyl-bis(trimethylsiloxy)methylsilan; MOPMDMOS = 3-Methacryloxypropylmethyldimethoxysilan; TAT = Triallyl-1,3,5-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)-trion; IBOMA = Isobornylmethacrylat; PGMEA = Propylenglycolmonomethyletheracetat; PEGMEMA475 = Poly(ethylenglycolmethylether)methacrylat, Mw = 475, und PGDMA = Propylenglycoldimethacrylat.

[0022] Der Ausdruck „(Meth)acryl" umfaßt sowohl Acryl als auch Methacryl und der Ausdruck „(Meth)acrylat" umfaßt sowohl Acrylat als auch Methacrylat. Dem ähnlich bezieht sich der Ausdruck „(Meth)acrylamid" sowohl auf Acrylamid als auch Methacrylamid. „Alkyl" umfaßt geradkettige, verzweigte und cyclische Alkylgruppen.

[0023] Alle hierin definierten Bereiche sind inklusive und kombinierbar.

[0024] Sofern nicht anders angegeben, bezieht sich die Verwendung des Ausdrucks „oder" hierin auf die Inklusivform von „oder", beispielsweise ist die Bedingung „A oder B" wahr, wenn mindestens eines des folgenden zutrifft: A ist wahr; B ist wahr; A und B sind beide wahr.

[0025] Die vorliegende Erfindung ist auf Färbemittel und Tinten gerichtet, die PNPs mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 1 bis 15 Nanometern umfassen, wobei die PNPs als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassen.

[0026] Die PNPs werden durch Radikalpolymerisation von mindestens einem mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomer gebildet. Typischerweise enthalten die PNPs mindestens 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der PNPs, von mindestens einem polymerisierten mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomer. In den PNPs der vorliegenden Erfindung können effektiverweise bis zu und einschließlich 100 % polymerisiertes mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer, bezogen auf das Gewicht der PNPs, verwendet werden. Bevorzugt beträgt die Menge an polymerisiertem mehrfach ethylenisch ungesättigtem Monomer etwa 1 % bis etwa 80 %, bezogen auf das Gewicht der PNPs, stärker bevorzugt etwa 1 % bis etwa 60 %, bezogen auf das Gewicht der PNPs, und am stärksten bevorzugt 1 % bis 25 %, bezogen auf das Gewicht der PNPs.

[0027] Geeignete mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere, die in der vorliegenden Erfindung verwendbar sind, umfassen di-, tri-, tetra- oder höhere multi-funktionale ethylenisch ungesättigte Monomere, wie beispielsweise Trivinylbenzol, Divinyltoluol, Divinylpyridin, Divinylnaphthalin und Divinylxylol; und wie Ethylenglycoldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Diethylenglycoldivinylether, Trivinylcyclohexan, Allylmethacrylat („ALMA"), Ethylenglycoldimethacrylat („EGDMA"), Diethylenglycoldimethacrylat („DEGDMA"), Propylenglycoldimethacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat („TMPTMA"), Divinylbenzol („DVB"), 2,2-Dimethylpropan-1,3-diacrylat, 1,3-Butylenglycoldiacrylat, 1,3-Butylenglycoldimethacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, Diethylenglycoldiacrylat, Diethylenglycoldimethacrylat, 1,6-Hexandioldi-acry-lat, 1,6-Hexandioldimethacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Tetraethylenglycoldiacrylat, Polyethylenglycol-200-diacrylat, Tetraethylenglycoldimethacrylat, Polyethylenglycoldimethacrylat, ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat, ethoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat, Polyethylenglycol-600-dimethacrylat, Poly(butandiol)diacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Trimethylolpropantriethoxytriacrylat, Glycerylpropoxytriacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Dipentaerythritolmonohydroxypentaacrylat, Divinylsilan, Trivinylsilan, Dimethyldivinylsilan, Divinylmethylsilan, Methyltrivinylsilan, Diphenyldivinylsilan, Divinylphenylsilan, Trivinylphenylsilan, Divinylmethylphenylsilan, Tetravinylsilan, Dimethylvinyldisiloxan, Poly(methylvinylsiloxan), Poly(vinylhydrosiloxan), Poly(phenylvinylsiloxan) und Gemische davon.

[0028] Geeignete ethylenisch ungesättigte Monomere, die als copolymerisierte Einheiten in das PNP eingeführt werden können, umfassen, sind aber nicht beschränkt auf: (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylamide, Alkyl(meth)acrylate, Alkenyl(meth)acrylate, aromatische (Meth)acrylate, vinylaromatische Monomere, Phosphor-enthaltende Verbindungen, wie Phosphoethyl(meth)acrylat („PEM"), Vinylacetate, Stickstoff-enthaltende Verbindungen und deren Thio-Analoga, Maleat, Mono- und Dialkylester, Maleinsäure, Fumarate, Maleamate und deren Copolymere mit Vinylaromaten, Vinylether, Vinylsulfide und substituierte Ethylenmonomere.

[0029] Typischerweise sind die in der vorliegenden Erfindung verwendbaren Alkyl(meth)acrylate(C_1-C_{24})-Alkyl(meth)acrylate. Geeignete Alkyl(meth)acrylate umfassen „Niederschnitt"-Alkyl(meth)acrylate, „Mittelschnitt"-Alkyl(meth)acrylate und „Hochschnitt"-Alkyl(meth)acrylate, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0030] „Niederschnitt"-Alkyl(meth)acrylate sind typischerweise die, in denen die Alkylgruppe 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthält. Geeignete Niederschnitt-Alkyl(meth)acrylate umfassen: Methylmethacrylat („MMA"), Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat („BMA"), Butylacrylat („BA"), Isobutylmethacrylat („IBMA"), Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Cyclohexylacrylat und Gemische davon, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0031] „Mittelschnitt"-Alkyl(meth)acrylate sind typischerweise die, in denen die Alkylgruppe 7 bis 15 Kohlenstoffatome enthält. Geeignete Mittelschnitt-Alkyl(meth)acrylate umfassen: 2-Ethylhexylacrylat („EHA"), 2-Ethylhexylmethacrylat, Octylmethacrylat, Decylmethacrylat, Isodecylmethacrylat („IDMA", basierend auf einem verzweigten (C_{10})-Alkylisomerengemisch), Undecylmethacrylat, Dodecylmethacrylat (auch bekannt als Laurylmethacrylat), Tridecylmethacrylat, Tetradecylmethacrylat (auch bekannt als Myristylmethacrylat), Pentadecylmethacrylat und Gemische davon, sind aber nicht darauf beschränkt. Geeignete Gemische umfassen Dodecyl-pentadecylmethacrylat („DPMA"), ein Gemisch aus linearen und verzweigten Isomeren von Dodecyl-, Tridecyl-, Tetradecyl- und Pentadecylmethacrylaten und Lauryl-myristylmethacrylat („LMA").

[0032] „Hochschnitt"-Alkyl(meth)acrylate sind typischerweise die, in denen die Alkylgruppe 16 bis 24 Kohlenstoffatome enthält. Geeignete Hochschnitt-Alkyl(meth)acrylate umfassen: Hexadecylmethacrylat, Heptadecylmethacrylat, Octadecylmethacrylat, Nonadecylmethacrylat, Cosylmethacrylat, Eicosylmethacrylat und Gemische davon, sind aber nicht darauf beschränkt. Geeignete Gemische aus Hochschnitt-Alkyl(meth)acrylaten umfassen: Cetyl-eicosylmethacrylat („CEMA"), das ein Gemisch aus Hexadecyl-, Octadecyl-, Cosyl- und Eicosylmethacrylat ist; und Cetyl-stearylmethacrylat („SMA"), das ein Gemisch aus Hexadecyl- und Octadecylmethacrylat ist, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0033] Die oben beschriebenen Mittelschnitt- und Hochschnitt-Alkyl(meth)acrylatmonomere werden im allgemeinen durch Standard-Veresterungsverfahren unter Verwendung technischer Sorten langkettiger aliphatischer Alkohole hergestellt, und diese kommerziell erhältlichen Alkohole sind Gemische aus Alkoholen mit variierenden Kettenlängen, die zwischen 10 und 15 oder 16 und 20 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe enthalten. Beispiele für diese Alkohole sind die verschiedenen Ziegler-katalysierten ALFOL-Alkohole der Vista Chemical (jetzt Sasol) Company, d. h., ALFOL 1618 und ALFOL 1620, die verschiedenen Ziegler-katalysierten NEODOL-Alkohole der Shell Chemical Company, d. h., NEODOL 25L und natürlich abgeleitete Alkohole, wie Proctor & Gamble TA-1618 und CO-1270. Demzufolge soll Alkyl(meth)acrylat für die Zwecke dieser Erfindung nicht nur das einzelne genannte Alkyl(meth)acrylatprodukt, sondern auch Gemische aus den Alkyl(meth)acrylaten mit einer überwiegenden Menge des bestimmten genannten Alkyl(meth)acrylats umfassen.

[0034] Die in der vorliegenden Erfindung verwendbaren Alkyl(meth)acrylatmonomere können ein einzelnes Monomer oder ein Gemisch mit unterschiedlich vielen Kohlenstoffatomen im Alkylteil sein. Ebenso können die in der vorliegenden Erfindung verwendbaren (Meth)acrylamid- und Alkyl(meth)acrylatmonomere gegebenenfalls substituiert sein. Geeignete gegebenenfalls substituierte (Meth)acrylamid- und Alkyl(meth)acrylatmonomere umfassen: Hydroxy(C_2-C_6)-alkyl(meth)acrylate, Dialkylamino(C_2-C_6)-alkyl(meth)acrylate, Dialkylamino(C_2-C_6)-alkyl(meth)acrylamide, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0035] Nützliche substituierte Alkyl(meth)acrylatmonomere sind die, mit einer oder mehreren Hydroxylgruppen im Alkylrest, z. B. die, in denen die Hydroxylgruppe an der β-Stellung (2-Stellung) im Alkylrest zu finden ist. Hydroxyalkyl(meth)acrylatmonomere, in denen die substituierte Alkylgruppe ein (C_2-C_6)-Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, ist, sind bevorzugt. Geeignete Hydroxyalkyl(meth)acrylatmonomere umfassen: 2-Hydroxyethylmethacrylat („HEMA"), 2-Hydroxyethylacrylat („HEA"), 2-Hydroxypropylmethacrylat, 1-Methyl-2-hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 1-Methyl-2-hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxybutylmethacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat und Gemische davon, sind aber nicht darauf beschränkt. Die bevorzugten Hydroxyalkyl(meth)acrylatmonomere sind HEMA, 1-Methyl-2-hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat und Gemische davon. Ein Gemisch aus den letzten beiden Monomeren wird üblicherweise als „Hydroxypropylmethacrylat" oder „HPMA" bezeichnet.

