



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 20 817 T2** 2008.03.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 444 304 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 20 817.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/32454**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 778 505.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/033604**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.10.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **24.04.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.08.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **20.06.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.03.2008**

(30) Unionspriorität:

**982245      17.10.2001      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

**YU, Yuan, Nashua, NH 03062, US; PALUMBO, Paul  
S., West Newton, MA 02165, US**

(74) Vertreter:

**Fritzsche, T., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,  
81545 München**

(54) Bezeichnung: **DISPERSIONEN ENTHALTEND MODIFIZIERTE PIGMENTE**

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

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

**Beschreibung****HINTERGRUND DER ERFINDUNG****1. Gebiet der Erfindung.**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Dispersion, die ein Vehikel und ein modifiziertes Pigment umfasst, welches ein Pigment umfasst, an das organische Gruppen gebunden sind. Das modifizierte Pigment weist, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, bei einem pH von zwischen etwa 5,0 und 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV auf. Tintenstrahlintenzusammensetzungen und ein Tintenstrahlverbrauchsset werden ebenfalls beschrieben.

**2. Beschreibung des Standes der Technik.**

**[0002]** Im Allgemeinen sind Pigmente alleine in flüssigen Vehikeln nicht ohne Weiteres dispergierbar. Es ist bereits eine Vielzahl von Techniken entwickelt worden, mit denen stabile Pigmentdispersionen bereitgestellt werden können. Beispielsweise können dem Pigment Dispergiermittel zugegeben werden, um seine Dispergierbarkeit in einem bestimmten Medium zu verbessern. Beispiele für Dispergiermittel schließen wasserlösliche Polymere und Surfactants mit ein. Pigmentdispersionen finden in einer Vielzahl von Tintenzusammensetzungen auf Pigmentbasis Anwendung.

**[0003]** Vor kurzem sind auch modifizierte Farbpigmente entwickelt worden, die Tintenzusammensetzungen mit verbesserten Eigenschaften, wie beispielsweise Dispergierbarkeit, bereitstellen. Im US Patent Nr. 5,851,280 werden beispielsweise Verfahren beschrieben, um organische Gruppen auf Pigmente zu binden, wobei beispielsweise die Bindung mittels einer Diazoniumreaktion mit eingeschlossen ist, wobei die organische Gruppe Teil des Diazoniumsalzes ist. Die erhaltenen Oberflächen-modifizierten Pigmente können in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden, beispielsweise als Tinten, Tintenstrahlinten, Beschichtungen, Toner, Kunststoffe, Gummis und dergleichen.

**[0004]** In der PCT Internationale Veröffentlichung Nr. WO 01/51566 wird ein Verfahren zur Herstellung eines modifizierten Pigments beschrieben, in dem eine erste chemische Gruppe und eine zweite chemische Gruppe unter Bildung eines Pigments, an das eine dritte chemische Gruppe gebunden ist, umgesetzt werden. Die erste chemische Gruppe umfasst mindestens ein Nucleophil und die zweite chemische Gruppe umfasst mindestens ein Elektrophil oder umgekehrt. Diese Pigmente werden in Tintenzusammensetzungen und insbesondere in Tintenstrahlintenzusammensetzungen verwendet.

**[0005]** Obwohl durch diese Anstrengungen modifizierte Pigmente mit verbesserten Eigenschaften bereitgestellt werden, besteht ein Bedürfnis nach verbesserten Dispersionen und Tintenzusammensetzungen auf Pigmentbasis.

**ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG**

**[0006]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Dispersion, umfassend: a) ein Vehikel; und b) ein modifiziertes Pigment, welches ein Pigment umfasst, an das mindestens zwei organische Gruppen gebunden sind, wobei das modifizierte Pigment, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, bei einem pH von zwischen etwa 5,0 und etwa 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Dispersion eine Tintenstrahlintenzusammensetzung.

**[0007]** Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus eine Dispersion, umfassend: a) ein Vehikel; und b) ein modifiziertes Pigment, welches ein Pigment umfasst, an das mindestens eine organische Gruppe gebunden ist, wobei die organische Gruppe eine anionische oder anionisierbare Gruppe und eine kationische oder kationisierbare Gruppe umfasst, und wobei das modifizierte Pigment, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, bei einem pH von zwischen etwa 5,0 und etwa 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Dispersion eine Tintenstrahlintenzusammensetzung.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus ein Tintenstrahlverbrauchsset, das ein Substrat mit einem Oberflächen-pH von zwischen etwa 4,0 und 8,0 und die hier beschriebenen Tintenstrahlintenzusammensetzungen aufweist.

**[0009]** Sowohl die vorstehende allgemeine Beschreibung als auch die folgende ausführliche Beschreibung

sind beispielhaft und dienen lediglich der Erläuterung und sollen die vorliegende Erfindung, wie beansprucht, weiter erläutern.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0010]** [Fig. 1](#) ist eine grafische Darstellung, die den allgemeinen Effekt des pH auf das Zetapotential einer Dispersion zeigt, die ein modifiziertes Pigment umfasst, wie es hierin beschrieben ist.

**[0011]** [Fig. 2](#) ist eine grafische Darstellung, die den Effekt des pH auf das Zetapotential der in den Beispielen 1–4 beschriebenen erfindungsgemäßen Dispersionen sowie in Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Dispersionen zeigt.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0012]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Dispersion, die ein Vehikel und ein modifiziertes Pigment umfasst. Das modifizierte Pigment weist, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, innerhalb eines definierten pH-Bereichs ein Zetapotential von 0,0 auf.

**[0013]** Die erfindungsgemäßen Dispersionen umfassen ein Vehikel und ein modifiziertes Pigment. Das Vehikel kann entweder ein wässriges oder ein nicht-wässriges Vehikel sein, es ist jedoch vorzugsweise ein Vehikel, das Wasser enthält. Somit ist das Vehikel vorzugsweise ein wässriges Vehikel, das beispielsweise Wasser oder Gemische von Wasser mit Wasser-mischbaren Solventien, wie beispielsweise Alkoholen, sein kann. Vorzugsweise ist das wässrige Vehikel Wasser und die Dispersion ist eine wässrige Dispersion.

**[0014]** Die erfindungsgemäßen Dispersionen umfassen auch ein modifiziertes Pigment. Das modifizierte Pigment umfasst ein Pigment, an das eine organische Gruppe gebunden ist. Das Pigment kann jede Art von Pigment sein, die üblicherweise vom Fachmann eingesetzt werden, beispielsweise schwarze Pigmente und andere Farbpigmente. Es können auch Gemische verschiedener Pigmente verwendet werden.

**[0015]** Repräsentative Beispiele für schwarze Pigmente umfassen verschiedene Ruße (Pigment Black 7) wie Channel-Ruße, Furnace-Ruße und Lampenruße und umfassen beispielsweise Ruße, die unter den Marken Regal<sup>®</sup>, Black Pearls<sup>®</sup>, Elftex<sup>®</sup>, Monarch<sup>®</sup>, Mogul<sup>®</sup> und Vulcan<sup>®</sup>, erhältlich von Cabot Corporation (beispielsweise Black Pearls<sup>®</sup> 2000, Black Pearls<sup>®</sup> 1400, Black Pearls<sup>®</sup> 1300, Black Pearls<sup>®</sup> 1100, Black Pearls<sup>®</sup> 1000, Black Pearls<sup>®</sup> 900, Black Pearls<sup>®</sup> 880, Black Pearls<sup>®</sup> 800, Black Pearls<sup>®</sup> 700, Black Pearls<sup>®</sup> L, Elftex<sup>®</sup> 8, Monarch<sup>®</sup> 1400, Monarch<sup>®</sup> 1300, Monarch<sup>®</sup> 1100, Monarch<sup>®</sup> 1000, Monarch<sup>®</sup> 900, Monarch<sup>®</sup> 880, Monarch<sup>®</sup> 800, Monarch<sup>®</sup> 700, Mogul<sup>®</sup> L, Regal<sup>®</sup> 330, Regal<sup>®</sup> 400, Vulcan<sup>®</sup> P) erhältlich sind. Andere geeignete Ruße umfassen, sind jedoch nicht auf diese beschränkt, Printex 40, Printex 80, Printex 300, Printex L, Printex U, Printex V, Special Black 4, Special Black 5, FW200 (die vorstehenden sind von Degussa Corporation erhältlich), Raven 780, Raven 890, Raven 1020, Raven 1040, Raven 1255, Raven 1500, Raven 5000, Raven 5250 (die vorstehenden sind von Colombian Chemical Corporation erhältlich) und MA100 und MA440, welche von Mitsubishi Chemical Corporation erhältlich sind.