[0036] Andere in der vorliegenden Erfindung nützliche substituierte (Meth)acrylat- und (Meth)acrylamidmonomere sind die mit einer Dialkylaminogruppe oder Dialkylaminoalkylgruppe im Alkylrest. Beispiele von solchen substituierten (Meth)acrylaten und (Meth)acrylamiden umfassen: Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid, N,N-Dimethyl-aminopropylmethacrylamid, N,N-Dimethylaminobutylmethacrylamid, N,N-Di-ethylaminoethylmethacrylamid, N,N-Diethylaminopropylmethacrylamid, N,N-Diethylaminobutylmethacrylamid, N-(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl)acrylamid, N-(1,3-Diphenyl-1-ethyl-3-oxobutyl)acrylamid, N-(1-Methyl-1-phenyl-3-oxobutyl)methacrylamid und 2-Hydroxyethylacrylamid, N-Methacrylamid von Aminoethylethylenharnstoff, N-Methacryloxyethylmorpholin, N-Maleimid von Dime-

thylaminopropylamin und Gemische davon, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0037] Andere in der vorliegenden Erfindung nützliche substituierte (Meth)acrylatmonomere sind Silicium-enthaltende Monomere, wie γ-Propyltri(C_1-C_6)alkoxysilyl(meth)acrylat, γ-Propyltri(C_1-C_6)-alkylsilyl(meth)acrylat, γ-Propyldi(C_1-C_6)-alkoxy(C_1-C_6)alkylsilyl(meth)acrylat, γ-Propyldi(C_1-C_6)alkyl(C_1-C_6)alkoxysilyl(meth)acrylat, Vinyltri(C_1-C_6)alkoxysilyl(meth)acrylat, Vinyldi(C_1-C_6)alkoxy(C_1-C_6)alkylsilyl(meth)acrylat, Vinyl(C_1-C_6)alkoxydi(C_1-C_6)alkylsilyl(meth)acrylat, Vinyltri(C_1-C_6)alkylsilyl(meth)acrylat und Gemische davon.

[0038] Die vinylaromatischen Monomere, die in der vorliegenden Erfindung als ungesättigte Monomere verwendet werden können, umfassen: Styrol („STY"), α-Methylstyrol, Vinyltoluol, p-Methylstyrol, Ethylvinylbenzol, Vinylnaphthalin, Vinylxylole und Gemische davon, sind aber nicht darauf beschränkt. Die vinylaromatischen Monomere umfassen auch ihre entsprechenden substituierten Gegenstücke, wie halogenierte Derivate, d. h., die, enthaltend eine oder mehrere Halogengruppen, wie Fluor, Chlor oder Brom; und Nitro-, Cyano-, (C_1-C_{10})-Alkoxy-, Halogen(C_1-C_{10})-alkyl-, Carb(C_1-C_{10})-alkoxy-, Carboxy-, Amino-, (C_1-C_{10})-Alkylaminoderivate und dergleichen.

[0039] Die Stickstoffenthaltenden Verbindungen und ihre Thio-Analoga, die als ungesättigte Monomere in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen: Vinylpyridine, wie 2-Vinylpyridin oder 4-Vinylpyridin; Niederalkyl(C_1-C_8)-substituierte N-Vinylpyridine, wie 2-Methyl-5-vinylpyridin, 2-Ethyl-5-vinylpyridin, 3-Methyl-5-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin und 2-Methyl-3-ethyl-5-vinylpyridin; Methyl-substituierte Chinoline und Isochinoline; N-Vinylcaprolactam; N-Vinylbutyrolactam; N-Vinylpyrrolidon; Vinylimidazol; N-Vinylcarbazol; N-Vinylsuccinimid; (Meth)acrylnitril; o-, m- oder p-Aminostyrol; Maleimid; N-Vinyl-oxazolidon; N,N-Dimethylaminoethylvinylether; Ethyl-2-cyanoacrylat; Vinylacetonitril; N-Vinylphthalimid; N-Vinylpyrrolidone, wie N-Vinylthiopyrrolidon, 3-Methyl-1-vinylpyrrolidon, 4-Methyl-1-vinylpyrrolidon, 5-Methyl-1-vinylpyrrolidon, 3-Ethyl-1-vinylpyrrolidon, 3-Butyl-1-vinylpyrrolidon, 3,3-Dimethyl-1-vinylpyrrolidon, 4,5-Dimethyl-1-vinylpyrrolidon, 5,5-Dimethyl-1-vinylpyrrolidon, 3,3,5-Trimethyl-1-vinylpyrrolidon, 4-Ethyl-1-vinylpyrrolidon, 5-Methyl-5-ethyl-1-vinylpyrrolidon und 3,4,5-Trimethyl-1-vinylpyrrolidon; Vinylpyrrole; Vinylaniline und Vinylpiperidine, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0040] Die substituierten Ethylenmonomere, die in der vorliegenden Erfindung als ungesättigte Monomere verwendet werden können, umfassen: Allylmonomere, Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylchlorid, Vinylbenzylchlorid („VBC"), Vinylfluorid, Vinylbromid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid und Vinylidenbromid, sind aber nicht darauf beschränkt.

[0041] Verschiedene substituierte Vinylmonomere und funktionalisierte Vinylmonomere, die zur Einführung in PNPs zur Bindung verschiedener Moleküle verwendet werden können, werden auch in der US-Patentanmeldung, Veröffentlichung US20020025994 A1 geliefert.

[0042] Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten PNPs können durch Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, nicht-wäßrige Dispersionspolymerisation oder Lösungspolymerisation hergestellt werden. Unter „Lösungspolymerisation" ist hierin Radikaladditionspolymerisation in einem wäßrigen oder nicht-wäßrigen Medium, das ein Lösungsmittel für das Polymer ist, zu verstehen. Unter „Lösungsmittel für das Polymer" ist hierin zu verstehen, daß das nicht vernetzte Polymer in dem Polymerisationsmedium löslich sein wird, wie basierend auf der Löslichkeit eines Polymers, das unter den gleichen Bedingungen ohne das Vernetzungsmonomer für Polymere, die weniger als etwa 20 Gew.-% mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer enthalten, oder durch Auswahl eines Polymerisationsmediums, basierend auf den hierin offenbarten Löslichkeitsdaten, hergestellt wurde, zu erwarten ist.

[0043] Die PNPs können in einem nicht-wäßrigen Lösungsmittel hergestellt werden. Beispiele für solche Lösungsmittel umfassen: Kohlenwasserstoffe, wie Alkane, fluorierte Kohlenwasserstoffe und aromatische Kohlenwasserstoffe, Ether, Ketone, Ester, Alkohole und Gemische davon, sind aber nicht darauf beschränkt. Besonders geeignete Lösungsmittel umfassen Dodecan, Mesitylen, Xylole, Diphenylether, gamma-Butyrolacton, Ethylacetat, Ethyllactat, Propylenglycolmonomethyletheracetat, Caprolacton, 2-Heptanon, Methylisobutylketon, Diisobutylketon, Propylenglycolmonomethylether, Decanol und t-Butanol.

[0044] Die PNPs können hergestellt werden, indem zunächst ein Lösungsmittelrest oder alternativ ein Gemisch aus einem Lösungsmittel und etwas von dem/den Monomer(en) in ein Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflußkondensator, geladen werden. Die Monomercharge besteht nach Bedarf typischerweise aus einem oder mehreren Monomeren, einem Initiator und einem Kettenüberträger. Die Charge aus Lösungsmittel oder Lösungsmittel/Monomerrest wird unter Rühren unter einer

Stickstoffabdeckung auf eine Temperatur von etwa 55 °C bis etwa 125 °C erwärmt. Nachdem die Restcharge eine Temperatur erreicht hat, die zur Initiierung der Polymerisation ausreicht, wird die Monomercharge oder der Rest der Monomercharge über einen Zeitraum von 15 Minuten bis 4 Stunden in das Reaktionsgefäß gegeben, während die Reaktion bei der gewünschten Reaktionstemperatur gehalten wird. Nach Beendigung der Monomergemischzugabe kann der Reaktion ein weiterer Initiator in Lösungsmittel zugegeben werden und/oder es können Haltezeiten eingesetzt werden.

[0045] Die PNPs können durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Die Emulsionspolymere, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, werden im allgemeinen hergestellt, indem zunächst Wasser und etwas von der Monomeremulsion in ein Reaktionsgefäß, ausgestattet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflußkondensator, geladen werden. Typischerweise besteht die Monomeremulsion nach Bedarf aus einem Monomer, einem oberflächenaktiven Mittel, einem Initiator und einem Kettenüberträger. Die Ausgangscharge an Monomeremulsion wird in ein geeignetes Reaktionsgefäß gegeben, das unter Rühren unter einer Stickstoffabdeckung auf eine Temperatur von etwa 55 °C bis etwa 125 °C erwärmt wird. Nachdem die Keimcharge eine Temperatur erreicht hat, mit der die Polymerisation initiiert werden kann, wird die Monomeremulsion oder der Rest der Monomeremulsion über eine Zeitdauer von 15 Minuten bis 4 Stunden in das Reaktionsgefäß gegeben, während die Reaktion bei der gewünschten Reaktionstemperatur gehalten wird. Nach Beendigung der Monomeremulsionszugabe kann der Reaktion ein weiterer Initiator zugegeben werden und/oder es können Haltezeiten eingesetzt werden.

[0046] Alternativ kann die Emulsionspolymerisation in einem diskontinuierlichen Verfahren durchgeführt werden. In einem solchen diskontinuierlichen Verfahren werden die Emulsionspolymere hergestellt, indem nach Bedarf Wasser, ein Monomer, ein oberflächenaktives Mittel, ein Initiator und ein Kettenüberträger unter Rühren unter einer Stickstoffabdeckung zur Bildung einer Monomeremulsion in ein Reaktionsgefäß geladen werden. Die Monomeremulsion wird zur Durchführung der Polymerisation auf eine Temperatur von etwa 55 °C bis etwa 125 °C erhitzt. Nach Beendigung der Monomeremulsionszugabe kann der Reaktion ein weiterer Initiator zugegeben werden und/oder es können Haltezeiten eingesetzt werden.

[0047] Geeignete PNPs umfassen beispielsweise: HEMA/DEGDMA, MMA/DEGDMA, MMA/MAPS/DEGDMA, MMA/MAPS/PETTA, MMA/MAPS/PPG4000DMA, MMA/MAPS/DPEPA, MAPS/DEGDMA, BA/DEGDMA, MMA/MAPS/TMPTMA, MMA/MAPS/DVB, STY/MAPS/DVB, BA/MAPS/DVB, BA/TMSMA/DVB, BA/MOPTSOMS/DVB, BA/MOPMDMOS/DVB, BA/MAPS/TAT, ALMA/BA/DVB, IBOMA/MAPS/DVB, IBOA/MAPS/DVB, BA/DVB, BA/PGDMA, BA/ALMA, BA/TMPTMA, BA/DPEPA, EHA/DVB, EHA/ALMA, EHA/TMPTMA, EHA/DPEPA, STY/DVB, STY/ALMA, EHA/STY/ALMA, MMA/BA/ALMA, STY/MMA/DVB, MMA/Butadien/STY, MMA/EA/ALMA, BA/ALMA/MATS, STY/MATS/DVB, MMA/BA/MATS, STY/MMA/MATS/DVB, MMA/BA/MATS/ALMA, BzA/TMPTMA, BzA/DVB, IDMA/BzMA und MMA/ALMA/MATS.

[0048] Geeignete PNPs enthaltende Einheiten, polymerisiert aus Säuremonomeren, umfassen: MMA/AA/TMPTA, MMA/MAA/TMPTA, MMA/AA/ALMA, BA/MMA/AA/TMPTA, BA/AA/TMPTA, MMA/2-EHA/AA/TMPTA, STY/MMA/AA/TMPTA, BA/STY/AA/TMPTA, STY/MMA/AA/AAEM/TMPTA, AA/TMPTA, AA/ALMA, MAA/TMPTA, MMA/PEM/TMPTA und MMA/AA/PEM/TMPTA.

[0049] Geeignete PNPs enthaltende Einheiten, polymerisiert aus Aminmonomeren, z. B. Dimethylaminopropylmethacrylat („DMAPMA") und Dimethylaminoethylmethacrylat („DMAEMA"), umfassen: MMA/DMAPMA/TMPTA, MMA/DMAEMA/TMPTA, MMA/DMAPMA/ALMA, BA/MMA/DMAEMA/TMPTA, BA/DMAPMA/TMPTA, MMA/2-EHA/DMAEMA/TMPTA, STY/MMA/DMAPMA/TMPTA, BA/STY/DMAEMA/TMPTA, STY/MMA/DMAPMA/AAEM/TMPTA, DMAEMA/TMPTA, DMAPMA/ALMA, DMAEMA/TMPTA, MMA/DMAPMA/TMPTA und MMA/DMAEMA/PEM/TMPTA.

[0050] Teilchengröße und -verteilung werden durch die Wahl des Lösungsmittels, die Wahl des Initiators, den Gesamtfeststoffgehalt, die Menge und Art des multi-funktionalen Monomers, der Art und Menge des Kettenüberträgers, der Initiatorkonzentration und den Reaktionsbedingungen kontrolliert. Die Teilchengrößen können unter Verwendung von Standardtechniken der dynamischen Lichtstreuung bestimmt werden. Korrelationsfunktionen können unter Verwendung von LaPlace-Umwandlungsverfahren, wie CONTIN, in hydrodynamische Größen umgewandelt werden.

[0051] Initiatoren, die zur Radikalpolymerisation der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen beispielsweise ein(en) oder mehrere von: Peroxyester, Dialkyl-peroxiden, Alkylhydroperoxiden, Persulfaten, Azoinitiatoren, Redoxinitiatoren und dergleichen. Nützliche Radikalinitiatoren umfassen: Benzoylperoxid, t-Butylperoctoat, t-Amylperoxypivalat, Cumenhydroperoxid und Azo-Verbindungen, wie Azoisobutylnitril

und 2,2'-Azobis(2-methylbutannitril), sind aber nicht darauf beschränkt. Bevorzugt ist der Radikalinitiator t-Amylperoxypivalat. Die Menge an Radikalinitiator beträgt typischerweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomergesamtgewicht.

[0052] Gegebenenfalls können Kettenüberträger zur Herstellung der in der vorliegenden Erfindung nützlichen Polymere verwendet werden. Geeignete Kettenüberträger umfassen beispielsweise: Alkylmercaptane wie Dodecylmercaptan und aromatische Kohlenwasserstoffe mit aktivierten Wasserstoffen wie Toluol.

[0053] Die PNPs haben typischerweise ein scheinbares gewichtsmittleres Molekulargewicht, gemessen durch GPC, im Bereich von 500 bis 1.000.000, bevorzugt im Bereich von 1.000 bis 900.000, stärker bevorzugt im Bereich von 2.000 bis 800.000, noch stärker bevorzugt im Bereich von 3.000 bis 700.000, noch stärker bevorzugt von 4.000 bis 600.000, noch stärker bevorzugt von 5.000 bis 500.000, noch stärker bevorzugt von 10.000 bis 500.000 und am stärksten bevorzugt im Bereich von 15.000 bis 100.000. Wie hierin verwendet, spiegelt das „scheinbare gewichtsmittlere Molekulargewicht" die Größe der PNP-Teilchen wider. Die GPC-Elutionszeiten der PNPs zeigen dabei eine scheinbare Messung des gewichtsmittleren Molekulargewichts und nicht notwendigerweise eine absolute Messung des gewichtsmittleren Molekulargewichts an. Wie hierin verwendet, bezieht sich der Ausdruck „Molekulargewicht" bei der Beschreibung der PNPs auf das scheinbare Molekulargewicht, das man unter Verwendung von Standard-Gelpermeationschromatographieverfahren, z. B. unter Verwendung von THF-Lösungsmittel bei 40 °C, 3 Plgel-Säulen (Polymer Labs), 100 Angström, 10^3, 10^4 Ångström, 30 cm lang, 7,8 mm ID, 1 mil/min, 100 Mikroliter Injektionsvolumen, kalibriert auf enge Polystyrolstandards unter Verwendung der Polymer Labs CALIBRE™-Software, erhält.

[0054] Sofern nicht etwas anderes angegeben ist, haben die PNPs in den verschiedenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung einen mittleren Durchmesser im Bereich von 1 bis 15 nm, bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 nm und am stärksten bevorzugt im Bereich von 2 bis 8 nm.

[0055] Die PNPs können auch nachfunktionalisiert werden. Die PNPs können durch zahlreiche Techniken, die in der Technik zur Nachfunktionalisierung polymerer Materialien bekannt sind, nachfunktionalisiert werden. Eine Funktionalisierung der PNPs nach der Polymerisation kann zum Beispiel zur Bindung von Farbstoffen oder Chromophoren zur Herstellung von Färbemitteln, zur Bindung an Pigmente zur Herstellung von Dispersionsmitteln und Färbemitteln, und zur Kompatibilisierung der PNPs mit Dispersions- und Tintenzusammensetzungen vorteilhaft sein.

[0056] Die PNPs sind wünschenswerterweise getrennt, nicht agglomeriert und mit den Dispersionen oder Tinten in flüssigem Zustand oder in getrocknetem Zustand dispergierbar, mischbar oder anderweitig damit kompatibel. Die Kompatibilität der PNPs mit dem Rest der Tinte oder einer anderen Zusammensetzung kann durch eine vergleichbare Anpassung ihrer Löslichkeitsparameter, wie der Van Krevelen-Parameter von delta d, delta p, delta h und delta v bestimmt werden. Siehe beispielsweise Van Krevelen et al., Properties of Polymers. Their Estimation and Correlation with Chemical Structure, Elsevier Scientific Publishing Co., 1976; Olabisi et al., Polymer-Polymer Miscibility, Academic Press, NY, 1979; Coleman et al., Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Elends, Technomic, 1991; und A. F. M. Barton, CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, 2. Aufl., CRC Press, 1991. Delta d ist ein Maß für die dispersive Interaktion des Materials, delta p ist ein Maß für die polare Interaktion des Materials, delta h ist ein Maß für die Wasserstoffbindungsinteraktion des Materials und delta v ist ein Maß für sowohl die dispersive als auch die polare Interaktion des Materials. Hierin werden SI-Einheiten, $J^{1/2}/cm^{3/2}$, verwendet. Solche Löslichkeitsparameter können entweder berechnet werden, wie durch das Gruppenbeitragsverfahren, oder durch Messen des Trübungspunktes des Materials in einem gemischten Lösungsmittelsystem, bestehend aus einem löslichen Lösungsmittel und einem nicht löslichen Lösungsmittel, bestimmt werden. Der Löslichkeitsparameter am Trübungspunkt ist als Gewichtsprozent der Lösungsmittel definiert. Typischerweise werden mehrere Trübungspunkte für das Material gemessen und ein zentraler Bereich, definiert durch solche Trübungspunkte, wird als der Bereich der Löslichkeitsparameter des Materials definiert.

[0057] Sind sich die Löslichkeitsparameter der PNPs und des Dispersionsmediums oder des Tintenzusammensetzungsmediums im wesentlichen ähnlich, wird die Kompatibilität zwischen dem PNP in/mit dem Medium größer sein und es weniger wahrscheinlich zur Phasentrennung und/oder Aggregation der PNPs kommen. Bevorzugt stimmen die Löslichkeitsparameter, insbesondere delta h und delta v, des PNP und des Tinten- oder eines anderen Zusammensetzungsmediums im wesentlichen überein. „Im wesentlichen übereinstimmende" und „im wesentlichen ähnliche" Löslichkeitsparameter werden typischerweise geliefert, wenn die Differenzen des quadratischen Mittelwertes der delta-d-, delta-p- und delta-h-Löslichkeitsparameter zwischen den PNPs und dem Rest des Tinten- oder eines anderen Zusammensetzungsmediums kleiner als 5, bevorzugt kleiner

als 4 und bevorzugt kleiner als 3 Löslichkeitseinheiten sind. Ein Fachmann wird erkennen, daß die Eigenschaften des PNP auch die Kompatibilität des PNP in trockenem Zustand beeinflussen.

[0058] Die PNPs können in dem Polymerisationslösungsmittel dispergiert werden oder sie können beispielsweise durch Vakuumeindampfung, durch Ausfällung in ein Nicht-Lösungsmittel und durch Sprühtrocknung isoliert werden. Die isolierten PNPs können anschließend in einem Medium, das in eine Dispersion oder Tintenzusammensetzung eingeführt werden kann, erneut dispergiert werden.

[0059] Die Färbemittel dieser Erfindung können in Gegenwart der PNPs oder durch die folgende Behandlung oder Interaktion der PNPs mit chromophoren Komponenten hergestellt werden.