**[0016]** Das Pigment kann auch aus einem breiten Spektrum herkömmlicher Farbpigmente ausgewählt werden. Die Farbpigmente können blau, schwarz, braun, cyan, grün, weiß, violett, magenta, rot, orange, gelb sowie Gemische davon sein. Geeignete Klassen von Farbpigmenten umfassen beispielsweise Anthrachinone, Phthalocyanin-Blaupigmente, Phthalocyanin-Grünpigmente, Diazos, Monoazos, Pyranthrone, Perylene, heterozyklische Gelbpigmente, Chinacridone, und (Thio)indigoide. Repräsentative Beispiele für Phthalocyanin-Blaupigmente umfassen Kupfer-Phthalocyanin Blau 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 (bromiertes 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 19, Pigment Red 189 (Yellow Shade Red) und Pigment Red 224. Repräsentative Beispiele für Thioindigoide umfassen Pigment Red 86, Pigment Red 87, Pigment Red 88, Pigment Red 181, Pigment Red 198, Pigment Violet 36 und Pigment Violet 38. Repräsentative Beispiele für heterozyklische Gelbpigmente umfassen Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 65, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 117, Pigment Yellow 128 und Pigment Yellow 138. Solche Pigmente sind im Handel entweder als Pulverform oder als Presskuchenform von einer Reihe von Quellen erhält-

lich, einschließlich BASF Corporation, Engelhard Corporation und Sun Chemical Corporation. Beispiele für andere geeignete Farbpigmente sind im Colour Index, 3. Ausgabe (The Society of Dyers and Colourists, 1982) beschrieben.

**[0017]** Andere Beispiele umfassen die Hostafine® Reihe wie Hostafine® Yellow GR (Pigment 13), Hostafine® Yellow (Pigment 83), Hostafine® Red FRLL (Pigment Red 9), Hostafine® Rubine F6B (Pigment 184), Hostafine® Blue 2G (Pigment Blue 15:3), Hostafine® Black T (Pigment Black 7) und Hostafine® Black PS (Pigment Black 7), Normandy Magenta RD-2400, Paliogen Violet 5100, Paliogen® Violet 8590, Permanent Violet VT2645, Heliogen Green L8730, Argyle Green XP-111-S, Brilliant Green Toner GR 0991, Heliogen® Blue L6900, L7020, Heliogen® Blue D6840, D7080, Sudan Blue OS, PV Fast Blue B2GO1, Irgalite Blue BCA, Paliogen® Blue 6470, Sudan III, Sudan II, Sudan IV, Sudan Orange G, Sudan Orange 220, Paliogen® Orange 3040, Ortho Orange OR 2673, Paliogen® Yellow 152, 1560, Lithol Fast Yellow 0991 K, Palitol Yellow 1840, Novoperm® Yellow FG 1, Permanent Yellow YE 0305, Lumogen Yellow D0790, Suco-Gelb L1250, Suco-Yellow D1355, Hostaperm® Pink E, Fanal Pink D4830, Cinquasia Magenta, Lithol Scarlet D3700, Toluidine Red, Scarlet for Thermoplast NSD PS PA, E.D. Toluidine Red, Lithol Rubine Toner, Lithol Scarlet 4440, Bon Red C, Royal Brilliant Red RD-8192, Oracet Pink RF, Paliogen® Red 3871 K, Paliogen® Red 3340 und Lithol Fast Scarlet L4300. Diese sind von Quellen wie Hoechst Celanese Corporation, Paul Uhlich, BASF, American Hoechst, Ciba-Geigy, Aldrich, DuPont, Uguine Kuhlman of Canada, Dominion Color Company, Magruder, und Matheson, Coleman, Bell erhältlich.

**[0018]** Das Pigment kann einen breiten Bereich von BET Oberflächen aufweisen, wie sie mittels Stickstoffadsorption gemessen werden. Vorzugsweise weist das Pigment eine Oberfläche von größer als oder gleich 85 m<sup>2</sup>/g auf und bevorzugter größer als oder gleich etwa 100 m<sup>2</sup>/g, wodurch es einer kleineren Primär/Aggregat-Partikelgröße entspricht. Es wurde gefunden, dass solche Oberflächen eine gleichförmigere Verteilung und eine wirksame Konzentration des Behandlungsmittels auf dem Pigment und eine höhere prozentuale Ausbeute an modifiziertem Pigment nach Nachbearbeitungstechniken bereitstellen. Wenn die bevorzugte höhere Oberfläche des Pigments (wodurch es einer geringeren Teilchengröße entspricht) nicht ohne weiteres erhältlich ist, ist es für den Fachmann ohne weiteres ersichtlich, dass das Pigment herkömmlichen Größenverminderungs- oder Reduktionstechniken unterzogen werden kann, wie beispielsweise Kugel- oder Strahlmahlen, um das Pigment auf die gewünschte Partikelgröße zu reduzieren.

**[0019]** In einer ersten erfindungsgemäßen Ausführungsform umfasst die Dispersion ein modifiziertes Pigment, an das mindestens zwei organische Gruppen gebunden sind. Mindestens zwei organische Gruppen bedeutet zwei Arten organischer Gruppen – organische Gruppe A und organische Gruppe B. Diese Gruppen können an das Pigment in beliebiger Reihenfolge gebunden sein. Jede organische Gruppe A und B umfasst mindestens eine ionische Gruppe, ionisierbare Gruppe oder ein Gemisch einer ionischen Gruppe und einer ionisierbaren Gruppe. Eine ionische Gruppe ist entweder anionisch oder kationisch und ist mit einem Gegenion der entgegengesetzten Ladung assoziiert, einschließlich anorganischer oder organischer Gegenionen wie beispielsweise Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NR'<sub>4</sub><sup>+</sup>, Acetat, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, R'SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, R'OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup>, wobei R' für Wasserstoff oder eine organische Gruppe wie beispielsweise eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- und/oder Alkylgruppe steht. Eine ionisierbare Gruppe ist eine Gruppe, die in der Lage ist, in dem verwendeten Medium eine ionische Gruppe zu bilden. Anionisierbare Gruppen bilden Anionen und kationisierbare Gruppen bilden Kationen. Organische ionische Gruppen umfassen diejenigen, die im US Patent Nr. 5,698,016 beschrieben ist, das in die vorliegende Beschreibung durch Bezugnahme vollständig aufgenommen wird.

**[0020]** Die organische Gruppe A umfasst vorzugsweise mindestens eine anionische oder anionisierbare Gruppe. Anionische Gruppen sind negativ geladene ionische Gruppen, die aus Gruppen erzeugt werden können, welche ionisierbare Substituenten aufweisen, die Anionen (anionisierbare Gruppen) bilden können, wie beispielsweise saure Substituenten. Sie können auch das Anion in den Salzen ionisierbarer Substituenten sein. Wenn der ionisierbare Substituent ein Anion bildet, weist der ionisierbare Substituent vorzugsweise einen pK<sub>a</sub> von weniger als 11 auf. Die anionische Gruppe kann darüber hinaus aus einer Spezies erzeugt werden, die ionisierbare Gruppen mit einem pK<sub>a</sub> von weniger als 11 aufweist und Salze von ionisierbaren Substituenten, die einen pK<sub>a</sub> von weniger als 11 aufweisen. Der pK<sub>a</sub> des ionisierbaren Substituenten bezieht sich auf den pK<sub>a</sub> des ionisierbaren Substituenten als Ganzes, nicht bloß auf den sauren Substituenten. Bevorzugter beträgt der pK<sub>a</sub> weniger als 10 und am meisten bevorzugt weniger als 9.