[0060] Die Färbemittel dieser Erfindung können durch die Vereinigung von Lösungen aus chromophoren Komponenten, wie Farbstoffen, und PNPs gebildet werden. In dieser Erfindung können die chromophoren Komponenten und die PNPs durch kovalente Kräfte (z. B. zur Bildung von PNP-Farbstoffmakromolekülen), ionische Kräfte (z. B. zur Bildung eines PNP-Farbstoffsalzes), dispersive Kräfte (z. B. zur Bildung von PNP-Farbstoffagglomeraten) oder Kombinationen dieser Kräfte gebunden werden. Diese Lösungen können entweder wäßrig, nicht-wäßrig oder ein Gemisch aus wäßrig und nicht-wäßrig sein. Demgemäß können Färbemittel durch Umsetzen, Ausfällen, Adsorbieren, Agglomerieren oder anderweitiges Vereinigen von PNPs mit Farbstoffen bereitgestellt werden. Die PNPs werden bevorzugt für das kovalente oder ionische Binden an die chromophoren Komponenten funktionalisiert. Verschiedene Verfahren zur Bindung von Farbstoffen an funktionalisierte Vinylpolymere werden in der US-Patentanmeldung, Veröffentlichung US20020025994 A1, bereitgestellt.

[0061] PNP-Zusammensetzungen, die zur Herstellung von Färbemitteln, gegebenenfalls mit der bevorzugten Nachfunktionalisierung, geeignet sind, umfassen beispielsweise DVB/VBC; DVB; DVB/S; DVB/4-Vinylanilin (VAN); DVB/VBC + NH_3 → DVB/VBNH2; DVB + SO2Cl2 → DVB/SO2Cl; DVB/VAN → DVB/N=N+ + X- und DVB/MAAh. Die Färbemittel, die nachfunktionalisierte PNPs enthalten können, sind in verschiedenen Färbemitteldispersionen, z. B. Farben, Kunststoffen, Tinten und Beschichtungen, besser dispergierbar.

[0062] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können PNPs als Dispersionsmittel für Pigmente verwendet werden. Pigmente können in einem wäßrigen oder nicht-wäßrigen Medium in Gegenwart von PNPs und gegebenenfalls mit anderen Inhaltsstoffen wie beschrieben dispergiert oder „vermahlen" werden. Es wird in Betracht gezogen, daß die Heterokoagulation des PNP auf der zu stabilisierenden Pigmentoberfläche zu einer starken Bindung des PNP an die dispergierte Pigmentoberfläche führt. Das PNP-Dispersionsmittel kann auf der Pigmentoberfläche und unbeeinflußt von der Gegenwart mit Wasser mischbarer organischer Hilfslösungsmittel irreversibel sorbiert werden. Die PNPs können die Dispersion sowohl unter Verwendung von Ladungs- als auch sterischen Mechanismen stabilisieren. Dementsprechend können die PNPs als Dispersionsmittel sowohl für wäßrige als auch nicht-wäßrige Pigmentdispersionen verwendet werden. Die PNPs können durch Van-der-Waals-Kräfte, chemische Bindungen oder elektrostatische Kräfte oder Kombinationen dieser Kräfte stark an die Pigmentoberfläche gebunden werden.

[0063] In mehreren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden Färbemittel und Färbemitteldispersionen bereitgesellt, die PNPs umfassen. In diesen Ausführungsformen sind die Färbemittel typischerweise Pigmente, und die Färbemitteldispersionen sind typischerweise Pigmentdispersionen. In diesen Ausführungsformen können sowohl Wasser-basierende als auch Lösungsmittel-basierende Färbemitteldispersionen hergestellt werden. In wäßrigen Färbemitteldispersionen enthalten die PNPs bevorzugt eine ausreichende Menge an Funktionalität, damit ihre Oberflächenladungsdichte nicht null ist. In nicht-wäßrigen (d. h. Lösungsmittel-basierenden) Färbemitteldispersionen können die PNPs eine Oberflächenladung haben, die nicht oder gleich null ist. In nicht-wäßrigen Dispersionen allgemein und in nicht-wäßrigen Färbemitteldispersionen im besonderen enthalten die PNPs bevorzugt mindestens eine Funktionalität, die an die Oberfläche des Färbemittels, z. B. eines Pigments, binden kann (z. B. adsorbieren durch physikalische oder chemische Interaktionen). Beispiele solcher Funktionalitäten umfassen Säuren, Aromaten und Amine, sind aber nicht darauf beschränkt. PNPs mit anderen Oberflächenladungsdichten als null können durch kationische und anionische polymerisierte Einheiten, z. B. Brönsted-Säuren und -Basen, von denen Beispiele Säuren, Amine und dergleichen umfassen, bereitgestellt werden.

[0064] In dieser Ausführungsform werden die Färbemitteldispersionen ein flüssiges Medium, wie mindestens ein organisches Lösungsmittel, Wasser oder Gemische aus einem organischen Lösungsmittel und Wasser, umfassen. Die PVC der Färbemitteldispersionen der vorliegenden Erfindung kann sehr niedrig (z. B. 1 Prozent) oder sehr hoch (z. B. 99 Prozent) sein. Die PVC-Werte betragen typischerweise bis zu 95 Prozent, stärker bevorzugt bis zu 90 Prozent, noch stärker bis zu 85 Prozent, noch stärker bis zu 60 Prozent und am stärksten

bevorzugt bis zu 50 Prozent. Bevorzugt ist das flüssige Medium mit den PNPs kompatibel.

[0065] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden PNPs als Dispersionsmittel zur Herstellung von Pigmenten und Pigmentdispersionen zur Verwendung in Wasser-basierenden Materialien (z. B. Beschichtungen und Tinten, die wäßrige Latexpolymerteilchen enthalten) verwendet. In dieser Ausführungsform beträgt die Menge der PNP-Säurefunktionalitäten typischerweise mindestens eine Säurefunktionalität pro fünf (5) Quadratnanometer PNP-Oberfläche. Bevorzugt beträgt die Menge der Säurefunktionalitäten bevorzugt mindestens eins (1) pro einem (1) Quadratnanometer Oberfläche, und stärker bevorzugt mindestens zwei (2) pro einem (1) Quadratnanometer Oberfläche. Die Menge an Säurefunktionalitäten kann durch Dividieren der Gesamtanzahl an Säurefunktionalitäten in einem PNP durch die Kugeloberfläche mit einem Durchmesser wie dem mittleren Durchmesser des PNP bestimmt werden. Mit dieser Menge an Säurefunktionalität kann Kompatibilität der PNPs mit wäßrigen Latexpolymerteilchen erreicht werden. Mit dieser besseren Kompatibilität kann die Stabilität der Wasser-basierenden Materialien verbessert werden.

[0066] Die Bereitstellung von Säurefunktionalitäten kann durch die Herstellung der PNPs mit ethylenisch ungesättigten Säure-enthaltenden Monomeren erreicht werden. Typischerweise enthalten PNPs, die als Pigmentdispersionsmittels in wäßrigen Dispersionen verwendet werden können, Einheiten aus 1 bis 99 Gewichtsprozent, bevorzugt 5 bis 95 Gewichtsprozent, stärker bevorzugt 15 bis 60 Gewichtsprozent und noch stärker bevorzugt 20 bis 40 Gewichtsprozent eines Säuremonomers oder eines Säure-bildenden Mittels. Saure-bildende Mittel sind typischerweise funktionelle Gruppen, die durch einen Behandlungsschritt, wie durch Hydrolyse, zu einer Säure gemacht werden können. In der folgenden Tabelle werden mehrere Beziehungen zwischen der Säureoberflächenkonzentration, Säuremenge und Teilchengröße für PNPs, die polymerisierte Einheiten von AA (die Säurefunktionalität ist COOH) bereitgestellt:

Tabelle der Säureoberflächenkonzentration gegenüber der Teilchengröße und dem Säuregehalt

mittlerer PNP-Durchmesser, nm	Polymeroberfäche (a)	Gew.-% AA an Gesamtmonomerzusammensetzung	Fläche pro COOH (Quadrat-Ångstrom)	COOH pro 1 nm^2
50	$3{,}6 \times 10^4$	2,0	72	1,4
20	$9{,}0 \times 10^4$	5,0	72	1,4
10	$1{,}8 \times 10^5$	10,0	72	1,4
5	$3{,}6 \times 10^5$	20,0	72	1,4
2	$9{,}0 \times 10^5$	50	72	1,4

(a) basierend auf 1 l wäßriger PNP-Dispersion, 30 % Feststoffe

[0067] Während in diesen Ausführungsformen irgendein Säure-enthaltendes Monomer verwendet werden kann, ist das Säureenthaltende Monomer typischerweise durch Radikalpolymerisation copolymerisierbar. Unter typischen Säure-enthaltenden Monomeren befinden sich die ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, von denen Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt verwendet werden, und makromonomere Säuren. Typischerweise enthalten die PNPs, die als Pigmentdispersionsmittel verwendet werden können, Einheiten aus 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, stärker bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% und noch stärker bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% von mindestens einem mehrfach ethylenisch ungesättigten Monomer. Bevorzugt werden die Säurefunktionalitäten der PNPs mit einer geeigneten neutralisierenden Base, wie Hydroxiden (z. B. Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid), Aminen und bevorzugt Ammoniak neutralisiert. Zur Verwendung in Wasser-basierenden Anwendungen werden die PNPs bevorzugt in einem mit Wasser kompatiblen Lösungsmittel (z. B. in einem Alkohol, wie IPA) hergestellt, mit einer Base neutralisiert und vor der Durchführung der Pigmentdispersion in Wasser verdünnt. Bevorzugt wird das mit Wasser kompatible Lösungsmittel zumindest teilweise entfernt, stärker bevorzugt wird ein Großteil des mit Wasser kompatiblen Lösungsmittels entfernt und am stärksten bevorzugt wird das mit Wasser kompatible Lösungsmittel im wesentlichen vollständig aus den PNPs entfernt.

[0068] PNP-Dispersionsmittel, die Säuremonomere und mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten, können gegebenenfalls bis zu 98 Gew.-% an Einheiten aus anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren enthalten, die weder Säure-enthaltende noch mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere sind. Dem ähnlich können die PNPs, die als Dispersionsmittel verwendet werden können, auch optionale funktionale Monomere, einschließlich, aber nicht beschränkt auf Funktionalitäten wie Hydroxyl, Acetoacetat, Acrylamide, Acrylamid/Formaldehyd-Addukte, Ureido, Amin, Siloxan, Silan und dergleichen enthalten.