**[0021]** Repräsentative Beispiele für anionische Gruppen umfassen -COO<sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -HPO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -OPO<sub>3</sub><sup>-2</sup> und -PO<sub>3</sub><sup>-2</sup>. Repräsentative Beispiele für anionisierbare Gruppen umfassen -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -R'SH, -R'OH und -SO<sub>2</sub>NHCOR', wobei R' für Wasserstoff oder eine organische Gruppe wie beispielsweise eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- und/oder Alkylgruppe steht. Vorzugsweise ist die anionische oder anioni-

sierbare Gruppe eine Carbonsäuregruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine Phosphonsäuregruppe oder Salze davon.

**[0022]** Die organische Gruppe B umfasst vorzugsweise mindestens eine kationische oder kationisierbare Gruppe. Kationische Gruppen sind positiv geladene organische ionische Gruppen und können aus ionisierbaren Substituenten erzeugt werden, welche Kationen (kationisierbare Gruppen) bilden, wie beispielsweise protonierte Amine. Beispielsweise können Alkyl- oder Arylamine in sauren Medien unter Bildung von Ammoniumgruppen  $-NR'_2H^+$  protoniert werden, in denen  $R'$  eine organische Gruppe wie beispielsweise eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- und/oder Alkylgruppe darstellt. Vorzugsweise weist das Amin einen  $pK_b$  von weniger als 5 auf. Kationische Gruppen können auch positiv geladene organische ionische Gruppen sein. Beispiele umfassen quaternäre Ammoniumgruppen ( $-NR'_3^+$ ) und quaternäre Phosphoniumgruppen ( $-PR'_3^+$ ). Hier steht  $R'$  für Wasserstoff oder eine organische Gruppe wie beispielsweise eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- und/oder Alkylgruppe. Vorzugsweise ist die kationische oder kationisierbare Gruppe eine Aminogruppe oder ein Salz davon.

**[0023]** Die organische Gruppe A und die organische Gruppe B können unabhängig voneinander auch polymere Gruppen sein. Vorzugsweise umfassen die polymeren Gruppen die ionischen oder ionisierbaren Gruppen, die zuvor beschrieben wurden. Somit kann die organische Gruppe A eine polymere Gruppe sein, die ein oder mehrere anionische oder anionisierbare Gruppen umfasst. Beispiele umfassen, sind jedoch nicht auf diese beschränkt, Polysäuren wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymere von Acrylsäure oder Methacrylsäure, einschließlich Styrolacrylsäure-Polymere und hydrolysierten Derivaten von Maleinanhydrid-haltigen Polymeren. Die organische Gruppe B kann ebenfalls eine polymere Gruppe sein, die ein oder mehrere kationische oder kationisierbare Gruppen umfasst. Beispiele umfassen, sind jedoch nicht auf diese beschränkt, lineare oder verzweigte Polyamine wie Polyethylenimin (PEI), Oligomere von Ethylenimin (wie Pentaethylenamin, PEA) und Derivate von Polyethylenimin.

**[0024]** Die organische Gruppe A und die organische Gruppe B können beispielsweise Gruppen sein, die durch die Formel  $-X-Sp-[Polymer]R$  dargestellt werden. X, das direkt an das Pigment gebunden ist, steht für eine Arylen- oder Heteroarylengruppe oder eine Alkylengruppe und ist mit einer Sp-Gruppe substituiert. Sp steht für eine Spacer-Gruppe. Die Gruppe Polymer steht für eine polymere Gruppe, die Monomerstruktureinheiten oder multiple Monomergruppen oder beides umfasst. R steht für Wasserstoff, eine Bindung, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe. Vorzugsweise umfasst mindestens eine Art Monomergruppe mindestens eine ionische oder ionisierbare Gruppe. Somit umfasst vorzugsweise für die organische Gruppe A mindestens eine Monomerart eine anionische oder anionisierbare Gruppe und für die organische Gruppe B umfasst mindestens eine Monomerart eine kationische oder kationisierbare Gruppe. Die Gruppe Polymer kann darüber hinaus mit weiteren Gruppen substituiert sein. Die Gesamtzahl der Monomerstruktureinheiten, die das "Polymer" umfassen, ist vorzugsweise nicht größer als etwa 500 Monomerstruktureinheiten.

**[0025]** Die Gruppe Polymer kann jede Art polymerer Gruppe sein wie beispielsweise eine thermoplastische polymere Gruppe oder eine wärmehärtbare polymere Gruppe. 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 Gruppe Polymer ein statistisches Polymer, ein alternierendes Polymer, ein Pfropfpolymer, Blockpolymer, sternartiges Polymer und/oder kammartiges Polymer sein. Bevorzugte Beispiele für die Gruppe Polymer sind die zuvor beschriebenen.

**[0026]** Die Gruppe Sp steht für eine Spacer-Gruppe, die, so wie sie hier verwendet wird, eine Verknüpfung zwischen zwei Gruppen ist. Die Gruppe Sp kann eine Bindung oder eine chemische Gruppe sein. Beispiele für chemische Gruppen umfassen, sind jedoch nicht auf diese beschränkt,  $-CO_2-$ ,  $-O_2C-$ ,  $-CO-$ ,  $-OSO_2-$ ,  $-SO_3-$ ,  $-SO_2-$ ,  $SO_2C_2H_4O-$ ,  $-SO_2C_2H_4S-$ ,  $-SO_2C_2H_4NR-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NR-$ ,  $-NRCO-$ ,  $-CONR-$ ,  $-NRCO_2-$ ,  $-O_2CNR-$ ,  $-NRCONR-$ ,  $-NRCHOCH(CH_2CO_2R)-$ ,  $-NRCHOCH_2CH(CO_2R)-$ ,  $-N(COR)(CO)-$ , Imidgruppen, Arylengruppen, Alkylengruppen und dergleichen.  $-R$ , das gleich oder verschieden sein kann, steht für Wasserstoff oder eine organische Gruppe wie beispielsweise eine substituierte oder unsubstituierte Aryl- oder Alkylgruppe.

**[0027]** Die Gruppe X steht für eine Arylen- oder Heteroarylengruppe oder eine Alkylengruppe. X ist an das Pigment direkt gebunden und ist darüber hinaus mit einer Sp-Gruppe substituiert. Die aromatische Gruppe kann darüber hinaus mit jeder beliebigen Gruppe substituiert sein, beispielsweise einer oder mehreren Alkylgruppen oder Arylgruppen. Vorzugsweise ist die Arylengruppe Phenylen, Naphthylen oder Biphenylen, und die Heteroarylengruppe. Wenn X für eine Alkylengruppe steht, umfassen Beispiele hierfür, sind jedoch nicht auf diese beschränkt, substituierte oder unsubstituierte Alkylengruppen, die verzweigt oder unverzweigt sein kön-

nen. Die Alkylengruppe kann mit einer oder mehreren Gruppen wie beispielsweise aromatischen Gruppen substituiert sein. Beispiele umfassen, sind jedoch nicht auf diese beschränkt, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Gruppen wie Methylen-, Ethylen-, Propylen- oder Butylengruppen. Vorzugsweise ist X eine Arylengruppe.

**[0028]** Die Gruppe X kann mit einer oder mehreren funktionellen Gruppen substituiert sein. Beispiele für funktionelle Gruppen umfassen, sind jedoch nicht auf diese beschränkt, R<sup>'''</sup>, OR<sup>'''</sup>, COR<sup>'''</sup>, COOR<sup>'''</sup>, OCOR<sup>'''</sup>, Carboxylate, Halogene, CN, NR<sup>'''</sup><sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, Sulfonate, Sulfate, NR<sup>'''</sup>(COR<sup>'''</sup>), CONR<sup>'''</sup><sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> Phosphonate, Phosphate, N=NR<sup>'''</sup>, SOR<sup>'''</sup>, NSO<sub>2</sub>R<sup>'''</sup>, wobei R<sup>'''</sup>, das gleich oder verschieden sein kann, unabhängig Wasserstoff, verzweigte oder unverzweigte, substituierte oder unsubstituierte, gesättigte oder ungesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Kohlenwasserstoffe, z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, substituiertes oder unsubstituiertes Aryl, substituiertes oder unsubstituiertes Heteroaryl, substituiertes oder unsubstituiertes Alkaryl oder substituiertes oder unsubstituiertes Alkaryl ist.

**[0029]** Wie durch die zuvor angegebene Struktur gezeigt wird, ist die Gruppe Polymer durch die Spacer-Gruppe Sp an das Pigment gebunden. Es ist jedoch auch ersichtlich, dass, wenn R für eine Bindung steht, die verfügbare Bindung ebenfalls an das Pigment gebunden sein kann. Darüber hinaus kann die Gruppe Polymer durch geeignete Auswahl von Substituentengruppen auf den Strukturmonomereinheiten auch an mehreren Punkten entlang der Polymerkette an das Pigment gebunden sein. Diese Substituenten können auch Spacer-Gruppen oder -X-Sp-Gruppen wie zuvor beschrieben umfassen. Somit können diese Gruppen an jedem Ende oder an Punkten entlang des Rückgrats an das Pigment gebunden sein. Darüber hinaus können diese Gruppe beliebige Arten von Polymergruppen sein, wie statistische Polymere, alternierende Polymere, Pfropfpolymere, Blockpolymere, sternartige Polymere und/oder kammartige Polymere.

**[0030]** Für diese erste Ausführungsform werden die in den erfindungsgemäßen Dispersionen verwendeten modifizierten Pigmente modifiziert, wobei Verfahren verwendet werden, die dem Fachmann bekannt sind, so dass organische Gruppe an das Pigment gebunden werden. Beispielsweise können die in den erfindungsgemäßen Dispersionen verwendeten modifizierten Pigmente hergestellt werden, indem die in den US Patenten Nrn. 5,851,280, 5,698,016, 5,922,118 und 5,837,045 und in den PCT-Veröffentlichungen Nrn. WO 99/51690 und WO 00/22051 beschriebenen Verfahren angewendet werden, deren Beschreibungen hiermit durch Bezugnahme vollständig aufgenommen werden. Dadurch wird im Vergleich zu adsorbierten Gruppen wie beispielsweise Polymeren, Surfactants und dergleichen, eine stabilere Bindung der Gruppen auf dem Pigment bereitgestellt.

**[0031]** In dieser Ausführungsform kann die Menge einer jeden der gebundenen organischen Gruppen variiert werden, um die gewünschten Verhaltenseigenschaften zu erreichen, die im Folgenden beschrieben werden. Somit kann beispielsweise die Menge der organischen Gruppe A und der organischen Gruppe B jede beliebige Menge sein, die ein modifiziertes Pigment erzeugt, das, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, in einem pH-Bereich von zwischen etwa 5,0 und 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist.

**[0032]** In einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Dispersion ein modifiziertes Pigment, an das mindestens eine organische Gruppe gebunden ist, die mindestens eine anionische oder anionisierbare Gruppe und mindestens eine kationische oder kationisierbare Gruppe umfasst. In dieser Ausführungsform liegen sowohl eine anionische oder anionisierbare Gruppe als auch eine kationische oder kationisierbare Gruppe auf derselben organischen Gruppe vor. Die anionische oder anionisierbare Gruppe und die kationische oder kationisierbare Gruppe sind dieselben die zuvor beschrieben wurden. Vorzugsweise ist die anionische oder anionisierbare Gruppe eine Carbonsäuregruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine Phosphonsäuregruppe oder Salze davon. Die kationische oder kationisierbare Gruppe ist vorzugsweise eine Amingruppe oder ein Salz davon. Die organische Gruppe kann auch polymer sein. Somit kann die organische Gruppe eine Polymergruppe sein, die kationische oder kationisierbare Gruppen umfasst und darüber hinaus anionische oder anionisierbare Gruppen umfasst.

**[0033]** Vorzugsweise umfasst die organische Gruppe das Reaktionsprodukt aus mindestens einer organischen Gruppe A, die mindestens eine anionische oder anionisierbare Gruppe umfasst und mindestens einer organischen Gruppe B, die mindestens eine kationische oder kationisierbare Gruppe umfasst. Die organische Gruppe A und die organische Gruppe B sind wie zuvor beschrieben.

**[0034]** Für diese zweite Ausführungsform können die modifizierten Pigmente, die in den erfindungsgemäßen Dispersionen verwendet werden, mittels Verfahren hergestellt werden, die dem Fachmann bekannt sind, so dass organische Gruppen an das Pigment gebunden werden. Beispielsweise können die modifizierten Pigmente hergestellt werden, indem das Verfahren verwendet wird, das in der PCT-Veröffentlichung Nr. WO

01/51566 beschrieben ist, die hiermit in ihrer Gesamtheit durch Bezugnahme aufgenommen wird. Folgt man diesem Verfahren, können die Gruppen in beliebiger Reihenfolge umgesetzt werden. Es ist bevorzugt, dass eine Gruppe vor der Reaktion mit der zweiten Gruppe an das Pigment gebunden wird. Somit kann beispielsweise eine organische Gruppe A mit einer organischen Gruppe B, die an das Pigment gebunden ist, umgesetzt werden, um umgekehrt.

**[0035]** In dieser zweiten Ausführungsform kann die Menge an anionischen oder anionisierbaren Gruppen und kationischen oder kationisierbaren Gruppen variiert werden, um die gewünschten Verhaltenseigenschaften zu erhalten, die im Folgenden beschrieben werden. So kann beispielsweise die Menge der anionischen oder anionisierbaren Gruppe und der kationischen oder kationisierbaren Gruppe jede beliebige Menge sein, die ein modifiziertes Pigment erzeugt, das, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, in einem pH-Bereich von zwischen etwa 5,0 und 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist.

**[0036]** Wenn die gebundene organische Gruppe das Reaktionsprodukt aus mindestens einer organischen Gruppe A umfasst, die mindestens eine anionische oder anionisierbare Gruppe umfasst, und mindestens einer organischen Gruppe B umfasst, die mindestens eine kationische oder kationisierbare Gruppe umfasst, kann das Molverhältnis von organischer Gruppe A in Bezug auf organische Gruppe B ebenfalls variiert werden. Die molaren Mengen einer jeden Gruppe können mittels beliebiger auf diesem Gebiet bekannter Technik gemessen werden, einschließlich beispielsweise Titration und Elementaranalyse. Es ist bevorzugt, dass die organische Gruppe ein Molverhältnis von anionischen oder anionisierbaren Gruppen zu kationischen oder kationisierbaren Gruppen von weniger als 1 aufweist, wenn die organische Gruppe B an das Pigment gebunden ist. Bevorzugter beträgt das Molverhältnis von anionischen oder anionisierbaren Gruppen zu kationischen oder kationisierbaren Gruppen weniger als 0,75, und am meisten bevorzugt beträgt es weniger als 0,50. Somit ist die molare Menge an anionischen oder anionisierbaren Gruppen geringer als die molare Menge an kationischen oder kationisierbaren Gruppen, wenn die organische Gruppe B an das Pigment gebunden ist. Zusätzlich ist es bevorzugt, dass die organische Gruppe ein Molverhältnis von kationischen oder kationisierbaren Gruppen zu anionischen oder anionisierbaren Gruppen von weniger als 1 aufweist, wenn die organische Gruppe A an das Pigment gebunden ist. Bevorzugter ist ein Molverhältnis von weniger als 0,75, und am meisten bevorzugt ist ein Molverhältnis von weniger als 0,50. Wenn die organische Gruppe A an das Pigment gebunden ist, ist daher die molare Menge an kationischen oder kationisierbaren Gruppen geringer als die molare Menge an anionischen oder anionisierbaren Gruppen. Gleichgültig wie das modifizierte Pigment hergestellt wird, ist die Menge an gebundener organischer Gruppe jedoch so, dass das erhaltene modifizierte Pigment, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, in den im folgenden angegebenen pH-Bereichen ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist.