[0069] Wasserbasierende Pigmentdispersionen können in Beschichtungs- und Tintenformulierungen verwendet werden, die wäßrige Polymerlatexbindemittel enthalten. Bevorzugt werden die wäßrigen Dispersionen, die Säure-enthaltende PNPs enthalten, mit einem pH von mindestens 6 hergestellt. Wäßrige Pigmentdispersionen, die unter Verwendung von PNPs, die Säuremonomere wie MAA oder AA enthalten, hergestellt wurden, haben typischerweise einen pH von mindestens 8, bevorzugt mindestens 8,5 und am stärksten bevorzugt im Bereich von 8,5 bis 9,5. Obgleich zur Erhöhung des pH irgendeine Base wie ein Alkalihydroxid, z. B. NaOH, verwendet werden kann, ist Ammoniak bevorzugt. Ist der pH zu hoch, kann ein Überschuß der Base die Pigmentdispersion schädigen. Wäßrige Pigmentdispersionen, die PNPs enthalten, die unter Verwendung stärkerer Säuremonomere, z. B. PEM, hergestellt wurden, können bei pH-Werten von niedriger als 9,5, bevorzugt niedriger als 7, hergestellt werden, wodurch geringere Mengen an Base notwendig sind (beispielsweise kann mit geringeren Mengen Ammoniak Geruch reduziert werden).

[0070] Typischerweise wird die für ausreichend dispergierte Pigmente erforderliche Menge an PNP-Dispersionsmittel bestimmt, indem sichergestellt wird, daß das Verhältnis der PNP-„Kreis"-oberfläche zu der Pigmentoberfläche größer als 0,7 : 1, bevorzugt mindestens 1 : 1, stärker bevorzugt mindesten 1,5 : 1 und noch stärker bevorzugt mindestens 2: 1 ist. Die PNP-„Kreis"-oberfläche ähnelt der projizierten Oberfläche der dreidimensionalen PNP-Teilchen auf eine zweidimensionale Oberfläche. Die PNP-„Kreis-" und Pigmentoberfläche werden durch die folgenden Gleichungen berechnet:

PNP-Kreisoberfläche = π (mittlerer PNP-Durchmesser/2)^2

Pigmentoberfläche = 4 π (mittlerer Pigmentdurchmesser/2)^2

[0071] Der mittlere Pigmentdurchmesser wird durch Messen der Oberfläche des Pigments unter Verwendung von BET-Stickstoffabsorption und unter Annahme einer sphärische Pigmentteilchenform bestimmt.

[0072] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können Pigmente durch Entfernen von mindestens einem Teil des flüssigen Mediums aus den Pigmentdispersionen der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, beispielsweise durch Filtrieren, Trocknen und Eindampfen.

[0073] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Pigmente und Pigmentdispersionen bereitgestellt, die PNPs umfassen, wobei die PNPs als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer und mindestens ein Block- oder Pfropfcopolymer mit mindestens einem hydrophoben Polymerblock und mindestens einem hydrophilen Polymerblock aufweisen. Bevorzugte hydrophobe Blöcke haben einen delta-h-Löslichkeitsparameter von weniger als 0,5, bevorzugt weniger als 0,2 und stärker bevorzugt weniger als 0,1. Bevorzugte hydrophobe Blöcke enthalten polymerisierte Einheiten von Alkyl(meth)acrylatmonomeren, stärker bevorzugt BA- und MMA-Monomeren. Die hydrophilen Blöcke werden sich von den hydrophoben Blöcken unterscheiden. Bevorzugte hydrophile Blöcke haben einen delta-h-Löslichkeitsparameter größer als null (0), bevorzugt größer als 0,1 und stärker bevorzugt größer als 0,2. Bevorzugte hydrophile Blöcke enthalten polymerisierte Einheiten von Alkyl(meth)acrylsäuremonomeren, stärker bevorzugt AA- und MAA-Monomeren. Das Block- oder Pfropfcopolymer kann auf verschiedene Arten mit den PNPs gemischt werden, einschließlich Lösungsmittelmischen, Schmelzmischen und Synthese entweder des Blockcopolymers, Pfropfcopolymers oder des PNP in Gegenwart der anderen. Die resultierende Pigmentdispersionen, hergestellt mit PNP/Blockcopolymer-Dispersionsmittel, sind mit Alkydharzfarben besser kompatibel und gegen diese stabiler.

[0074] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Dispersion bereitgestellt, die Färbemittelteilchen und PNPs, dispergiert in einem flüssigen Medium, umfaßt. Wie vorstehend beschrieben, sind Färbemittel Substanzen, die ein Chromophor, wie Pigmente und Farbstoffe, umfassen. In dieser Ausführungsform sind die Färbemittel, die zur Herstellung von Färbemitteldispersionen verwendet werden, typischerweise an PNPs gebunden. Beispiele von Färbemitteln, die an PNPs gebunden sind, umfassen PNPs mit daran gebundenen Chromophoren, wie Pigmente mit adsorbierten PNPs, wie vorstehend beschrieben, PNPs mit daran gebundenen Farbstoffen und PNPs mit daran gebundenen chromophoren chemischen Einheiten, die weder Pigmente noch Farbstoffe sind, sind aber nicht darauf beschränkt. Chromophore können durch kovalente, ionische und dispersive Interaktionen an PNPs gebunden werden.

[0075] In der vorliegenden Erfindung können die Chromophore an mindestens einen Teil der PNPs gebunden werden. Sind die Chromophore Pigmente, werden die erforderlichen Verhältnisse von PNP zu Pigment gemäß der PNP-Kreisoberflächen-Beziehung, wie vorstehend beschrieben, bereitgestellt. Sind die Chromophore Farbstoffe oder andere an die PNPs gebundene chromophore chemische Einheiten, weisen typischerweise

mindestens 10 %, bevorzugt mindestens 25 %, stärker bevorzugt mindestens 50 %, noch stärker bevorzugt mindestens 75 % und noch stärker bevorzugt mindestens 95 % der PNPs mindestens ein an die PNPs gebundenes Chromophor auf. PNPs mit einem höheren Chromophorgehalt werden ebenso erwogen, wobei die PNPs im Durchschnitt jeweils mehr als ein daran gebundenes Chromophor enthalten. Beispiele für Farbstoffe oder andere chromophore chemische Einheiten, die an Polymere gebunden werden können, die auch an PNPs gebunden werden können, werden in der US-Patentanmeldung, Veröffentlichung US20020025994 A1 bereitgestellt.

[0076] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird eine Tinte aus der vorstehend beschriebenen Färbemitteldispersion hergestellt.

[0077] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die PNPs durch Mischen der PNPs oder einer Dispersion aus den PNPs mit anderen gelösten oder dispergierten Polymeren und/oder anderen Tintenadjuvanzien, wie sie einem Fachmann für Tintenformulierungen bekannt sind, in eine Tintenzusammensetzung eingeführt werden. Die Tintenzusammensetzungen können auch die Färbemittel der vorliegenden Erfindung enthalten. Die Tinte kann ein wäßriges oder nicht-wäßriges Medium umfassen. Die Tintenzusammensetzung kann herkömmliche Tintenadjuvanzien, wie beispielsweise Pigmente, Emulgatoren, Monomere, Oligomere, Polymere, Lösungsmittel, Absetzer, Puffer, Neutralisierungsmittel, Verdickungsmittel oder Rheologiemodifikatoren, Feuchthaltemittel, Benetzungsmittel, Biozide, Weichmacher, Entschäumer, Färbemittel, Wachse und Antioxidationsmittel enthalten.

[0078] Es wird in Betracht gezogen, daß die Einführung von PNPs als Bindemittel in Tintenstrahltinten die Verschlechterung der Druckkopfleistung minimieren kann. Latexbindemittel mit einer hohen Glasübergangstemperatur („Tg") sind typischerweise robuster als Latexbindemittel mit niedriger Tg, wenn sie in Tintenstrahltintenformulierungen in einem Tintenstrahldrucker verwendet werden. Bei Bindemitteln mit hoher Tg ist normalerweise jedoch eine Fixiereinheit auf dem Produktdruck erforderlich. In einer Ausführungsform dieser Erfindung kann eine kleine Menge eines PNP mit hoher Tg in einer Tintenformulierung, die ein Latexbindemittel mit einer niedrigen Tg enthält, zu einer signifikanten Leistungssteigerung dieser Tinten in Tintenstrahldruckköpfen führen. Es wird in Betracht gezogen, daß PNPs mit hoher Tg, bevorzugt mit einem Durchmesser von 5 bis 15 nm, verhindern, daß das Bindemittel mit niedriger Tg das Widerstandsheizelement verschmutzt und mit den dispergierten Pigmentteilchen oder mit der Innenfläche des Druckkopfes heterokoaguliert.

[0079] Die Tinte kann auf ein Substrat, wie beispielsweise Kunststoff, einschließlich Folien und Filme, Holz, Metall, Leder, Gewebe oder Faservlies, Papier, mit oder ohne eine vorherige Substratbehandlung wie eine elektrostatischen Behandlung oder einem Primer aufgetragen werden.

[0080] Die folgenden Beispiele sollen weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung veranschaulichen.

BEISPIEL 1. Herstellung von PNPs.

[0081] Ein 500-ml-Reaktor wurde mit einem Thermoelement, einem Temperaturregler, einem Spülgaseinlaß, einem wassergekühlten Rückflußkondensator mit Spülgasauslaß, einem Rührer und einem Zufuhrtrichter ausgerüstet. In den Zufuhrtrichter wurden 201,60 g eines Monomergemisches geladen, bestehend aus 18,00 g Methylmethacrylat (100%ige Reinheit), 2,00 g Diethylenglycoldimethacrylat (100%ige Reinheit), 1,60 g einer 75%igen Lösung aus t-Amylperoxypivalat in Lösungsbenzin (Luperox 554-M-75) und 180,00 g Diisobutylketon („DISK"). Der Reaktor, enthaltend 180,00 g DISK, wurde dann für 30 Minuten mit Stickstoff gespült, bevor Wärme angelegt wurde, um den Inhalt des Reaktors auf 75 °C zu bringen. Als der Inhalt des Reaktors 75 °C erreicht hatte, wurde das Monomergemisch in dem Zufuhrtrichter gleichmäßig über 90 Minuten in den Reaktor geladen. Dreißig Minuten nach Beendigung der Monomergemischzugabe wurden die ersten von zwei Spülaliquoten in einem Abstand von dreißig Minuten und bestehend aus 0,06 g einer 75%igen Lösung aus t-Amylperoxypivalat in Lösungsbenzin (Luperox 554-M-75) und 2,00 g DISK zugegeben. Nach dem zweiten Spülaliquot wurde der Inhalt des Reaktors 2½ Stunden bei 80 °C gehalten, um die Reaktion abzuschließen. Das resultierende Polymer wurde durch Ausfällen mit Heptan isoliert, durch Filtrieren gesammelt und unter Vakuum getrocknet, wodurch ein weißes Pulver erhalten wurde. Dieses Material wurde in Propylenglycolmonomethyletheracetat wieder aufgelöst. Die so gebildeten PNPs hatten eine Teilchengrößenverteilung von 0,8 bis 5,0 nm mit einem Mittel von 1,4 nm, bestimmt durch dynamische Laserlichtstreuung, und ein Molekulargewicht von etwa 22.642 g/mol, mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 14.601 g/mol und einer Mw/Mn-Verteilung von 1,6, gemessen durch GPC.