**[0037]** Eine besonders bevorzugte organische Gruppe ist eine solche, die das Reaktionsprodukt aus einer Amin-haltigen polymeren Gruppe (organische Gruppe A) und einem zyklischen Anhydrid (organische Gruppe B) umfasst. Am meisten bevorzugt ist es, wenn das Amin-haltige Polymer an das Pigment gebunden ist. Das Amin-haltige Polymer ist vorzugsweise Polyethylenimin (PRI), Oligomere von Ethylenimin (beispielsweise Pentaethylenamin, PEA) oder ein Derivat von Polyethylenimin. Das Anhydrid ist vorzugsweise ein substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches oder aliphatisches zyklisches Anhydrid, insbesondere Bernsteinsäureanhydrid.

**[0038]** Wie zuvor bereits angegeben, betrifft die vorliegende Erfindung Dispersionen, die ein Vehikel und ein modifiziertes Pigment umfassen. Für beide der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Ausführungsformen beträgt im Allgemeinen die Gesamtmenge an gebundenen organischen Gruppen von etwa 0,01 bis etwa 10,0 Mikromole organische Gruppe/m<sup>2</sup> Oberfläche des Pigments, gemessen mittels Stickstoffadsorption (BET-Verfahren). Beispielsweise beträgt die Menge an gebundenen organischen Gruppen von zwischen etwa 0,5 bis etwa 4,0 Mikromol/m<sup>2</sup>. Zusätzlich können die modifizierten Pigmente darüber hinaus zusätzliche gebundene organische Gruppen umfassen. Dies kann zu weiteren verbesserten Eigenschaften führen.

**[0039]** Die modifizierten Pigmente können gereinigt werden, indem sie gewaschen werden, beispielsweise mittels Filtration, Zentrifugation oder einer Kombination der beiden Verfahren, um nicht umgesetztes Rohmaterial, Nebenproduktsalze und andere Reaktionsverunreinigungen zu entfernen. Die Produkte können auch isoliert werden, beispielsweise durch Verdampfen oder sie können durch Filtration und Trocknen unter Verwendung von Verfahren, die dem Fachmann bekannt sind, gewonnen werden.

**[0040]** Die Dispersionen können auch gereinigt oder klassifiziert werden, um Verunreinigungen und andere unerwünschte freie Spezies zu entfernen, die in der Dispersion aufgrund des Herstellungsprozesses vorliegen können. Die Dispersion kann beispielsweise gereinigt werden, um jegliche unerwünschte freie Spezies, wie

beispielsweise nicht umgesetztes Behandlungsmittel, zu entfernen. Es können bekannte Techniken der Ultrafiltration/Diafiltration unter Verwendung einer Membran oder mittels Ionenaustausch verwendet werden, um die Dispersion zu reinigen und eine wesentliche Menge freier Ionen und unerwünschter Spezies zu entfernen. Ein optionaler Austausch von Gegenionschritten kann in dem Reinigungsprozess ebenfalls stattfinden, wodurch die Gegenionen, die einen Teil des modifizierten Pigments bilden, ausgetauscht werden oder mit alternativen Gegenionen (einschließlich z. B. amphiphilen Ionen) substituiert werden, wobei bekannte Ionenaustauschtechniken wie Ultrafiltration, reverse Osmose, Ionenaustauschsäulen und dergleichen verwendet werden. Besondere Beispiele für Gegenionen, die ausgetauscht werden können, umfassen, sind jedoch nicht auf diese beschränkt,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , Acetat und  $\text{Br}^-$ .

**[0041]** Die Dispersionen können mit einem Minimum zusätzlicher Komponenten (Additive und/oder Cosolventien) und Verarbeitungsschritten gebildet werden. Additive wie Surfactants und Cosolventien können jedoch ebenfalls enthalten sein.

**[0042]** Die Dispersionen der vorliegenden Erfindung umfassen modifizierte Pigmente, die, wenn sie in einem wässrigen Medium gemessen werden, in einem pH-Bereich von zwischen etwa 5,0 und 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweisen. Das Zetapotential ist die Potentialdifferenz zwischen der Abscherschicht und der Flüssigkeitsmasse jenseits der elektrischen Doppelschicht nahe der Oberfläche eines Partikels. Das Zetapotential kann nicht direkt gemessen werden, es kann jedoch aus einer Reihe von Techniken, die auf diesem Gebiet bekannt sind, berechnet werden. Beispielsweise kann eine Dispersion von Partikeln in einer Lösung, die einen Elektrolyten enthält, zwischen geladenen Elektroden angeordnet werden und das Zetapotential der Partikel kann dann aus der gemessenen elektrophoretischen Mobilität berechnet werden. Eine vollständigere Diskussion des Zetapotentials ist in R.J. Hunter, Zeta Potential in Colloid Science (Academic Press, 1981) angegeben.

**[0043]** Das Zetapotential eines Partikels, beispielsweise eines modifizierten Pigments, hängt von mehreren Faktoren einschließlich des pHs ab. Wenn beispielsweise der pH einer Dispersion, die ein Partikel enthält, verändert wird, nimmt das Zetapotential des Partikels negativ oder positiv zu, je nach seiner Oberflächenchemie. Schließlich reicht das Zetapotential eine Asymptote bei einem negativen oder positiven Maximalwert. Dieses maximale Zetapotential ist der Punkt, an dem der Wert sich mit dem pH nicht länger verändert.

**[0044]** Ein Partikel kann auch ein Zetapotential von 0,0 mV aufweisen. Der Punkt, an dem ein Partikel ein Netto-Zetapotential von null aufweist, wird oftmals als isoelektrischer Punkt bezeichnet, ist abhängig vom pH sowie den Eigenschaften der Partikeloberfläche. Wenn daher der pH einer Dispersion, die ein Partikel enthält, verändert wird, kann die Oberflächenladung bis zu dem Punkt neutralisiert werden, an dem keine Nettoladung vorliegt.

**[0045]** Die erfindungsgemäßen Dispersionen, die ein Vehikel und ein modifiziertes Pigment umfassen, weisen, wenn sie in einem wässrigen Medium gemessen werden, bei einem pH von zwischen etwa 5,0 und etwa 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV auf.

**[0046]** Das wässrige Medium kann jedes Medium sein, das Wasser enthält, welches für die Messung des Zetapotentials brauchbar ist. Typischerweise enthält das wässrige Medium wasserlösliche Salze wie KCl. Vorzugsweise weisen die modifizierten Pigmente bei einem pH von zwischen etwa 6,0 und etwa 10,0, und bevorzugter zwischen etwa 8,0 und 10,0 ein Zetapotential von 0,0 mV auf.

**[0047]** In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die in den erfindungsgemäßen Dispersionen verwendeten modifizierten Pigmente darüber hinaus ein maximales Zetapotential von  $\pm 50$  mV und bevorzugter  $\pm 35$  mV auf. Wenn daher der pH der Dispersion erhöht (oder erniedrigt) wird, erreicht der Wert des Zetapotentials diesen Maximalwert und verändert sich bei weiterem Erhöhen (oder Erniedrigen) des pH dann nicht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weisen die modifizierten Pigmente bei einem pH von größer als etwa 6,0 ein maximales negatives Zetapotential von zwischen 0,0 und  $-35,0$  mV auf und bei einem pH von weniger als etwa 10,0 ein maximales positives Zetapotential von zwischen 0,0 und  $+35,0$  mV auf.

**[0048]** Es ist gefunden worden, dass die in den erfindungsgemäßen Dispersionen verwendeten modifizierten Pigmente, die hier beschrieben werden, bei hohem pH ein negatives Zetapotential und bei niedrigem pH ein positives Zetapotential aufweisen. Es wurde beispielsweise gefunden, dass die modifizierten Pigmente unter alkalischen Bedingungen ein maximales negatives Zetapotential aufweisen und wenn der pH erniedrigt wird, bei einem pH von zwischen etwa 5,0 und etwa 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV erreichen. Wenn der pH weiter erniedrigt wird, erreicht die Dispersion unter sauren Bedingungen ein positives Zetapotentialmaximum. Die-



ser Effekt wird in [Fig. 1](#) weiter veranschaulicht. Es ist gefunden worden, dass diese modifizierten Pigmente bei hohem oder niedrigem pH dispergierbar sind, bei einem mittleren pH jedoch nicht dispergierbar sind, und daher in Tintenzusammensetzungen ein verbessertes Verhalten verleihen.

**[0049]** Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus Tintenstrahl-tintenzusammensetzungen, die ein flüssiges Vehikel und ein modifiziertes Pigment umfassen. Das modifizierte Pigment ist wie zuvor für die erfindungsgemäßen Dispersionen beschrieben und umfasst ein Pigment, das gebundene organische Gruppen aufweist. Das modifizierte Pigment weist, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, bei einem pH von zwischen etwa 5,0 und etwa 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV auf.

**[0050]** Im Allgemeinen besteht eine Tintenzusammensetzung aus einem Vehikel, das als ein Träger funktioniert und einem Färbemittel wie beispielsweise einem Farbstoff oder Pigment. Es können Additive und/oder Cosolventien eingearbeitet sein, um die Tinte so einzustellen, dass das gewünschte Verhalten erreicht wird. Das Vehikel für die erfindungsgemäßen Tintenstrahl-tintenzusammensetzungen kann entweder ein wässriges oder nicht-wässriges Vehikel sein. Vorzugsweise ist das Vehikel ein wässriges Vehikel und die Tintenstrahl-tintenzusammensetzung ist eine wässrige Tintenstrahl-tintenzusammensetzung.

**[0051]** Die erfindungsgemäßen Tintenstrahl-tintenzusammensetzungen können mit einem Minimum weiterer Komponenten (Additive und/oder Cosolventien) und Verfahrensschritte gebildet werden. Die modifizierten Pigmente sind dieselben wie die zuvor beschriebenen und liegen in den Tintenstrahl-tintenzusammensetzungen in einer Menge vor, die bewirkt, dass die gewünschte Bildqualität bereitgestellt wird (z.B. optische Dichte), ohne das Verhalten der Tintenstrahl-tinte nachteilig zu beeinflussen. Typischerweise liegt das modifizierte Pigment beispielsweise in einer Menge im Bereich von etwa 0,0% bis etwa 20%, bezogen auf das Gewicht der Tinte, vor. Zur Erfindung gehört auch die Verwendung einer Formulierung, die ein Gemisch aus den hier beschriebenen modifizierten Pigmenten und unmodifizierten Pigmenten oder modifizierten Pigmenten oder beidem enthält.

**[0052]** Es können auch geeignete Additive in diese Tintenstrahl-tintenzusammensetzungen eingearbeitet werden, um ihnen eine Reihe erwünschter Eigenschaften zu verleihen, während gleichzeitig die Stabilität der Zusammensetzungen aufrechterhalten wird. Beispielsweise können Surfactants zugegeben werden, um die kolloidale Stabilität der Zusammensetzung weiter zu verbessern. Andere Additive sind in der Technik gut bekannt und umfassen Befeuchtungsmittel, Biozide, Bindemittel, Trocknungsbeschleuniger, Eindringmittel und dergleichen. Die Menge eines speziellen Additivs hängt ab von einer Vielzahl von Faktoren, sie liegen jedoch im Allgemeinen in einer Menge im Bereich zwischen 0% und 40% vor.

**[0053]** Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen Tintenstrahl-tintenzusammensetzungen weitere Farbstoffe aufweisen, um die Farbbalance zu modifizieren und die optische Dichte einzustellen. Solche Farbstoffe umfassen Lebensmittelfarbstoffe, FD&C-Farbstoffe, Säurefarbstoffe, Direktfarbstoffe, Reaktivfarbstoffe, Derivate von Phthalocyaninsulfonsäuren, einschließlich Kupfer-Phthalocyaninderivaten, Natriumsalzen, Ammoniumsalzen, Kaliumsalzen, Lithiumsalzen und dergleichen.

**[0054]** Die Tintenstrahl-tintenzusammensetzungen können gereinigt und/oder klassifiziert werden, wobei Verfahren wie die zuvor für die modifizierten Pigmente und deren Dispersionen beschriebenen verwendet werden. Gegebenenfalls kann auch ein Gegenionenaustausch genutzt werden. Auf diese Weise können unerwünschte Verunreinigungen oder unerwünschte große Partikel entfernt werden, um eine Tinte mit guten Gesamteigenschaften zu erzeugen.

**[0055]** Die vorliegende Erfindung betrifft darüber hinaus ein Tintenstrahlverbrauchsset, das ein Substrat und eine Tintenstrahl-tintenzusammensetzung umfasst. Die Tintenstrahl-tintenzusammensetzung ist wie zuvor beschrieben und umfasst ein flüssiges Vehikel und ein modifiziertes Pigment, das gebundene organische Gruppen aufweist. Das modifizierte Pigment weist, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, bei einem pH von zwischen etwa 4,0 und etwa 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV auf. In dem Tintenstrahlverbrauchsset kann die Tintenstrahl-tintenzusammensetzung unter Verwendung eines jeden auf diesem Gebiet bekannten Tintenstrahl-druckverfahrens aufgebracht werden, wie beispielsweise Thermodruck, piezoelektrisches Drucken und Continuous-Inkjet-Druck.

**[0056]** Das Substrat kann jedes geeignete Substrat sein, auf das die Tinte aufgebracht werden kann. Beispiele umfassen Papier, beschichtetes oder laminiertes Papier, Card Stock, transparenten Film, Textilien oder Kunststoffe. Vorzugsweise weist das Substrat einen Oberflächen-pH von zwischen etwa 4,0 und etwa 8,0 auf.

**[0057]** Ein bevorzugtes erfindungsgemäßes Tintenstrahlverbrauchsset ist eines, bei dem der Oberflächen-pH des Substrats in den pH-Bereich fällt, bei dem das modifizierte Pigment der Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist. Das Aufbringen einer erfindungsgemäßen Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung auf ein Substrat mit einem solchen Oberflächen-pH führt zu verbesserten Druckeigenschaften, wie optische Dichte, Schmierfestigkeit und Kontrolle gegen Ausbluten. Bevorzugter beträgt der Unterschied des Oberflächen-pH des Substrats und des pH, bei dem das modifizierte Pigment der Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist, nicht mehr als 2. Daher liegt der isoelektrische Punkt des Pigments der Tintenzusammensetzung im Wesentlichen nahe dem Oberflächen-pH des Substrats.

**[0058]** Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, die jedoch lediglich beispielhafter Natur sein sollen.

## BEISPIELE

### Beispiele 1–4

**[0059]** Es wurde die folgende allgemeine Vorgehensweise zur Herstellung der Dispersionen der Beispiele 1–4 verwendet. Die für jedes Beispiel verwendeten Reagensmengen sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Beispiel	Menge an PEI-1200-modifizierter Pigmentdispersion (g)	Menge an 1 M NaOH (g)	Menge an Bernsteinsäureanhydrid (mg)	Menge an zusätzlichem entionisiertem Wasser (g)
1	13,33	0,32	16	6,2
2	13,33	0,82	41	5,8
3	13,33	1,6	82	5
4	13,33	3,2	163	3,5
Vergleichsbeispiel 1	13,33	8,2	408	0

**[0060]** Es wurde eine wässrige Dispersion eines Polyethylenimin (PEI)-modifizierten Pigments gemäß der in Beispiel 4 der PCT-Veröffentlichung Nr. WO 01/51566 beschriebenen Vorgehensweise hergestellt. Insbesondere wurde der APSES-behandelte Ruß, der in Beispiel B der PCT-Veröffentlichung Nr. WO 01/51566 beschrieben ist, aus Black Pearls® 700 Ruß (erhältlich von Cabot Corporation) und Aminophenyl-(2-(sulfatoethyl)-sulfon hergestellt. Der APSES-behandelte Ruß wurde dann zu einer wässrigen Lösung aus Polyethylenimin (PEI) mit einem MG von 1200 (PEI-1200, erhältlich von BASF Cooperation, Charlotte, NC) zugegeben, wie in Beispiel 4 weiter beschrieben wird. Das erhaltene modifizierte PEI-1200 Pigment wies eine Konzentration an gebundenem Stickstoff von 1,7 mMol/g auf. Nimmt man an, dass sämtliche der Stickstoffgruppen Amingruppen waren, lagen auf dem modifizierten Pigment 1,7 mMol/g Amingruppen vor.