BEISPIEL 2. Herstellung von PNPs - AAEM/ALMA-Copolymer durch ein halbkontinuierliches Emulsionspolymerisationsverfahren.

[0082] Eine Monomeremulsion wurde aus einem Gemisch aus 17 g deionisiertem Wasser, 8,85 g Ammoniumlaurylsulfat („ALS") mit einem Feststoffgehalt von 28 Gew.-%, 12,4 g Acetoacetoxyethylmethacrylat („AAEM") und 1,78 g Allylmethacrylat („ALMA") hergestellt. Dann wurde ein Reaktionskessel mit 600 g deionisiertem Wasser, 15,0 g ALS mit einem Feststoffgehalt von 28 Gew.-% und 0,15 g Ammoniumpersulfat („APS") in 1 ml deionisiertem Wasser vorbereitet. Der Reaktionskessel wurde auf 90 °C erhitzt, während er mit Stickstoff gespült wurde. Eine Hälfte der Monomeremulsion wurde unter Rühren bei 200 U/min in den Reaktionskessel gegeben. Nach 20 Minuten wurde die restliche Monomeremulsion zugegeben. Die Kesseltemperatur wurde 30 Minuten bei 90 °C gehalten, auf 55 °C abgekühlt und dann wurde eine Lösung aus 0,02 g t-Butylhydroperoxid („t-BHP") in 1 ml deionisiertem Wasser bzw. eine Lösung aus 0,010 g Natriumsulfoxylatformaldehyd („SSF") in 1 ml deionisiertem Wasser zugegeben. Die Reaktion wurde dann auf Umgebungstemperatur abgekühlt, und die Emulsion wurde durch Siebe mit 400 bzw. 100 Mesh (37 bzw. 149 Mikrometer) filtriert.

[0083] Die Probe wurde zur Herstellung eines weißen, krümeligen, freifließenden Pulvers durch Gefriertrocken aus Wasser isoliert. Das resultierende weiße Pulver wurde mit reichlichen Mengen doppelt destilliertem und deionisiertem Wasser gewaschen, um das meiste des oberflächenaktiven Mittels zu entfernen.

BEISPIEL 3. Herstellung von PNPs - AAEM/ALMA-Copolymer hergestellt durch ein diskontinuierliches Emulsionspolymerisationsverfahren.

[0084] Eine Monomeremulsion wurde aus einem Gemisch aus 17 g deionisiertem Wasser, 8,85 g ALS mit einem Feststoffgehalt von 28 Gew.-%, 12,4 g AAEM und 1,78 g ALMA in einer Flasche hergestellt. Dann wurde ein Reaktionskessel mit 600 g deionisiertem Wasser, 15,0 g ALS mit einem Feststoffgehalt von 28 Gew.-% und 0,15 g APS in 1 ml deionisiertem Wasser vorbereitet. Der Reaktionskessel wurde auf 90 °C erhitzt, während er mit Stickstoff gespült wurde. Die Monomeremulsion wurde in einem Stück unter Rühren bei 200 U/min in den Reaktionskessel gegeben. Nach 30 Minuten wurde die Temperatur des Reaktionskolbens auf 75 °C abgekühlt, und dann wurde eine Lösung aus 0,02 g t-BHP in 1 ml deionisiertem Wasser zugegeben. Die Reaktion wurde weiter auf 55 °C abgekühlt, und eine Lösung aus 0,010 g SSF in 2 ml deionisiertem Wasser wurde zugegeben. Die Reaktion wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt, und die Emulsion wurde durch Siebe mit 400 bzw. 100 Mesh (37 bzw. 149 Mikrometer) filtriert.

BEISPIEL 4. HERSTELLUNG von PNPs, hergestellt durch ein Schrittweise-Zugabe-Polymerisationsverfahren.

[0085] Eine Monomeremulsion wurde aus einem Gemisch aus 100 g Wasser, 1,60 g ALS mit einem Feststoffgehalt von 28 Gew.-%, 68 g Ethylacrylat („EA"), 17 g Methylmethacrylat („MMA"), 12,5 g Divinylbenzol („DVB") und 5 g Methacrylsäure („MAA") hergestellt. Ein Reaktionskessel, enthaltend 445 g Wasser, 22,2 g ALS mit einem Feststoffgehalt von 28 Gew.-% und 0,37 g APS wurde unter einer Stickstoffatmosphäre auf 85 °C erhitzt. Die Monomeremulsion wurde über 90 Minuten in den Kessel gespeist. Die Reaktion wurde nach dem Ende der Einspeisung 30 Minuten bei 85 °C gehalten, und dann auf 65 °C abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurden 1,33 g 10%iges Eisensulfat ($FeSO_4$) zugegeben. Nach 1 Minute wurden 0,2 g 70%iges t-BHP und nach 2 Minuten 0,10 g 100%ige Isoascorbinsäure („IAA") zugegeben und die Reaktion für 15 Minuten gehalten. Ein zweites Spülsystem wurde in der gleichen Reihenfolge und über die gleiche Zeit zugegeben. Die Reaktion wurde dann auf Umgebungstemperatur abgekühlt und durch ein Sieb mit 400 Mesh (37 Mikrometer) filtriert.

BEISPIEL 5. Herstellung verschiedener PNPs

[0086] PNP-Zusammensetzungen werden in Tabelle 5.1 angegeben. Diese Polymere wurden nach den allgemeinen Verfahren der Beispiele 1-4 hergestellt. Die Abkürzung „Mw" bezieht sich auf das gewichtsmittlere Molekulargewicht und der Ausdruck „Mn" bezieht sich auf das zahlenmittlere Molekulargewicht. Der Ausdruck „Vert." bezieht sich auf das Verhältnis von Mw/Mn. Die Molekulargewichte wurden mittels eines Standard-GPC-Verfahrens mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel gemessen.

Tabelle 5.1 PNP-Zusammensetzungen

Probe 5-	Zusammensetzung	Verhältnis	Mw	Mn	Vert.
1	HEMA/DEGDMA	90/10			
2	MMA/DEGDMA	90/10			
3	MMA/DEGDMA	90/10	19073	11183	1,7
4	MMA/DEGDMA	90/10	644	221	2,9
5	MMA/DEGDMA	90/10	7710	3989	1,9
6	MMA/MAPS/DEGDMA	70/20/10	10640	4254	2,5
7	MMA/MAPS/DEGDMA	80/10/10	12819	8091	1,6
8	MMA/MAPS/DEGDMA	60/30/10			
9	MMA/MAPS/DEGDMA	40/50/10	43667	9047	4,8
10	MMA/MAPS/DEGDMA	20/70/10	166432	7404	22,5
11	MAPS/DEGDMA	90/10	11683	3484	3,4
13	BA/DEGDMA	90/10	51007	29065	1,8
14	MMA/MAPS/PETTA	80/10/10			
15	MMA/MAPS/PPG4000DMA	80/10/10			
16	MMA/MAPS/DPEPA	80/10/10			
17	MMA/MAPS/TMPTMA	80/10/10			
18	MMA/MAPS/DEGDMA	75/10/15			
19	MMA/MAPS/DEGDMA	85/10/5			
20	MMA/MAPS/DVB	10/60/30	95613	12003	8,0
21	MMA/MAPS/DVB	20/60/20	110422	19814	5,6
22	MMA/MAPS/DVB	25/60/15			
23	MMA/MAPS/DVB	30/60/10			
24	MMA/MAPS/DEGDMA	20/70/10	35249	7438	4,7
25	MMA/MAPS/DEGDMA	30/60/10	35105	7003	5,3

26	MMA/MAPS/DVB	10/80/10	331732	29918	11,1
27	STY/MAPS/DVB	30/60/10	38455	12320	3,1
28	BA/MAPS/DVB	30/60/10	499094	36317	13,7
29	BA/MAPS/DVB	10/80/10	312848	16102	19,4
30	BA/TMS-MA/DVB	10/80/10	674730	30989	21,8
31	BA/MOPT-SOMS/DVB	10/80/10	97530	12154	8,0
32	BA/MOPMD-MOS/DVB	10/80/10	363561	37553	9,7
33	BA/MAPS/TAT	10/80/10	12201	5182	2,4
34	ALMA/BA/DVB	10/80/10			
35	IBO-MA/MAPS/DVB	10/80/10			
36	BA/DVB	90/10	223436	29309	7,6
37	BA/PGDMA	90/10	26797	8242	3,3
38	BA/ALMA	90/10	104529	15967	6,5
39	BA/TMPTMA	90/10	39638	16306	2,4
40	BA/DPEPA	90/10	103945	18702	5,6
41	EHA/DVB	90/10			
42	EHA/ALMA	90/10			
43	EHA/TMPTMA	90/10			
44	EHA/DPEPA	90/10			
45	STY/DVB	90/10			
46	STY/ALMA	90/10			
47	EHA/STY/ALMA	20/70/10			
48	EHA/STY/ALMA	45/45/10			
49	MMA/DEGDMA	90/10	22642	14601	1,6

BEISPIEL 6. Herstellung von PNPs aus 50/50 = DVB/VBC.

[0087] Ein Gemisch aus DVB (0,5M), VBC (0,5M) in Isooctan (1 l) wurde erhitzt und unter Rückfluß gerührt und t-Butylperoctoat (0,02M) wurde allmählich über einen Zeitraum von 1 Stunde unter starkem Rühren zugegeben. Nach Abschluß der Polymerisation (2-4 Stunden) bleiben weitere Reaktionen vorbehalten.

BEISPIEL 7. PNPs aus 50 : 50 = DVB/Vinylbenzylamin (VBA); Ammonolyse des Copolymers aus 50/50 = DVB/VBC

[0088] Behandeln des Reaktionsgemisches aus Beispiel 6 mit einem Überschuß Ammoniak (2M) in Methanol (200 ml) in einem Autoklaven mit 200 psig (1379,4 kPa) Nenndruck. Erhitzen und Rühren für 1 h; dann Abkühlen. Überprüfen eines Aliquots, um sicherzustellen, daß das gesamte vorhandene organische Chlorid in anorganisches Chlorid ungewandelt worden ist. Zugabe von Wasser (1 l) zur Wasserwäsche, Trennen der organischen Phase, erneutes Waschen mit Wasser, dann Azeotropmachen der organischen Phase, um sie zu trocknen. Titrieren eines Aliquots der Dispersion mit einer Standardsäure, um ihren Amingehalt zu bestimmen.