**[0061]** Eine 15%-ige wässrige Feststoffdispersion des modifizierten PEI-1200 Pigments wurde hergestellt und zu diesem wurden auf einmal 1 M NaOH zugegeben. Das Gemisch ließ man etwa 1 Stunde lang rühren. Dann wurden verschiedene Mengen Bernsteinsäureanhydrid (erhältlich von Aldrich Chemical, Milwaukee, WI) in kleinen Portionen über 10 Minuten zugegeben. Es wurde eine weitere Menge entionisiertes Wasser zugegeben, um den Feststoffgehalt des modifizierten Pigments auf etwa 10% zu verdünnen. Das erhaltene Gemisch wurde über Nacht gerührt. Das Rohprodukt wurde dann mittels Diafiltration gereinigt (das Diafiltrationsmodul wies ein 0,05 Micron-Rating auf und ist von Spectrum Lab, Rancho Dominguez, CA erhältlich), wobei zunächst 10 Volumen einer 0,1 M NaOH und dann 20 Volumen entionisiertes Wasser verwendet wurden.

**[0062]** Die Dispersion von Vergleichsbeispiel 1 wurde gemäß den in der PCT-Veröffentlichung Nr. WO 01/51566 beschriebenen Verfahren hergestellt, wobei dieselben Ausgangsmaterialien wie in den erfindungsgemäßen Beispielen 1–4 mit den in Tabelle 1 angegebenen Reagensmengen verwendet wurden.

**[0063]** Die Molmengen an Amingruppen und Bernsteinsäureanhydridgruppen sowie das Molverhältnis von Bernsteinsäureanhydridgruppe zu Amingruppe ist in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Beispiel	mMol Amingruppen	mMol Bernsteinsäureanhydridgruppen	Molverhältnis von Bernsteinsäureanhydridgruppen zu Amingruppen
1	3,4	0,16	0,05
2	3,4	0,41	0,12
3	3,4	0,82	0,24
4	3,4	1,63	0,48
Vergleichsbeispiel 1	3,4	4,08	1,20

**[0064]** Die Eigenschaften der Dispersionen der Beispiele 1-4 und des Vergleichsbeispiels 1 wurden gemessen. Die mittlere Volumenpartikelgröße wurde mittels des Verfahrens der dynamischen Lichtstreuung unter Verwendung eines MICROTRAC® Ultrafine Particle Analyzer (erhältlich von Honeywell, Minneapolis, MN) in entweder entionisiertem Wasser oder pH-gepufferten Lösungen bestimmt. Das Zetapotential wurde mittels Elektrophorese bestimmt, wobei ein Zeta Plus Zeta Potential Analyzer (erhältlich von Brookhaven Instrument Corp. in Holtsville, NY) in 1 mM KCl für einen pH von weniger als 6 verwendet wurde, Lösungen mit höherem pH wurden hergestellt, indem geringe Mengen von 1 mM NaOH in eine 1 mM KCl-Lösung zugegeben wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und [Fig. 2](#) dargestellt.

Tabelle 3

Beispiel	Mittlere Volumenpartikelgröße (nm)	Zetapotential vs pH					
		pH	5,55	8,66	9,18	9,81	10,32
1	135 (in entionisiertem Wasser)	Zetapotential (mV)	32	24	11	-6	-15
2	133 (in entionisiertem Wasser)	pH	5,7	8,56	9,03	9,43	9,98
		Zetapotential (mV)	32	6	-4	-10	-23
3	130 (in entionisiertem Wasser)	pH	5,3	7,9	8,8	9,56	-
		Zetapotential (mV)	29	7	-14	-25	-
4	139 (in Puffer pH 10)	pH	5,7	6,3	7,5	9,03	10,11
		Zetapotential (mV)	22	-3	-18	-27	-29
Ver-gl.bsp 1	140 (in entionisiertem Wasser)	pH	5,5	-	-	-	-
		Zetapotential (mV)	-30	-	-	-	-

**[0065]** Die Ergebnisse in Tabelle 3 und [Fig. 2](#) zeigen, dass, wenn die zugegebene Konzentration an Bernsteinsäureanhydrid variiert, der isoelektrische Punkt der Enddispersionen in einem pH-Bereich von etwa 6 bis etwa 10 fällt. Die Zetapotentialmaxima dieser Dispersionen betragen  $\pm 35$  mV. Das Zetapotential ist bei höheren pHs negativ und niedrigeren pHs positiv. In Vergleichsbeispiel 1 wies die Dispersion bei einem pH von 5,5 ein Zetapotential von -30 mV auf. Der pH, bei dem das Zetapotential dieses Pigments 0,0 mV wäre, würde daher etwa 4 sein.

**[0066]** Es wurde gefunden, dass die Dispersionen der Beispiele 1-4 einzigartige Zetapotentialeigenschaften gegenüber denjenigen von Vergleichsbeispiel 1 aufweisen und es wird erwartet, dass sie verbesserte Verhaltenseigenschaften in den speziellen Anwendungen, in denen sie letztendlich eingesetzt werden, ergeben. Beispielsweise wird erwartet, dass wässrige Tintenstrahlintenzusammensetzungen, die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Dispersionen hergestellt wurden, verbesserte optische Dichte, Schmierfestigkeit und Kontrolle gegen Ausbluten aufweisen, wenn sie auf ein Substrat aufgestrahlt werden, das einen Oberflächen-pH von zwischen etwa 4,0 und 8,0 aufweist.

**[0067]** Die Dispersionen der vorliegenden Erfindung können daher in einem breiten Spektrum wässriger und nicht-wässriger Anwendungen brauchbar sein, in denen die Kontrolle über das Zetapotential des Pigments notwendig ist. Dies gilt insbesondere für Tintenstrahlintenzusammensetzungen, bei denen der isoelektrische

Punkt des Pigments nahe des Oberflächen-pHs des Substrats liegt.

### Patentansprüche

1. Dispersion, umfassend: a) ein Vehikel, und b) ein modifiziertes Pigment, welches ein Pigment umfasst, an das mindestens zwei organische Gruppen gebunden sind, wobei das modifizierte Pigment, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, bei einem pH zwischen 5,0 und 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist.
2. Dispersion nach Anspruch 1, wobei das modifizierte Pigment bei einem pH zwischen 6,0 und 10,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist.
3. Dispersion nach Anspruch 2, wobei das modifizierte Pigment bei einem pH zwischen 8,0 und 10,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist.
4. Dispersion nach Anspruch 1, wobei an das modifizierte Pigment in beliebiger Reihenfolge mindestens eine organische Gruppe A, die mindestens eine anionische oder anionisierbare Gruppe umfasst und mindestens eine organische Gruppe B, die mindestens eine kationische oder kationisierbare Gruppe umfasst, gebunden ist.
5. Dispersion nach Anspruch 4, wobei die anionische oder anionisierbare Gruppe eine Carbonsäuregruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine Phosphonsäuregruppe oder Salze davon ist.
6. Dispersion nach Anspruch 4, wobei die kationische oder kationisierbare Gruppe eine Amingruppe oder Salze davon ist.
7. Dispersion nach Anspruch 1, wobei das modifizierte Pigment darüber hinaus ein Zetapotential-Maximum von  $\pm 50,0$  mV aufweist.
8. Dispersion nach Anspruch 7, wobei das modifizierte Pigment darüber hinaus ein Zetapotential-Maximum von  $\pm 35,0$  mV aufweist.
9. Dispersion nach Anspruch 1, wobei das modifizierte Pigment darüber hinaus bei einem pH von größer als 6,0 ein negatives Zetapotential-Maximum zwischen 0,0 und  $-35,0$  mV aufweist und bei einem pH von weniger als 10,0 ein positives Zetapotential-Maximum zwischen 0,0 und  $+35,0$  mV aufweist.
10. Dispersion nach Anspruch 1, wobei das Pigment ein blaues Pigment, ein schwarzes Pigment, ein braunes Pigment, ein Cyanpigment, ein grünes Pigment, ein weißes Pigment, ein violettes Pigment, ein Magenta-pigment, ein rotes Pigment, ein oranges Pigment, ein gelbes Pigment, Schattierungen davon oder Gemische davon ist.
11. Dispersion nach Anspruch 1, wobei das Pigment Ruß ist.
12. Dispersion nach Anspruch 1, wobei das flüssige Vehikel ein wässriges Vehikel ist.
13. Dispersion nach Anspruch 1, wobei die Dispersion eine Tintenstrahlntenzusammensetzung ist.
14. Dispersion, umfassend: a) ein Vehikel, und b) ein modifiziertes Pigment, welches ein Pigment umfasst, an das mindestens eine organische Gruppe gebunden ist, wobei die organische Gruppe mindestens eine anionische oder anionisierbare Gruppe und mindestens eine kationische oder kationisierbare Gruppe aufweist, und wobei das modifizierte Pigment, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, bei einem pH zwischen 5,0 und 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist.
15. Dispersion nach Anspruch 14, wobei das modifizierte Pigment bei einem pH zwischen 6,0 und 10,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist.
16. Dispersion nach Anspruch 15, wobei das modifizierte Pigment bei einem pH zwischen 8,0 und 10,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist.
17. Dispersion nach Anspruch 14, wobei die organische Gruppe das Reaktionsprodukt aus mindestens ei-