BEISPIEL 8. Aminoalkylierte Anthraquinone-Red 177-Analog-PNPs.

[0089] Mischen von Pigment Anthraquinone Red 177 (0,05M) mit einem 0,1M-Aliquot der PNP-Dispersion aus Beispiel 6, Kaliumcarbonat (0,1M) und DMSO (200 ml). Erhitzen und Rühren während der Entfernung von Isooctan über Kopf, bis eine Topftemperatur von 175 °C erreicht ist, und Halten bei 175 °C für 3 Stunden. Abstrippen des DMSO unter Vakuum mittels eines Rotationsverdampfers. Zugabe von Wasser und Waschen der Inhalte in Zentrifugenflaschen. Dekantieren der wäßrigen Phase, erneutes Waschen des Restes mit heißem Wasser, wieder Zentrifugieren und Entfernen des Überstandes. Trocknen des Restes unter Vakuum zur Isolierung des Produktes. Das Pigmentprodukt aus diesem Beispiel ist zur Herstellung von Druckertinten und zur Verwendung für andere Druck- und Dekorationszwecke geeignet.

BEISPIEL 9. Aminoalkylierte Anthrachinon-PNP-Analoga aus Disperse Red 60 und aus Solvent Red 172.

[0090] Anlog zu Beispiel 8 wurden die oben angegebenen Farbstoffe in ihre aminoalkyierten PNP-Analoga umgewandelt. Es können andere hochsiedende Medien anstelle von DMSO eingesetzt werden, einschließlich N-Methylpyrrolidinon (NMP), HMPA und N,N'-Dimethylethylenharnstoff (DMEU). Auf ähnliche Weise wurden PNP-alkylierte Chinacridone, Pyranthrone und Perylene hergestellt. Das Färbemittelprodukt aus diesem Beispiel ist zur Herstellung von Tintenstrahltinten und zur Verwendung für andere Druck- und Dekorationszwecke geeignet.

BEISPIEL 10. Aminoalkyliertes Disperse Yellow 54 PNP-Analogon

[0091] Ähnlich wie in Beispiel 8 und 9 wurde Disperse Yellow 54 in sein aminoalkyliertes PNP-Analogon umgewandelt. Das Pigmentprodukt dieser Erfindung ist zur Herstellung von Tintenstrahltinten und zur Verwendung für andere Druck- und Dekorationszwecke geeignet.

BEISPIEL 11. Sulfonylierte Anthrachinonfarbstoff-PNP-Analoga

[0092] Nach dem Verfahren aus Beispiel 6, jedoch unter Austausch von VBC gegen STY, wurde eine Dispersion aus 50/50 = DVB/S-PNPs in Isooctan hergestellt. Diese Dispersion wurde mit einem 30%igen molaren Überschuß SO_2Cl_2 unter Rückflußbedingungen behandelt, wobei das HCl-Gas (und etwas SO_2) im Verlauf der Reaktion in einen Gaswäscher abgelassen wurde. Als sich kein Gas mehr entwickelte, wurden das Isooctan und der Überschuß an SO_2Cl_2 unter Vakuum entfernt und die sulfonylierten PNPs in frischem Isooctan zur weiteren Verwendung erneut dispergiert. Aliquote dieser Dispersion/„Lösung" wurden zur Herstellung von Sulfonylamido-PNP-Analoga aus Anthraquinone Red 177, Disperse Red 60, Solvent Red 172 und Disperse Yellow 54 unter Verwendung des Verfahrens aus Beispiel 8 verwendet. Das Pigmentprodukt aus diesem Beispiel ist zur Herstellung von Tintenstrahltinten und zur Verwendung für andere Druck- und Dekorationszwecke geeignet.

BESPIEL 12. Triaminotriazin-PNP-Analoga aus Reactive Blue 2 und Reactive Blue 5.

[0093] Jeder der Monochlordiaminotriazinpräkursoren von Reactive Blue 2 und Reactive Blue 5 wurde mit einem 20M%igen Überschuß des Produktes aus Beispiel 7 unter Verwendung eines der in Beispiel 9 gezeigten bevorzugten Medien und der Verfahrensweise aus Beispiel 8 behandelt. Nach den Wasserwäschen wurden die Feststoffe mit wäßriger Essigsäure gewaschen, um nicht umgewandelte DVB/VBA-PNPs zu entfernen, unter Vakuum getrocknet, wodurch die erwünschten Triaminotriazin-Reactive Blue-PNP-Analoge erhalten wurden. Das Pigmentprodukt dieser Erfindung ist zur Herstellung von Tintenstrahltinten und zur Verwendung für andere Druck- und Dekorationszwecke geeignet.

BESPIEL 13. PNP-Phthalocyanin-Pigment-Analoga.

[0094] Chlorsulfonierte Phthalocyaninpigmente sind kommerziell erhältlich. Diese wurden in HPMA dispergiert, ein molarer Überschuß des DVB/VBA-Produktes aus Beispiel 7 und ein Überschuß Kaliumcarbonat wurden zugegeben und die Reaktionen wie in den Verfahren von Beispiel 8 durchgeführt. Nach der Wäsche mit Wasser zur Entfernung des anorganischen Chlorids und überschüssiger Base wurde der Rest mit wäßriger Essigsäure behandelt, um überschüssige DVB/DVA-PNPs zu entfernen, dann unter Vakuum getrocknet, wodurch die erwünschten Sulfonamidophthalocyanin-PNPs erhalten wurden. Die Pigmentprodukte aus diesem Beispiel sind zur Herstellung von Tintenstrahltinten und zur Verwendung für andere Druck- und Dekorationszwecke geeignet.

BEISPIEL 14-A. Herstellung von Dispersion und Tinte

[0095] 100 Gramm Ruß wurden zu 500 Gramm einer wäßrigen Lösung aus 10 nm PNPs (5 % Feststoffe, BA/AA/TMPTA, pH mit Kaliumhydroxid auf 7 bis 9 eingestellt) gegeben. Das Gemisch wurde unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeitstellerdispersanten dispergiert, so daß der Ruß benetzt wurde. Diese Vormischung wurde in eine 50-ml-Eiger-Horizontal-Medien-Mühle, beladen mit 0,5 mm Polystyrol/DVB Mahlmedien, gespeist. Das Gemisch wurde im Rezirkulationsmodus gemahlen, bis die Teilchengröße des dispergierten Rußes zwischen 90 und 120 nm lag. Die feine Dispersion aus Ruß dieser Erfindung war gegen die Gegenwart organischer Hilfslösungsmittel, gegen Gefrier/Tau-Zyklen und gegen thermische Alterung stabil. Die feine Dispersion aus Ruß wurde als ein Färbemittel in einer Tintenstrahltintenformulierung, bestehend aus 6,5 g N-Methyl-2-pyrrolidon, 4,0 g Polyethylenglycol – 600, 10,2 g 1,3-Propandiol, 20 g PNP-dispergiertem Ruß und 59,3g deionisiertem Wasser, verwendet. Die Tinte dieser Erfindung wurde gut gemischt, durch einen 1-Mikrometer-Glasmikrofaserfilter filtriert und in eine HP51629A-Tintenstrahlpatrone injiziert. Die Patrone wurde zum Drucken hochqualitativer Druckbilder verwendet.

BEISPIEL 14-B. Herstellung von Dispersion und verbesserter Tinte

[0096] 100 Gramm Ruß wurden zu 500 Gramm einer wäßrigen Lösung, enthaltend Tamol 731-Dispersionsmittel (2 Gew.-% Ruß, pH zwischen 8 und 11 eingestellt) gegeben. Das Gemisch wurde unter Verwendung eines Hochgeschwindigkeitstellerdispersanten dispergiert, so daß der Ruß benetzt wurde. Diese Vormischung wurde in eine 50-ml-Eiger-Horizontal-Medien-Mühle, beladen mit 0,5 mm Polystyrol/DVB-Mahlmedien, gespeist. Das Gemisch wurde im Rezirkulationsmodus gemahlen, bis die Teilchengröße des dispergierten Rußes zwischen 90 und 120 nm lag. Zu dieser Dispersion in der Mühle wurden 10 nm Nanoteilchen (5 % Feststoffe, BA/AA/TMPTA, pH mit Kaliumhydroxid auf 7 bis 9 eingestellt) gegeben, und das Mahlen wurde mindestens 30 Minuten fortgesetzt. Die feine Dispersion aus Ruß dieser Erfindung war gegen die Gegenwart organischer Hilfslösungsmittel, gegen Gefrier/Tauzyklen und thermische Alterung stabil. Die feine Dispersion aus Ruß wurde als ein Färbemittel in einer Tintenstrahltintenformulierung, bestehend aus 6,5 g N-Methyl-2-pyrrolidon, 4,0 g Polyethylenglycol – 600, 10,2 g 1,3-Propandiol, 20 g Nanoteilchen-dispergiertem Ruß und 59,3 g deionisiertem Wasser, verwendet. Die Tinte dieser Erfindung wurde gut gemischt, durch einen 1-Mikrometer-Glasmikrofaserfilter filtriert und in eine HP51629A-Tintenstrahlpatrone injiziert. Die Patrone wurde zum Drucken hochqualitativer Druckbilder verwendet.

BEISPIEL 15. Herstellung von Tinte

[0097] Zu einer Tintenstrahltintenformulierung, enthaltend 6,5 g N-Methyl-2-pyrrolidon, 4,0 g Polyethylenglycol – 600, 10,2 g 1,3-Propandiol, 20 g Acryjet™ Black 357 (20 % Feststoffe), 8 g Latexbindemittel (50 % Feststoffe, -20 °C Tg) und 59,3 g deionisiertes Wasser, wurden 6,7 g einer Lösung mit einem Feststoffgehalt von 15 % aus PNP (PNP-Durchmesser 10 nm, BA/AA/TMPTA 30/60/10) in Wasser gegeben. Die Tinte wurde gut gemischt und dann zum Füllen einer HP51629A-Tintenstahlpatrone verwendet. Die Patrone wurde zur Trockne gedruckt, wobei kein Düsenverstopfen, keine Fehlleitung oder Düsenverkrustung auftraten und hochqualitative Druckerzeugnisse mit hervorragender Naßschleif-, Markier- und Trockenschleifresistenz erhalten wurden.