ner organischen Gruppe A, die mindestens eine anionische oder anionisierbare Gruppe umfasst, und mindestens einer organischen Gruppe B, die mindestens eine kationische oder kationisierbare Gruppe umfasst, umfasst.

18. Dispersion nach Anspruch 17, wobei die organische Gruppe ein Mol-Verhältnis von anionischen oder anionisierbaren Gruppen zu kationischen oder kationisierbaren Gruppen von weniger als 1 aufweist und wobei die organische Gruppe B an das Pigment gebunden ist.

19. Dispersion nach Anspruch 17, wobei die organische Gruppe ein Mol-Verhältnis von kationischen oder kationisierbaren Gruppen zu anionischen oder anionisierbaren Gruppen von weniger als 1 aufweist, und wobei die organische Gruppe A an das Pigment gebunden ist.

20. Dispersion nach Anspruch 14, wobei die anionische oder anionisierbare Gruppe eine Carbonsäuregruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine Phosphonsäuregruppe oder Salze davon ist.

21. Dispersion nach Anspruch 14, wobei die kationische oder kationisierbare Gruppe eine Amingruppe oder Salze davon ist.

22. Dispersion nach Anspruch 17, wobei die organische Gruppe A Polyethylenimin und die organische Gruppe B ein substituiertes oder unsubstituiertes aromatisches oder aliphatisches cyclisches Anhydrid ist.

23. Dispersion nach Anspruch 22, wobei das aliphatische cyclische Anhydrid Bernsteinsäureanhydrid ist.

24. Dispersion nach Anspruch 14, wobei das modifizierte Pigment darüber hinaus ein Zetapotential-Maximum von  $\pm 50,0$  mV aufweist.

25. Dispersion nach Anspruch 24, wobei das modifizierte Pigment darüber hinaus ein Zetapotential-Maximum von  $\pm 35,0$  mV aufweist.

26. Dispersion nach Anspruch 14, wobei das modifizierte Pigment darüber hinaus bei einem pH größer als 6,0 ein negatives Zetapotential-Maximum zwischen 0,0 und  $-35,0$  mV aufweist und bei einem pH kleiner als 10,0 ein positives Zetapotential-Maximum zwischen 0,0 und  $+35,0$  mV aufweist.

27. Dispersion nach Anspruch 14, wobei das Pigment ein blaues Pigment, ein schwarzes Pigment, ein braunes Pigment, Cyanpigment, ein grünes Pigment, ein weißes Pigment, ein violettes Pigment, ein Magentapigment, ein rotes Pigment, ein oranges Pigment, ein gelbes Pigment, Schattierungen davon oder Gemische davon ist.

28. Dispersion nach Anspruch 14, wobei das Pigment Ruß ist.

29. Dispersion nach Anspruch 14, wobei das flüssige Vehikel ein wässriges Vehikel ist.

30. Dispersion nach Anspruch 14, wobei die Dispersion eine Tintenstrahlintenzusammensetzung ist.

31. Tintenstrahlverbrauchsset, umfassend:

(i) Ein Substrat, das einen Oberflächen-pH zwischen 4,0 und 8,0 aufweist; und

(ii) Eine Tintenstrahlintenzusammensetzung, die umfasst: a) ein flüssiges Vehikel; und b) ein modifiziertes Pigment, welches ein Pigment umfasst, an das mindestens zwei organische Gruppen gebunden sind, wobei das modifizierte Pigment, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, bei einem pH zwischen 4,0 und 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist.

32. Tintenstrahlverbrauchsset nach Anspruch 31, wobei der Oberflächen-pH des Substrates und der pH, bei dem das modifizierte Pigment ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist, sich nicht um mehr als 2 unterscheiden.

33. Tintenstrahlverbrauchsset, umfassend:

(i) Ein Substrat, das einen Oberflächen-pH zwischen 4,0 und 8,0 aufweist; und

(ii) Eine Tintenstrahlintenzusammensetzung, die umfasst: a) ein flüssiges Vehikel; und b) ein modifiziertes Pigment, welches ein Pigment umfasst, an das mindestens eine organische Gruppe gebunden ist, wobei die organische Gruppe eine anionische oder anionisierbare Gruppe und eine kationische oder kationisierbare Gruppe

pe umfasst, und wobei das modifizierte Pigment, wenn es in einem wässrigen Medium gemessen wird, bei einem pH zwischen 4,0 und 11,0 ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist.

34. Tintenstrahlverbrauchsset nach Anspruch 33, wobei der Oberflächen-pH des Substrates und der pH, bei dem die Tintenstrahlintensitätszusammensetzung ein Zetapotential von 0,0 mV aufweist, sich nicht um mehr als 2 unterscheiden.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

FIG 1

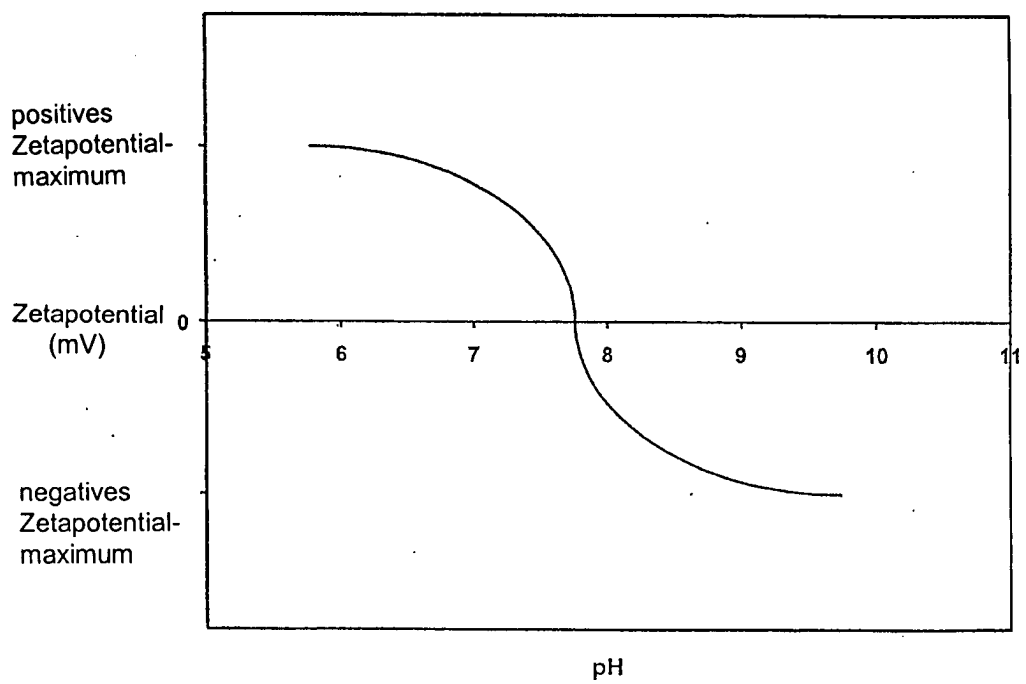


FIG 2