BEISPIEL 16. Herstellung von Tinte

[0098] Zu einer Tintenstrahltintenformulierung, enthaltend 4,8 g N-Methyl-2-pyrrolidon, 4,0 g Liponic EG-7 (Lipo Chemicals), 7,6 g Methylcarbitol, 20 g Acryjet™ Yellow 747 (Rohm and Haas Company) (20 % Feststoffe), 8 g Latexbindemittel (50 % Feststoffe, -20 °C Tg) und 59,3 g deionisiertes Wasser, wurden 6,7 g einer Lösung mit einem Feststoffgehalt von 15 % aus PNP (PNP-Durchmesser 10 nm, BA/AA/TMPTA 30/60/10) in Wasser gegeben. Die Tinte wurde gut gemischt und dann zum Füllen einer HP51629A-Tintenstahlpatrone (Hewlett Packard) verwendet. Die Patrone wurde zur Trockne gedruckt, wobei kein Düsenverstopfen, keine Fehlleitung oder Düsenverkrustung auftraten und hochqualitative Druckerzeugnisse mit hervorragender Naßschleif-, Markier- und Trockenschleifresistenz erhalten wurden.

BEISPIELE 17-1 bis 17-8

PNPs, die als Pigmentdispersionsmittel verwendet werden

[0099] Es wurden Pigmentdispersionen unter Verwendung wäßriger PNPs als Pigmentdispersionsmittel wie oben angegeben hergestellt. Die in diesen Beispielen verwendeten PNPs wurden ursprünglich in IPA herge-

stellt, mit Ammoniak neutralisiert, mit Wasser verdünnt. Das IPA wurde vor der Herstellung der Pigmentdispersionen entfernt. „Gew.-% Feststoffe" bezieht sich auf den gewichtsprozentualen Feststoffgehalt des PNPs, basieren auf dem Gesamtgewicht an PNP und Wasser. Die Testergebnisse werden auch angegeben.

Beispiel 17-1

Komponente	Gew.-Teile
PNP-Dispersionsmittel: 10 nm, 11,5 Gew.-% Feststoffe 70MMA/20MAA/10TMPTA-Dispersion	12,0
Propylenglycol	2,0
Red Iron Oxid Copperas^{Tm} R-1299 (Elementis Pigments)	30,0

[0100] Polymerkreis : Pigmentoberfläche 2: 1, Pigment: Bindemittel 4,8 : 1, PVC 83 %, Feststoffgehalt in bezug auf das Gewicht 71 Gew.-%, Feststoffgehalt in bezug auf das Volumen 39 Vol.-%, Dichte 2,192 kg/l. Es wurden 5,0 g bis 25 g handelsübliche halbglänzende wasserbasierende Acrylfarbe zugegeben, die Kompatibilität und Stabilität waren gut, und es gab weniger als 5 % Farbentwicklung beim Hochscheren.

Beispiel 17-2

Komponente	Gew.-Teile
PNP-Dispersionsmittel: 4 nm, 27,8 Gew.-% Feststoffe 70MMA/20AA/10TMPTA-Dispersion	8,0
Leistungswasser	4,9
TiO2 TiPure^{TM} R-706 (DuPont)	25

[0101] Polymerkreisfläche : Pigmentfläche 4 : 1, Pigment: Bindemittel 3: 1, PVC 75 %, Feststoffgehalt in bezug auf das Gewicht 72 Gew.-%, Feststoffgehalt in bezug auf das volumen 45 Vol.-%, Dichte 2,042 kg/l. Es wurde eine gute Pigmentdispersion gebildet.

Beispiel 17-3

Komponente	Gew.-Teile
PNP-Dispersionsmittel: 4 nm, 27,0 Gew.-% Feststoffe 70MMA/20MAA/10TMPTA-Dispersion	30,0
Propylenglycol	1,0
Quinacridone Quindo^{TM} Red R-6700 (Mobay Chem.)	10,0

[0102] Polymerkreisfläche : Pigmentfläche 5 : 1, Pigment: Bindemittel 0,8 : 1, PVC 43 %, Feststoffgehalt in bezug auf das Gewicht 44 Gew.-%, Feststoffgehalt in bezug auf das Volumen 38 Vol.-%, Dichte 1,192 kg/l, gute Farbannahme in handelüblicher matter weißer obiger CPVC-Testfarbe.

Beispiel 17-4

Komponente	Gew.-Teile
PNP-Dispersionsmittel: 10 nm, 11,5 Gew.-% Feststoffe 70MMA/20MAA/10TMPTA-Dispersion	35
Quinacridone Quindo^{TM} Violet RV-6926 (Mobay Chem.)	10

[0103] Polymerkreisfläche : Pigmentfläche 5 : 1, Pigment: Bindemittel 0,8 : 1, PVC 43 %, Feststoffgehalt in bezug auf das Gewicht 44 Gew.-%, Feststoffgehalt in bezug auf das Volumen 38 Vol.-%, Dichte 1,192 kg/l, schlechte Farbannahme in handelüblicher matter weißer obiger CPVC-Testfarbe (zu wenig Polymeroberflä-

che, um das Pigment zu dispergieren und zu stabilisieren). Dieses Beispiel zeigt, daß Pigmentkreisfläche: Pigmentfläche typischerweise größer ist als 0,7 : 1.

Beispiel 17-5

Komponente	Gew.-Teile
PNP-Dispersionsmittel: 10 nm, 11,5 Gew.-% Feststoffe 70MMA/20MAA/10TMPTA-Dispersion	25
Phthalocyanine Blue Heliogen™ L6875F (BASF)	15

[0104] Polymerkreisfläche : Pigmentfläche 0,4 : 1, Pigment: Bindemittel 3,4 : 1, PVC 77 %, Feststoffgehalt in bezug auf das Gewicht 45 Gew.-%, Feststoffgehalt in bezug auf das volumen 36 Vol.-%, Dichte 1,241 kg/l, schlechte Dispersion (zu wenig Polymeroberfläche, um das Pigment zu dispergieren und zu stabilisieren). Dieses Beispiel zeigt, daß Pigmentkreisfläche: Pigmentfläche typischerweise größer ist als 0,4 : 1.

Beispiel 17-6

Komponente	Gew.-Teile
PNP-Dispersionsmittel: 4 nm, 27,8 Gew.-% Feststoffe 70MMA/20MAA/10TMPTA-Dispersion	22,1
Leitungswasser	6
Ammoniaklösung, 28 %	0,4
Phthalocyanine Blue Heliogen™ L6875F (BASF)	12

[0105] Polymerkreisfläche : Pigmentfläche 2,4 : 1, Pigment: Bindemittel 1,3 : 1, PVC 56 %, Feststoffgehalt in bezug auf das Gewicht 45 Gew.-%, Feststoffgehalt in bezug auf das Volumen 38 Vol.-%, Dichte 1,143 kg/l. Es wurde eine gute Dispersion erhalten.

Beispiel 17-7

[0106] Aus der folgenden Formulierung wurde eine Lamp Black-Pigmentdispersion erzeugt:

Komponente	Gewichtsteile
PNPs: 4 nm, 27 % wäßrige Latexfeststoffe, hergestellt durch Neutralisieren der IPA-basierenden PNPs mit Ammoniak, MMA/MAA/TMPTP 70/20/10	25
Wasser	8
Ammoniak, 28 %	0,18
Black Pigment – RAVEN 14™ (Columbian Chemicals Co.)	12

[0107] Die obige Formulierung wurde 5 Minuten bei 2500 U/min mit 46 Teilen 1-mm-Glaskügelchen unter Verwendung einer Labormühle gemahlen, wodurch eine Schwarzpigmentdispersion bereitgestellt werden konnte. Der pH lag im Bereich von 7-9.

[0108] Mit dieser Schwarzpigmentdispersion wurde eine graufarbene Formulierung wie folgt hergestellt: 0,83 Teile der Pigmentdispersion wurden unter Verwendung von geringer Scherung mit 10,1 Teilen einer halbglänzenden Acryllatexfarbe mit wenig TiO_2 gemischt. Die Tintenannahme (Schleiftest) ergab einen Delta E von 0,3.

[0109] Pigmentdispersionsmerkmale: Dichte 1,138, Feststoffgehalt in bezug auf das Gewicht 43,7 %, Feststoffgehalt in bezug auf das Volumen 37,2 %, Pigmentgehalt 27,6 %, Polymerquerschnitt („Kreis") zu Pigmentoberfläche 2: 1. Die Pigmentladung ist für dieses Pigment hoch (normalerweise 15 bis 20 % Pigmentgehalt, basierend auf dem Gesamtgewicht der Dispersion). Zum Vergleich, UCD Q-Line hat 17,5 % Rauen 14-Pigment. Die Dispersionszeit war kürzer als erwartet (weniger als 5 Minuten gegenüber 10-20 Minuten, die erwartet wurden). Die Viskosität der Tintenfarbe war nur wenig verändert. Die Tintenannahme (der Delta E von 0,3

war kaum wahrnehmbar) war viel besser als bei einer Pigmentdispersion, die mit einem vergleichbaren unvernetzten Copolymerdispersionsmittel, das unter ähnlichen Bedingungen verwendet wurde, hergestellt wurde.

Beispiel 17-8

[0110] In diesem Beispiel wurde die Schwarzpigmentdispersion aus Beispiel 17-7 wiederholt, außer daß das PNP ein Blockcopolymer enthielt. Das Blockcopolymer enthielt hydrophobe Blöcke, die polymerisierte Einheiten von BA und MMA enthielten, und einen hydrophilen zweiten Block, der polymerisierte Einheiten von MAA enthielt. Das Blockcopolymer wurde mit der in Beispiel 17-7 verwendeten IPA-basierenden PNP-Lösung (Blockcopolymer-Feststoffe : PNP-Feststoffe 1 : 2) lösungsmittelgemischt. Die resultierende Pigmentdispersion, die mit dem PNP/Blockcopolymer-Dispersionsmittel hergestellt wurde, war mit Alkydharzfarben besser kompatibel und stabiler.

Patentansprüche

1. Färbemittel, umfassend vernetzte polymere Nanoteilchen (im folgenden "PNPs") mit einem mittleren Durchmesser in dem Bereich von 1 bis 15 Nanometern, wobei die PNPs als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassen, und mindestens ein Chromophor, wobei das Chromophor an das PNP gebunden ist.

2. Tinte bzw. Druckfarbe, umfassend das Färbemittel gemäß Anspruch 1.

3. Verwendung von PNPs mit einem mittleren Durchmesser in dem Bereich von 1 bis 15 Nanometern, wobei die PNPs als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassen, als ein Pigment-Dispersionsmittel, wobei das Pigment an das PNP gebunden ist.

4. Verwendung von PNPs mit einem mittleren Durchmesser in dem Bereich von 1 bis 15 Nanometern, wobei die PNPs als polymerisierte Einheiten mindestens ein mehrfach ethylenisch ungesättigtes Monomer umfassen, als Bindemittel in Tintenstrahltinten.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen