



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 11 619 T2 2006.12.07**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 300 422 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 11 619.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 256 513.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.09.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.04.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **24.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.12.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 2/22 (2006.01)**

C08F 4/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
956431 20.09.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
**Hewlett-Packard Development Co., L.P., Houston,
Tex., US**

(72) Erfinder:
**Ganapathiappan, Sivapackia, Los Altos, CA
94022, US**

(74) Vertreter:
**Schoppe, Zimmermann, Stöckeler & Zinkler, 82049
Pullach**

(54) Bezeichnung: **Amphiphatische Polymerpartikel und Verfahren zu deren Herstellung**

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

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

Beschreibung

[0001] Das technische Gebiet bezieht sich auf amphipathische Polymerteilchen, Tintenzusammensetzungen, die dieselben beinhalten, und Verfahren zur Herstellung der Teilchen und der Tinten. Insbesondere bezieht sich das technische Gebiet auf Polymerteilchen, die als Dispersionsmittel und Bindemittel in Tintenzusammensetzungen dienen, und die die Suspensionsstabilität, Wasserechtheit, Schmierbeständigkeit und Lichtechnheit der Tinten erhöhen.

[0002] Tinten sind unter den ältesten bekannten Technologien. Historiker glauben, dass Tinten in China und Ägypten bereits um 2500 v.Chr. eingesetzt wurden. Trotzdem treten weiterhin wesentliche Fortschritte in der Tintentechnik auf, insbesondere bei der Formulierung von Zusammensetzungen zur Verwendung in moderneren Abgabevorrichtungen, wie z.B. Tintenstrahldruckern.

[0003] Tinten zur Verwendung in Tintenstrahldruckern weisen allgemein einen wässrigen Träger und ein Farbmittel auf. Das Farbmittel kann ein Farbstoff oder ein Pigment sein – wobei die Unterscheidung die ist, dass Farbstoffe in wässrigen und/oder organischen Lösungsmitteln löslich sind, wohingegen Pigmente relativ unlöslich sind.

[0004] Tinten, die lösliche Farbstoffe beinhalten, zeigen jedoch zahlreiche Probleme. Diese Probleme umfassen: schlechte Wasserechtheit; schlechte Lichtechnheit; Verstopfen der Tintenstrahlkanäle als ein Ergebnis einer Lösungsmittelverdampfung, Veränderungen an der Farbstofflöslichkeit und/oder Farbstoffkristallisierung; Zerfließen und Ineinanderlaufen auf der gedruckten Seite; schlechte Wärmestabilität; und chemische Instabilität, einschließlich, jedoch nicht ausschließlich, einer schlechten Oxidationsbeständigkeit.

[0005] Viele dieser Probleme werden durch ein Ersetzen der Farbstoffe durch Pigmente minimiert. Allgemein weisen Pigmente verglichen mit Farbstoffen überlegene Eigenschaften auf, einschließlich einer guten Wasserechtheit, einer guten Lichtechnheit, einer Wärmestabilität, einer Oxidationsstabilität und einer Kompatibilität mit Papier. Schwierigkeiten sind jedoch bei der Beibehaltung der Pigmente in einer stabilen und einheitlichen Suspension anzutreffen. Wenn die Pigmente koagulieren und/oder aus der Suspension ausfallen, wird die Verwendbarkeit der Tinte stark geschmälert, wenn nicht vollständig zerstört.

[0006] Polymerdispersionsmittel werden oft eingesetzt, um die Lagerdauer der Pigmentsuspensionen zu erhöhen. Allgemein ausgedrückt beinhalten diese Dispersionsmittel hydrophobe Gruppen, die durch Säure-Basis-Wechselwirkungen, Van der Waals-Kräfte oder physische Verhakung oder Einschluss auf die Pigmentteilchenoberflächen absorbieren. Zusätzlich beinhalten die Dispersionsmittel hydrophile Gruppen, die sich heraus in das wässrige Medium erstrecken. Auf diese Weise ordnen die Dispersionsmittel das Pigment dem wässrigen Träger zu.

[0007] In dem Dispersionsmittel sind große Teilchen unerwünscht, da diese den Tintenstrahl verstopfen und es schwierig ist, dieselben über einen langen Zeitraum ohne Absetzen in Wasser zu suspendieren. Ferner ist es schwierig, die Identität, Länge, das Gewicht und die Verteilung der hydrophoben und hydrophilen Gruppen in dem Polymerdispersionsmittel genau zu steuern. Wenn diese Eigenschaften nicht kontrolliert werden, ist das Dispersionsmittel unter Umständen nicht in der Lage, die wasserunlöslichen Pigmente vollständig zu bedecken, um eine elektrostatische Schicht zu erzeugen, die eine Aggregation verhindert. In einigen Fällen könnte das Dispersionsmittel sogar als ein Flockungsmittel wirken, was der Gegensatz zu der erwünschten Wirkung ist.

[0008] Unabhängig von dem eingesetzten Farbmittel ist das Haften der Tinte auf dem Substrat immer ein Hauptproblem. Farbmittel müssen chemisch oder physisch an die behandelte Oberfläche, z.B. Papier, gebunden sein, um ein Zerfließen, Verschmieren oder Abrubbeln, nachdem die Tinte getrocknet ist, zu verhindern. Entsprechend werden oft Polymerbindemittel eingesetzt, um das Farbmittel chemisch und/oder physisch einzuschließen.

[0009] Der vorliegende Erfinder hat auf dem Gebiet der Tinten viel Forschung unternommen. Ein Großteil dieser Arbeit richtet sich auf Polymerdispersionsmittel und/oder -bindemittel. Patente, die über diese Arbeit ausgegeben wurden, umfassen die folgenden: US-Patent Nr. 5,972,552; US-Patent Nr. 5,973,025; US-Patent Nr. 5,990,202; US-Patent Nr. 6,027,844; US-Patent Nr. 6,057,384; US-Patent Nr. 6,090,193; US-Patent Nr. 6,117,222; US-Patent Nr. 6,248,161 B1; und US-Patent Nr. 6,248,805 B1. Es bleibt jedoch ein Bedarf nach Tinten, die in Tintenstrahldruckern verwendet werden können, die eine verbesserte Lagerdauer, Wasserechtheit, Schmierbeständigkeit und Lichtechnheit zeigen.

[0010] Die Erfindung richtet sich auf amphipathische Polymerteilchen, die sowohl als Dispersionsmittel als auch als Bindemittel in Tinten auf Wasserbasis dienen. Die Teilchen weisen einen durchschnittlichen Durchmesser von 50 bis 400 nm mit einer vorbestimmten Struktur auf, was dieselben ideal zur Beinhaltung in einer beliebigen Tinte macht, die für Tintenstrahldrucker vertrieben wird.

[0011] Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel sind die Polymerteilchen aus einer Kombination aus hydrophilen und hydrophoben ungesättigten Monomeren formuliert. Ein Kombinieren von hydrophilen und hydrophoben Moietäten in die Polymerteilchen ermöglicht eine Zuordnung zwischen dem wässrigen Träger der Tinte und wasserunlöslichen Komponenten. Diese Zuordnung wiederum erhöht die Stabilität der Suspension und dadurch die Lagerdauer der Tinte. Wenn die Tinte auf ein Substrat, wie z.B. Papier, aufgetragen wird, binden die Teilchen die Farbmittel an das Substrat, indem ein Film über den Farbmitteln gebildet wird. Der Film verleiht dem Bild in Tinte eine überragende Beständigkeit, wie z.B. Wasserechtheit, Schmierbeständigkeit und Lichtechnlichkeit.

[0012] Bei einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel ist ein wasserlöslicher Farbstoff mit einer polymerisierbaren funktionellen Gruppe in die Polymerteilchen formuliert. Die optische Dichte des Farbstoffs bleibt erhalten, da dieser außerhalb des Teilchens in der Wasserphase vorliegt. Der Farbstoff selbst wirkt als eine stabilisierende Gruppe für das Teilchen. Die Haltbarkeit der gedruckten Bilder ist verbessert, da der Farbstoff nach einer Entfernung des Wassers in dem wasserunlöslichen Dispersionsmittel eingefangen ist, das einen Schutzfilm bildet.

[0013] Bei wiederum einem weiteren bevorzugten Ausführungsbeispiel könnte die Scherstabilität dieser Polymere durch ein Beihalten von Vernetzungsmitteln zu einem Ausmaß von etwa einem Gewichtsprozent verbessert werden.

[0014] Die Erfindung richtet sich außerdem auf Verfahren zur Herstellung der zuvor genannten Teilchen. Ein bevorzugtes Verfahren verwendet eine Emulsion aus einer wasserunlöslichen langketige Säure beinhaltenden Monomeren (umwandelbaren Monomeren) und hydrophoben Monomeren, um Polymere zu erzeugen, die stabil über einen langen Zeitraum in Wasser suspendiert werden können. Insbesondere werden die umwandelbaren Monomere in einer hydrophoben Form in die Emulsion eingeführt und in die Polymere eingegliedert. Die Seitenkettenäuregruppen der beinhalteten umwandelbaren Monomere werden dann durch ein Einstellen des pH-Werts der Lösung auf einen basischen Bereich ($\text{pH} > 7$) in anionische Salze umgewandelt. Die Säure-Zu-Salz-Umwandlung verändert das Zeta-Potential und eine Nettooberflächenladung der Polymerteilchen und erhöht die Stabilität der Polymerteilchen in Kolloidsystemen.

[0015] Ein weiteres bevorzugtes Verfahren beinhaltet eine Kombination einer Atomübertragungsradikalpolymerisation (ATRP) und einer Emulsionspolymerisation. Durch ein Verwenden der ATRP bei dem Vorgang können das Molekulargewicht der Teilchen und die Verteilung hydrophiler und hydrophober Moietäten sorgfältig kontrolliert werden.

[0016] Schließlich richtet sich die Erfindung auf eine umweltfreundliche Tinte auf Wasserbasis, die ein Trägermittel, ein Farbmittel, ein oberflächenaktives Mittel und die zuvor genannten Polymerteilchen beinhaltet. Auf Grund des Vorliegens der amphipathischen Polymerteilchen zeigen diese Tinten eine verbesserte Dispersion und Scherstabilität, Lagerdauer, Wasserechtheit, Schmierbeständigkeit und Lichtechnlichkeit.

[0017] Der Ausdruck „Wasserechtheit“, wie er hierin definiert ist, bezieht sich auf die Beständigkeit eines Eindrucks gegenüber einer Verdünnung oder Entfernung durch Wasser. Eine wasserechte Tinte besitzt eine reduzierte Tendenz, sich dochtmäßig zu ziehen, ineinander zu fließen oder abgewaschen zu werden. Die Wasserechtheit kann durch ein Benetzen des Druckbereichs mit Wasser und ein Bestimmen der optischen Dichte (OD) in den benachbarten Bereichen (definiert als „Hintergrund-OD“) vor und nach dem Aussetzen gegenüber Wasser gemessen werden.

[0018] Der Ausdruck „Schmierbeständigkeit“, wie er hierin definiert ist, bezieht sich auf die Beständigkeit eines Bildes, auf einen Kontakt mit einem harten Objekt, wie z.B. der Spitze eines Textmarkers, hin unter normalem Druck zu verschmieren. Ein Verschmieren ist als die Übertragung von Farbmittel von dem Druckbereich auf die benachbarten Bereiche (Hintergrund) durch das Objekt definiert. Eine Schmierbeständigkeit kann durch ein Bestimmen der Veränderung der Hintergrund-OD, nachdem der Druckbereich einer Standardverschmierkraft ausgesetzt wurde, gemessen werden.

[0019] Wie der Ausdruck „Lichtechnlichkeit“ hierin definiert ist, bezieht er sich auf die Haltbarkeit eines Bildes bei

Belichtung. Wenn eine Tinte lichtecht ist, besitzt sie eine Verblassungsbeständigkeit. Man glaubt allgemein, dass Pigmente eine verbesserte Verblassungsbeständigkeit gegenüber Farbstoffen besitzen, einige der neuen Farbstoffe jedoch haben gezeigt, dass sie vergleichbar sein können.

[0020] Wie der Ausdruck „Scherstabilität“ hierin definiert ist, bezieht er sich auf die Fähigkeit der Polymerteilchen, ihre ursprüngliche Größe unter mechanischer Belastung beizubehalten. Die Scherstabilität kann durch ein Aussetzen der Teilchen gegenüber einer mechanischen Belastung und ein Bestimmen der Veränderung an der Teilchengröße gemessen werden.

[0021] Wie der Ausdruck „umwandelbares Monomer“ hierin definiert ist, bezieht er sich auf Monomere mit Langseitenketten-Säuregruppen. Die umwandelbaren Monomere sind in der Monomerform wasserunlöslich. Nach einer Polymerisation kann die Säuregruppe an der Seitenkette der umwandelbaren Monomere durch ein Einstellen des pH-Werts der Lösung auf einen basischen Bereich ($\text{pH} > 7$) in ein anionisches Salz umgewandelt werden, d.h. das hydrophobe Monomer wird als eine hydrophobe Moietät in das Polymer eingegliedert, jedoch unter einem basischen pH-Wert in eine hydrophile Moietät umgewandelt.

[0022] Die Polymerteilchen der vorliegenden Erfindung werden aus einer Kombination umwandelbarer und hydrophober ungesättigter Monomere (für Verfahren unter Beinhaltung einer Seitenkettenumwandlung) oder einer Kombination aus hydrophilen und hydrophoben ungesättigten Monomeren (für Verfahren unter Verwendung eines ATRP-Vorgangs) formuliert. Die umwandelbaren oder hydrophilen Einheiten des Polymers könnten in dem Bereich von 1-60 Gewichtsprozent und vorzugsweise etwa 10 Gewichtsprozent liegen. Die hydrophoben Einheiten des Polymers könnten in dem Bereich von 30-99 Gewichtsprozent und vorzugsweise etwa 90 Gewichtsprozent liegen.

[0023] Die hydrophilen Abschnitte der Polymerteilchen ordnen die Teilchen dem wässrigen Träger in der Tintenzusammensetzung zu. Allgemein umfassen hydrophile Moietäten saure funktionelle Gruppen, wie z.B. Carbon-, Sulfonsäure- oder Phosphorsäuregruppen.

[0024] Monomere, die zur Bildung der hydrophilen Moietäten verwendet werden können, umfassen Acrylsäure, Acrylamid, Methacrylsäure, Styren-Sulfonate, Vinyl-Imidazol, Vinyl-Pyrrolidon, Poly(Ethylen-Glycol)Acrylate und -Methacrylate, Dimethylaminoethyl-Methacrylat, Diethylaminoethyl-Methacrylat, t-Butylaminoethyl-Methacrylat, Dimethylaminoethyl-Acrylat, Diethylaminoethyl-Acrylat, Methacrylamid, Dimethylacrylamid, Dimethylaminopropyl-Methacrylamid, Ethylen-Glycol-Methacrylat-Phosphat, 2-(Methacryloyloxy)Ethyl-Phthalat, 2-(Methacryloyloxy)Ethyl-Succinat, 3-Sulfopropyl-Methacrylat und 3-Sulfopropyl-Acrylat. Geschützte Monomere, die Acryl- oder Methacryl-Säure nach einer Entfernung der Schutzgruppe erzeugen, könnten ebenso verwendet werden. Geeignete geschützte Monomere umfassen Trimethylsilyl-Methacrylat, Trimethylsilyl-Acrylat, 1-Butoxyethyl-Methacrylat, 1-Ethoxyethyl-Methacrylat, 1-Butoxyethyl-Acrylat, 1-Ethoxyethyl-Acrylat, 2-Tetrahydropyranyl-Acrylat, 2-Tetrahydropyranyl-Methacrylat, t-Butyl-Methacrylat, t-Butyl-Acrylat, Methyl-Oxymethacrylat und Vinyl-Benzoesäure. Es sollte angemerkt werden, dass unterschiedliche Monomere für ein optimales Verhalten unterschiedliche Polymerisationsbedingungen erfordern könnten.

[0025] Bevorzugte hydrophile Monomere sind Methacrylsäure, Acrylsäure und Mischungen derselben.

[0026] Bevorzugte umwandelbare Monomere sind Mono-Methacryloyloxyethyl-Succinat, Mono-Acryloyloxyethyl-Succinat, Mono-Methacryloyloxyethyl-Phthalat, Acrylamido-Buttersäure, Mono-Methacryloyloxyethylmaleat und Methacryloyloyethylphosphat.

[0027] Die hydrophoben Teile der Polymerteilchen ordnen die Teilchen dem unlöslichen organischen Pigment in der Tintenzusammensetzung zu. Allgemein umfassen hydrophobe Moietäten Alkyl-, Cycloalkyl-, aromatische Kohlenwasserstoff- und Styrengruppen.

[0028] Monomere, die verwendet werden könnten, um hydrophobe Polymermoietäten zu bilden, umfassen Folgendes: C_{1-20} -Alkyl- oder -Cycloalkyl-Acrylate und -Methacrylate; C_{1-20} -Hydroxyalkyl-Acrylate und -Methacrylate, Styren und Mischungen derselben.

[0029] Bevorzugte hydrophobe Monomere sind Methyl-Methacrylat, Butyl-Methacrylat, Hexyl-Acrylat, Ethyl-Hexylacrylat, Styren und Mischungen derselben.

[0030] Der Einschluss hydrophiler und hydrophober Moietäten in die Polymerteilchen ermöglicht die Zuordnung des wässrigen Trägers der Tinte und der wasserunlöslichen Komponenten der Tinte, wie z.B. Pigmente.

Diese Zuordnung wiederum erhöht die Stabilität der Suspension und deshalb die Lagerdauer der Tinte.

[0031] Die Scherstabilität der Polymerteilchen kann durch ein Eingliedern von Vernetzungsmitteln in die Polymere verbessert werden. Vernetzungsmittel können beliebige Monomere mit polymerisierbaren di- oder polyfunktionellen Gruppen sein. Bevorzugte Vernetzungsmittel sind Ethylen-Glycol-Dimethacrylat, Pentaerythritol-Tetraacrylat, Pentaerythritol-Triacrylat, 3-(Acryloyloxy)-2-Hydroxypropyl-Methacrylat, Ethylenglycol-Dimethacrylamid, Mono-2-(Methacryloyloxyethyl)Maleat, Divinyl-Benzen oder andere Monomere mit polymerisierbaren di- oder polyfunktionellen Gruppen.

[0032] Vernetzungsmittel werden in einem Bereich von 0,1-5 Gewichtsprozent der Gesamtzusammensetzung eingesetzt. Vorzugsweise beträgt das Maß einer Vernetzung etwa 1 Gewichtsprozent, d.h. das letztendliche Produkt beinhaltet 1 Gewichtsprozent Vernetzungsmittel. Die 1%-Vernetzung ist ausreichend, um die Scherstabilität zu verbessern, ohne die physischen Eigenschaften des Polymers übermäßig zu beeinträchtigen. Polymere mit niedriger Glasübergangstemperatur (< 25°C) jedoch benötigen unter Umständen eine höhere Menge an Vernetzung, z.B. etwa 2 Gewichtsprozent.

Herstellung amphipathischer Polymere durch Seitenkettenumwandlungsverfahren

[0033] Allgemein könnten amphipathische Polymere durch eine Copolymerisation von hydrophilen und hydrophoben Monomeren in einer Emulsion bei Vorliegen oberflächenaktiver Mittel hergestellt werden. Ein Hauptproblem bei dem Emulsionsvorgang jedoch ist die geringe Produktionsrate amphipathischer Polymere. Obwohl sowohl hydrophile als auch hydrophobe Monomere in der Emulsion vorliegen, neigen diese dazu, in ihrer jeweiligen Phase der Emulsion zu bleiben und hydrophile oder hydrophobe Homopolymere zu bilden (d.h. Polymere, die nur hydrophile oder hydrophobe Monomere beinhalten).

[0034] Die vorliegende Erfindung schafft ein Verfahren zur Herstellung amphipathischer Polymere mit einem erwünschten Gehalt hydrophiler und hydrophober Moietäten durch ein Starten der Polymerisationsreaktion mit umwandelbaren Monomeren und hydrophoben Monomeren. Die umwandelbaren Monomere sind langketten-säurehaltige Monomere, die in der Lage sind, nach einer pH-Veränderung aus einer hydrophoben Form in eine hydrophile Form umgewandelt zu werden. Da die Emulsion einen sauren pH-Wert aufweist, liegen die umwandelbaren Monomere in der hydrophoben Form vor und können wirksam Heteropolymere mit den hydrophoben Monomeren in der hydrophoben Phase der Emulsion bilden. Nach der Polymerisation könnte die Säuregruppe an der Seitenkette der umwandelbaren Monomere in eine anionische Salzform umgewandelt werden, indem der pH-Wert der Lösung auf einen basischen Bereich (pH > 7) eingestellt wird. Diese Umwandlung verändert das Zeta-Potential und die Nettoladung des Polymers und stabilisiert die Teilchen in einer wässrigen Lösung.

[0035] Das Seitenkettenumwandlungsverfahren weist die folgenden beiden Schritte auf:

(1) Copolymerisation umwandelbarer und hydrophober Monomere in einer Emulsion

[0036] Eine Emulsion einer Monomer-mischung wird durch ein Mischen hydrophober Monomere, umwandelbarer Monomere und oberflächenaktiver Mittel mit Wasser hergestellt. Die Polymerisation wird durch ein Zugeben eines Katalysators, wie z.B. von Kalium-Persulfat, zu der Monomer-mischung und ein Erwärmen der Mischung auf eine erhöhte Temperatur eingeleitet. Der Copolymerisationsschritt könnte bei Vorliegen eines polymerisierbaren Farbstoffmonomers ausgeführt werden, um Polymerteilchen zu erzeugen, in denen das Farbmittel eingefangen ist. Die Polymere könnten auch unter Verwendung des oben beschriebenen Vernetzungsmittels vernetzt werden, um die Scherstabilität zu verbessern.

(2) Umwandlung von Seitenkettengruppen

[0037] Die Polymerisation wird durch ein Reduzieren der Temperatur der Reaktionsmischung gestoppt. Eine Base wird zugegeben, um den pH-Wert der Reaktionsmischung in einen basischen Bereich (pH > 7) zu bringen. Beispiele der Base umfassen Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid, Kaliumhydroxid und beliebige organische Amine oder substituierte organische Amine oder Primär-, Sekundär- oder Tertiäramin, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Beispiele von Aminen umfassen Triethyl-Amin, Aminoethanol und Diethylamin, sind jedoch nicht darauf beschränkt. Die Aufwärtsverschiebung des pH-Werts wandelt die Seitenkettensäuregruppen in anionische Salze um und verändert das Zeta-Potential der Polymerteilchen. Die Reaktionsmischung könnte gefiltert werden, um mögliche Ausfällungen, die während der Polymerisation gebildet werden, zu entfernen. Die aus dem oben beschriebenen Vorgang erhaltenen Polymerteilchen weisen einen durchschnittlichen Durchmesser von 50 bis 500 nm auf.

Herstellung amphipathischer Polymere durch ATRP-Verfahren

[0038] Die vorliegende Erfindung schafft außerdem ein Verfahren zur Kontrolle von nicht nur der Hydrophilie, sondern auch der Größendispersion der amphipathischen Polymerteilchen.

[0039] Die Größe der Polymerteilchen ist ein wichtiger Punkt bei einer Tintenzusammensetzung. Die Düsen in Tintenstrahldruckern nehmen größtmäßig ab. Düsenöffnungen weisen üblicherweise für 300 dpi-Drucker eine Breite oder einen Durchmesser von 50 bis 80 μm auf und bei 600 dpi-Druckern 10 bis 40 μm . Diese kleinen Abmessungen erfordern Tinten, die die kleinen Öffnungen nicht verstopfen. Die Größen der Polymerteilchen sind vorzugsweise innerhalb des Bereichs von 50-500 nm und am bevorzugtesten innerhalb des Bereichs von 150-300 nm.

[0040] Zusätzlich müssen die Identität, Länge, das Gewicht und die Verteilung der hydrophoben Gruppen in den Polymerteilchen kontrolliert werden, um sicherzustellen, dass diese amphipathischen Polymerteilchen, die in einer Tintenzusammensetzung als ein Dispersionsmittel wirken, alle wasserunlöslichen Pigmentteilchen vollständig bedecken und eine elektrostatische Schicht erzeugen, die eine Aggregation verhindert. Andernfalls könnten die amphipathischen Teilchen als ein Flockungsmittel wirken.

[0041] Die Kontrolle über die Teilchengröße und die Identität, Länge, das Gewicht und die Verteilung der hydrophoben Gruppe wird durch ein Verwenden einer Atomübertragungsradikalpolymerisation (ATRP) als erster Schritt bei der Synthese erlaubt. Die ATRP ist ein relativ neues Verfahren zum Herstellen gut definierter Polymere und Copolymeren. Die ATRP ist u.a. in den folgenden Veröffentlichungen beschrieben: US-Patent Nr. 6,162,882; US-Patent Nr. 6,124,411; US-Patent Nr. 6,121,371; US-Patent Nr. 6,111,022; US-Patent Nr. 6,071,980; US-Patent Nr. 5,945,491; US-Patent Nr. 5,807,937; und US-Patent Nr. 5,789,487. Diese Patentbeschreibungen der ATRP sind hierin durch Bezugnahme aufgenommen. Bisher wurde der ATRP-Vorgang nicht zur Synthesierung von Dispersionsmitteln für wässrige Tinten eingesetzt.

[0042] Kurz gesagt ist die ATRP eine kontrollierte „lebende“ Polymerisation basierend auf der Verwendung einer Radikalpolymerisation zur Umwandlung von Monomeren in Polymere. Die Kontrolle der Polymerisation, die durch die ATRP verliehen wird, ist ein Ergebnis der Bildung von Radikalen, die wachsen können, jedoch unumkehrbar deaktiviert werden, um untätige Spezies zu bilden. Eine Reaktivierung der untätigen Spezies ermöglicht es, dass die Polymerketten wieder wachsen, um später wieder deaktiviert zu werden. Ein derartiger Vorgang führt zu einer Polymerkette, die langsam, jedoch stetig wächst und eine gut definierte Endgruppe aufweist. Die Polymerisation ist durch eine Einleitung gekennzeichnet, bei der ein Initiatormolekül höchstens eine Polymerkette erzeugt und dadurch, dass alle Polymerketten nahezu gleichzeitig bei Vorliegen eines Katalysators wachsen. Dies führt zu Polymeren, deren durchschnittliches Molekulargewicht durch die Konzentrationen und die Molekulargewichte des Initiators und des Monomers definiert ist.

[0043] Der Initiator ist allgemein ein einfaches Alkyl-Halid. Der Katalysator ist ein Übergangsmetall, das durch einen oder mehrere Liganden vervollständigt wird; der Katalysator muss nicht in einem Eins-Zu-Eins-Verhältnis mit dem Initiator verwendet werden, sondern kann in viel kleineren Mengen verwendet werden. Der Deaktivierer kann vor Ort gebildet werden oder zur besseren Kontrolle kann eine kleine Menge (relativ zu dem Katalysator) zugegeben werden.

[0044] Die Polymerteilchen der vorliegenden Erfindung könnten durch einen Vorgang hergestellt werden, der die ATRP einsetzt. Das Verfahren weist die folgenden drei Schritte auf:

(1) Primär-ATRP hydrophiler Monomere in einer wässrigen Lösung

[0045] Die ATRP leitet eine kontrollierte Radikalpolymerisation durch eine Reaktion eines Initiators und eines wasserlöslichen Monomers bei Vorliegen eines Übergangsmetalls und eines Liganden ein. Der Initiator kann ein beliebiges Molekül sein, das ein radikal übertragbares Atom oder eine derartige Gruppe beinhaltet. Ein bevorzugter Initiator ist Alkyl-Halid. Die wasserlöslichen Monomere können beliebige hydrophile Monomere, die oben beschrieben sind, sein und sind vorzugsweise Poly-Ethylen-Glycol, Acrylat, Acrylat-Methylcarboxylat, Styren-Sulfonate, Acrylat-Farbstoff, der Sulfonat- oder Carboxylatgruppen aufweist, und Mischungen derselben.

[0046] Das Übergangsmetall kann ein beliebiges Übergangsmetall oder eine beliebige Metallverbindung sein, das/die zu Beginn in einer niedrigeren Oxidationsstufe ist oder in frühen Stufen der Reaktion zu der niedrigeren Oxidationsstufe reduziert wird. Das Metall könnte Cu^{1+} , Cu^{2+} , Cu^0 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^0 , Ru^{2+} , Ru^{3+} , Ru^0 , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cr^0 ,

Mo^{2+} , Mo^{3+} , Mo^0 , W^{2+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^0 , Rh^{3+} , Rh^{4+} , Rh^0 , Re^{2+} , Re^{3+} , Re^0 , Pd^{2+} , Pd^0 , Ni^{2+} , Ni^{3+} , Ni^0 , Co^{1+} , Co^{2+} , V^{2+} , V^{3+} , Zn^{1+} , Zn^{2+} , Au^{1+} , Au^{2+} , Ag^{1+} und Ag^{2+} sein, ist jedoch nicht darauf beschränkt; bevorzugte Metalle sind Cu^{1+} , Fe^{2+} , Ru^{2+} , Ni^{2+} . Bevorzugte Metallverbindungen umfassen Cu(I)Br , Cu(I)Cl , Cu(I)Triflat und Cu(II)Triflat .

[0047] Bevorzugte Liganden umfassen 2,2'-Bipyridyl(bpy), 4,4'-Di(t-Butyl)-2,2'-Bipyridyl(dTbpy), N,N,N',N"-N"-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA), Tris(2-Dimethylaminoethyl)Amin (TREN-Me), 4,4'-Di(5-Nonyl)-2,2'-Bipyridyl (dNbpy), 4,4'-Dialkyl-2,2'-Bipyridyl(dAbpy, eine Mischung aus 5-Nonyl- und n-Pentyl-Alkyl-Ketten), Bis(2-Bipyridylmethyl)cOtylamin und 4,4',4"-Tris(5-Nonyl)-2,2',6',2"-Terpyridyl. Der spezifische Ligand muss ausgewählt sein, um die Löslichkeitsanforderungen für eine kontrollierte Polymerisation, die durch das Suspensionsmedium, den Initiator und andere Katalysatorkomponenten, wie z.B. die Monomere/Oligomere/Polymere, auferlegt werden, zu erfüllen. Die bevorzugtesten Liganden umfassen bpy, dNbpy, dAbpy, dTbpy, Bis (2-Pyridylmethyl)Octylamin und 4,4',4"-Tris(5-Nonyl)-2,2',6',2"-Terpyridyl.

[0048] In der ATRP-Reaktion werden fast 90 % der Monomere innerhalb weniger Stunden, nachdem die Polymerisation eingeleitet wird, verbraucht. Die Menge unreaktierter Monomere könnte durch ein Erwärmen mit Freiradikalinitiatoren bei einer erhöhten Temperatur weiter reduziert werden. Die Initiatormenge bildet üblicherweise weniger als 2 Gewichtsprozent der Monomere.

(2) Sekundärpolymerisation hydrophober Monomere in Emulsion

[0049] Monomere mit hydrophoben Moietäten werden an dieser Stufe hinzugefügt, um Blockcopolymere mit den ATRP-Produkten zu bilden. Bevorzugte hydrophobe Monomere umfassen Methyl-Methacrylat, Butyl-Methacrylat, Hexyl-Acrylat, Ethyl-Hexylacrylat, Styren und Mischungen derselben. Die bevorzugtesten hydrophoben Monomere umfassen Methyl-Methacrylat, Hexyl-Acrylat und eine Mischung derselben. Die Polymerisation wird üblicherweise in Emulsion bei Vorliegen eines oberflächenaktiven Mittels ausgeführt. Bevorzugte oberflächenaktive Mittel umfassen Dioctyl-Sulfosuccinat, Trimethyl-Ammonium-Bromid und Rhodafac RS710. Ein Vernetzungsmittel könnte an dieser Stufe zugegeben werden, um die Scherstabilität der Polymere zu erhöhen. Bevorzugte Vernetzungsmittel umfassen Ethylen-Glycol-Dimethacrylat, Pentaerythritol-Tetraacrylat, Pentaerythritol-Triacrylat, 3-(Acryloyloxy)-2-Hydroxypropyl-Methacrylat, Ethylenglycol-Dimethacrylamid oder andere polymerisierbare Monomere mit di- oder polyfunktionellen Gruppen. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt.

[0050] Das Gewichtsverhältnis zwischen den hydrophilen Monomeren im Schritt (1) und den hydrophoben Monomeren im Schritt (2) beträgt vorzugsweise 1:9. Wenn eine Mischung aus Methyl-Methacrylat und Hexyl-Acrylat als hydrophobe Monomere bei Schritt (2) verwendet wird, könnte das Verhältnis zwischen den beiden Monomeren von 2:8 bis 8:2 variieren, wobei ein bevorzugtes Verhältnis 5:5 ist. Die Menge oberflächenaktiven Mittels sollte weniger als 3 Gewichtsprozent der Reaktionsmischung und vorzugsweise 2 Gewichtsprozent der Reaktionsmischung sein. Alle Manipulationen in den Schritten (1) und (2) werden unter einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

(3) Filtrierung und Neutralisierung

[0051] Die Reaktionsmischung wird gefiltert, um mögliche Ausfällungen, die während der Polymerisation gebildet werden, zu entfernen. Das gefilterte Reaktionsprodukt wird dann neutralisiert (pH 6-8), um stabile Polymerteilchen zu erhalten. Die aus dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Polymerteilchen weisen einen durchschnittlichen Durchmesser von 50 bis 400 nm mit einer vorbestimmten Struktur, einem Molekulargewichtsbereich von 20-100 kD und einem Polydispersitätsindex von 1-1,2 auf.

Tintenzusammensetzung, die amphipathische Teilchen als ein Dispersionsmittel beinhaltet.

[0052] Die vorliegende Erfindung stellt außerdem eine Tintenzusammensetzung bereit, die ein Trägermittel, ein Farbmittel, ein oberflächenaktives Mittel und ein Polymerdispersionsmittel/Bindemittel, das durch das Seitenkettenumwandlungsverfahren oder das ATRP-Verfahren erzeugt wird, aufweist.

[0053] Das Trägermittel könnte Wasser oder eine Mischung aus Wasser und einem oder mehreren Feuchtigkeitshaltemitteln sein.

[0054] Das Farbmittel könnte Pigmente oder Farbstoffe sein. Pigmente sind bevorzugte Farbmittel, da sie wasserunlöslich sind. Pigmente lösen sich auf einen Kontakt mit Wasser hin nicht und/oder laufen nicht, wenn sie Wasser ausgesetzt werden. Außerdem liefern diese eine überlegene Schmierbeständigkeit und Lichtstabi-

lität verglichen mit Farbstoffen.

[0055] Die bei der vorliegenden Erfindung eingesetzten Farbstoffe sind vorzugsweise polymerisierbare Farbstoffmonomere. Diese polymerisierbaren Farbstoffe könnten unter Verwendung der oben beschriebenen Verfahren in die amphipathischen Polymere eingegliedert werden. Die optische Dichte des Farbstoffs wird be wahrt, da dieser außerhalb der Teilchen in der Wasserphase liegt. Ferner wirkt der Farbstoff selbst als eine stabilisierende Gruppe für die Teilchen.

[0056] Die Tinte könnte ganze 30 Gewichtsprozent Farbmittel beinhalten, allgemein liegt das Farbmittel jedoch in dem Bereich von 0,1 bis 15 Gewichtsprozent der Gesamtintenzusammensetzung. Vorzugsweise stellt das Farbmittel 0,1 bis 8 der Gesamtintenzusammensetzung dar.

[0057] Die Menge des oberflächenaktiven Mittels liegt in dem Bereich von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gewichtsprozent, noch bevorzugter 0,5 bis 1 Gewichtsprozent.

[0058] Das oberflächenaktive Mittel könnte ein anionisches, kationisches, amphoteres oder nicht ionisches oberflächenaktives Mittel sein oder eine kompatible Mischung derselben.

[0059] Beispiele anionischer oberflächenaktiver Mittel sind wasserlösliche Seifen oder wasserlösliche synthetische oberflächenaktive Verbindungen.

[0060] Beispiele der Seifen sind nicht substituierte oder substituierte Ammoniumsalze höherer Fettsäuren (C₁₀-C₂₂), wie z.B. Natrium- oder Kaliumsalze von Ölsäure oder Stearinsäure oder natürliche Fettsäuremischungen, wie z.B. Kokosnussöl oder Talköl, Alkalimetallsalze, Erdalkalimetallsalze oder Fettsäure-Methyllaurin-Salze.

[0061] Beispiele synthetischer oberflächenaktiver Mittel sind Alkylarylsulfonate, sulfonierte Benzimidazol-Derivate, Fettalkoholsulfate oder Fettalkoholsulfonate.

[0062] Beispiele von Alkylarylsulfonaten sind die Kalzium-, Natrium- oder Triethanolamin-Salze von Dodecylbenzensulfinsäure, Dibutynaphthalensulfinsäure oder ein Kondensat von Naphthalensulfinsäure und Formaldehyd oder das Phosphatsalz des Phosphorsäureesters eines Addukts von p-Nonylphenol mit 4 bis 14 Molen Ethylen-Oxid.

[0063] Beispiele sulfonierter Benzimidazol-Derivate sind diejenigen mit zumindest einer Sulfonsäuregruppe oder einem Fettsäureradikal, etwa 8 bis 22 Kohlenstoffatome beinhaltend.

[0064] Beispiele nicht-ionischer oberflächenaktiver Mittel sind Polyglycol-Ether-Derivate von aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkoholen, die etwa 3 bis 30 Glycol-Ether-Gruppen und etwa 8 bis 20 Kohlenstoffatome in der (aliphatischen) Kohlenwasserstoffmoietät aufweisen; gesättigte oder ungesättigte Fettsäure und Alkylphenole mit etwa 6 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylmoietät der Alkylphenole; wasserlösliche Addukte von Polyethylen-Oxid mit Ethylenaminopolypropylene-Glycol, Polypropylene-Glycol oder Alkylpolypropylene-Glycol mit etwa 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, mit etwa 20 bis 250 Ethylen-Glycol-Ether-Gruppen und etwa 10 bis 100 Propylene-Glycol-Ether-Gruppen in dem üblichen Verhältnis von 1 zu 5 Ethylen-Glycol-Moietät: Propylene-Glycol-Moietät; Fettsäureester von Polyoxyethylen-Sorbitan, wie z.B. Polyoxyethylen-Sorbitan-Trioleat; Octylphenoxypropoxyethanol; Polyethylen-Glycol; Tributylphenoxypropoxyethylenethanol; Polypropylene/Polyethylen-Oxid-Addukte; Kastoröl-Polyglycol-Ether und Nonylphenolpolyethoxyethane.

[0065] Beispiele kationischer oberflächenaktiver Mittel sind quartäre Ammoniumsalze in der Form von Halogenen, Methylsulfaten oder Ethylsulfaten, die als N-Substituent zumindest ein C₈-C₂₂-Alkyl-Radikal aufweisen oder ein nicht substituiertes oder halogeniertes Nieder-Alkyl- oder Benzyl- oder Hydroxy-Nieder-Alkyl-Radikal, wie z.B. Stearyltrimethylammonium-Chlorid oder Benzylid(2-Chloroethyl)Ethylammonium-Bromid.

[0066] Beispiele amphoterer oberflächenaktiver Mittel sind die Aminocarbon- und Aminosulfinsäuren und -salze derselben, wie z.B. Alkalimetall-3-(Dodecylamino)Propionat und Alkalimetall-3-(Dodecylamino)Propan-1-Sulfonat oder Alkyl- und Alkylamido-Betaine, wie z.B. Cocamidopropyl-Betain.

[0067] Beispiele oberflächenaktiver Mittel, die in der Kombination verwendet werden könnten, sind oberflächenaktive Mittel aus der Teric.RTM.-Serie, wie z.B. N4 Teric, Teric BL8, Teric 16A16, Teric PE61, Alkanate

3SL3, N9 Teric, G9 A6 Teric, oder oberflächenaktive Mittel aus der Rhodafac.RTM.-Serie, wie z.B. Rhodafac RA 600. Weitere Beispiele sind Calgon.RTM.(Natrium-Hexametaphosphat), Borax.RTM.(Natrium-Decahydrat-Borat), Seife, Natrium-Lauryl-Sulfat oder Natriumcholat.

[0068] Das Dispersionsmittel weist Polymerteilchen auf, die durch das Seitenkettenumwandlungsverfahren oder das ATRP-Verfahren erzeugt werden. Die Teilchen müssen ausreichend klein sein, um einen freien Fluss der Tinte durch die ausstoßende Düse eines Tintenstrahldruckers zu erlauben. Ausstoßende Düsen weisen üblicherweise einen Durchmesser auf, der von 10 µm bis 50 µm variiert. Zusätzlich beeinflusst die Polymergröße die Stabilität der Dispersion, da große Teilchen wahrscheinlicher ausfallen. Entsprechend weisen die Polymerteilchen einen durchschnittlichen Durchmesser von 50 bis 500 nm auf. Idealerweise beträgt die durchschnittliche Teilchengröße etwa 300 nm.

[0069] Die Tinte könnte ganze 8 Gewichtsprozent Dispersionsmittel beinhalten, allgemeiner jedoch liegt das Dispersionsmittel in dem Bereich von 1 bis 5 Gewichtsprozent der Gesamtintenzusammensetzung. Vorzugsweise stellt das Dispersionsmittel 2 % bis 3 % der Gesamtintenzusammensetzung dar.

[0070] Die Intenzusammensetzung könnte auch UV-Absorbierer, Antioxidantien und gehinderte Amine umfassen, um die Stabilität und Haltbarkeit gedruckter Bilder zu verbessern.

[0071] Obwohl bevorzugte Ausführungsbeispiele und ihre Vorteile detailliert beschrieben wurden, könnten verschiedene Veränderungen, Substitutionen und Abänderungen hierin vorgenommen werden, ohne von der Wesensart und dem Schutzbereich abzuweichen, wie durch die beigefügten Ansprüche und ihre Äquivalente definiert ist.

Beispiel 1: Herstellung stabiler Polymerteilchen durch Seitenkettenumwandlungsverfahren

[0072] Methyl-Methacrylat (88,8 g), Hexyl-Acrylat (88,8 g), Mono-Methacryloyloxyethyl-Succinat (20 g), Ethylen-Glycol-Dimethacrylat (2,4 g) und Isooctylglycolat (1,0 g) wurden miteinander gemischt, um eine Monomer-mischung zu bilden.

[0073] Wasser (67,7 g) und 30 %-iges Rhodafac (16,67 g) wurden dann zu der Monomer-mischung zugegeben und vorsichtig geschert, um eine Emulsion zu bilden. Gleichzeitig wurden 600 ml Wasser auf 90°C erwärmt. Eine 0,7 %ige Kalium-Persulfat-Lösung (100 ml) wurde hergestellt und tropfenweise zu dem erwärmt Wasser mit einer Rate von 2 ml/Min. zugegeben. Die Emulsion wurde dann tropfenweise über einen Zeitraum von 40 Minuten zu dem erwärmt Wasser zugegeben, um eine Reaktionsmischung zu bilden. Die Reaktionsmischung wurde bei 90°C beibehalten und durfte sich nach einer Stunde abkühlen. Als die Temperatur 55°C erreichte, wurden 20 g 17,5 %igen Kalium-Hydroxids zugegeben, um den pH-Wert der Reaktionsmischung auf pH > 7 zu bringen. Die Reaktionsmischung wurde mit einem 200-Maschen-Filter gefiltert, um stabile Polymerteilchen mit einer Durchschnittsgröße von 260 nm zu erhalten. Die resultierenden Polymere wurden mit Wasser auf 4 Gewichtsprozent verdünnt, auf 60°C erwärmt und einem Schertest mit einem konstanten Rühren bei einer hohen Geschwindigkeit (Einstellung 7) über 5 Minuten unter Verwendung eines Waring Commercial Laboratory Blender (Modell Nummer 34BL97) unterzogen. Die Teilchengröße und Viskosität wurden vor und nach dem Test gemessen.

Beispiel 2: Herstellung stabiler Polymerteilchen durch Seitenkettenumwandlungsverfahren

[0074] Das Experiment im Beispiel 1 wurde mit den folgenden Mengen von Ausgangsmaterialien wiederholt. Methyl-Methacrylat (84 g), Hexyl-Acrylat (84 g), Mono-Methacryloyloxyethyl-Succinat (30 g) und Ethylen-Glycol-Dimethacrylat (2 g).

Beispiel 3: Herstellung stabiler Polymerteilchen durch Seitenkettenumwandlungsverfahren

[0075] Das Experiment im Beispiel 1 wurde mit den folgenden Mengen von Ausgangsmaterialien wiederholt. Methyl-Methacrylat (70 g), Hexyl-Acrylat (90 g), Mono-Methacryloyloxyethyl-Succinat (38 g) und Ethylen-Glycol-Dimethacrylat (2 g).

Beispiel 4: Herstellung stabiler Polymerteilchen durch Seitenkettenumwandlungsverfahren

[0076] Das Experiment im Beispiel 1 wurde mit den folgenden Mengen von Ausgangsmaterialien wiederholt. Methyl-Methacrylat (88,8 g), Hexyl-Acrylat (88,8 g), Mono-Methacryloyloxyethyl-Succinat (20 g) und Ethy-

len-Glycol-Dimethacrylat (2 g).

Beispiel 5: Herstellung von Vergleichspolymerpartikelchen

[0077] Das Experiment im Beispiel 1 wurde unter Entfernen von Mono-Methacryloyloxyethyl-Succinat und Ethylen-Glycol-Dimethacrylat unter identischen Bedingungen wiederholt.

Beispiel 6: Herstellung stabiler Polymerpartikelchen durch ATRP-Verfahren

[0078] Eine Mischung wurde durch ein Lösen von 80 mg a-Bromo-p-Toluylsäure in 7 ml Wasser mit 20 % Natriumhydroxid (140 mg), gefolgt durch 2,2'-Dipyridyl (120 mg) und Kupfer(I)-Bromid (60 mg) hergestellt. Eine Lösung aus Mono-Methacryloyloxyethyl-Methacrylat (2 g) in Wasser (2 g) mit 20 Natriumhydroxid (0,8 g) wurde dann zu der Mischung zugegeben, um die ATRP bei Raumtemperatur zu starten. Die Reaktion war exotherm und die Temperatur der Reaktionsmischung stieg in 15 Minuten von 19,3°C auf 21,4°C an. Nach 30 Minuten wurde eine Emulsion, die Methyl-Methacrylat (5 g), Hexyl-Acrylat (5 g), Rhodafac RS710 (0,25 g) und Wasser (3 g) enthielt, hergestellt und zu der Reaktionsmischung zugegeben, um die Sekundärpolymerisation zu starten. Die Reaktionsmischung wurde dann 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt und durch ein 200-Maschen-Filter gefiltert, um eine kleine Menge einer Ausfällung zu entfernen. Kalium-Persulfat (80 mg) wurde zu dem Filtrat zugegeben. Das Filtrat wurde eine Stunde lang auf 90°C erwärmt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 20 % Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von 8 neutralisiert, um stabile Teilchen zu erhalten. Die durchschnittliche Teilchengröße beträgt 145 nm.

Beispiel 7: Herstellung von Tintenzusammensetzungen

[0079] Tinten werden durch ein Standardverfahren hergestellt. Üblicherweise wird ein in Wasser dispergiertes Pigment mit Feuchthaltemitteln (nicht durchdringend und durchdringend), einem oberflächenaktiven Mittel und dem Polymer, das gemäß den Verfahren bei der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, gemischt. Die letztendlichen Konzentrationen der Inhaltsstoffe sind:

Pigment	3 Gewichtsprozent,
Polymer	3 Gewichtsprozent
Durchdringendes Feuchthaltemittel	10 Gewichtsprozent
Nicht durchdringendes Feuchthaltemittel	10 Gewichtsprozent
Oberflächenaktives Mittel	1 Gewichtsprozent
Wasser	Rest

[0080] Ein Beispiel für ein durchdringendes Feuchthaltemittel ist N-Methyl-Pyrrolidon. Ein Beispiel für ein nicht durchdringendes Feuchthaltemittel ist Diethylen-Glycol. Beispiele für ein oberflächenaktives Mittel sind Surfynol 420, Surfynol 465 und Surfynol 470. Ein Beispiel für ein Pigment ist Cab-O-Jet 300, obwohl andere Pigmente gleichermaßen anwendbar sind. Die Mischung wird geschüttelt oder gerührt, um eine einheitliche Tintenlösung zu erhalten.

[0081] Um einen Drucktest durchzuführen, wird die Tinte in die Schwarzintenkassette eines HP-Deskjet-Drucker-Prototypprodukts gefüllt und mit einer Frequenz von 20 kHz gedruckt.

Tabelle 1: Scherstestergebnisse für in den Beispielen 1-5 hergestellt Polymere

Polymerpartikelchengröße Vor dem Rühren Nach dem Rühren Testergebnis*

Beispiel 1	260	265	Bestanden
Beispiel 2	225	235	Bestanden
Beispiel 3	290	320	Bestanden
Beispiel 4	250	240	Bestanden
Beispiel 5	260	Polymer ausge- fällt**	Durchgefallen

* Ein Polymerpartikelchen besteht den Scherstest, wenn die Teilchengröße differenz vor und nach dem Rühren we-

niger als 10 % beträgt.

** Polymerteilchen in dem Beispiel 5 hat den Test nicht bestanden, da kein Stabilisator vorhanden ist.

Tabelle 2: Wasserechtheits- und Schmierbeständigkeitstestergebnisse für Tinten, die in den Beispielen 1-6 hergestellte Polymere beinhalten

Tinte beinhaltet Polymer aus	Wasserechtheit (mOD*)	Schmierbeständigkeit (mOD)
Beispiel 1	1	75
Beispiel 2	5	80
Beispiel 3	4	75
Beispiel 4	5	80
Beispiel 5	0	30
Beispiel 6	4	60
Kein Polymer	450	300

* Die optische Dichte wird durch ein Mac Beth-Densitometer gemessen.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zum Herstellen amphipathischer Polymerteilchen, mit folgenden Schritten:

Beimischen eines wässrigen Trägermittels, eines ungesättigten Monomers mit einer hydrophoben Moietät, eines ungesättigten Monomers mit einer umwandelbaren Moietät und eines oberflächenaktiven Mittels, um eine Emulsion zu bilden;

Einleiten einer Polymerisation durch Zugeben eines Katalysators zu der Emulsion;

Fortsetzen der Polymerisation bei einer Temperatur und für einen Zeitraum, die ausreichend sind, um amphipathische Polymerteilchen zu bilden,

wobei die amphipathischen Polymerteilchen einen Größenbereich von 50 bis 500 nm aufweisen.

2. Ein Verfahren zum Herstellen amphipathischer Polymerteilchen, mit folgenden Schritten:

Beimischen eines Initiators mit einem oder mehreren radikal übertragbaren Atomen oder Gruppen, eines hydrophilen Monomers, eines Liganden und eines Katalysators, um eine ATRP-Mischung zu bilden;

Beimischen eines oder mehrerer hydrophober Monomere, eines oberflächenaktiven Mittels und von Wasser, um eine Emulsion zu bilden;

Zugeben der Emulsion zu der ATRP-Mischung, um die amphipathischen Polymerteilchen zu bilden, wobei die amphipathischen Polymerteilchen Größen von etwa 50 bis etwa 500 nm und einen Polydispersitätsindex von 1 bis 1,2 aufweisen.

3. Ein Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, das ferner den Schritt eines Filterns der Reaktionsmischung durch ein Filter aufweist.

4. Ein Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, das ferner den Schritt eines Beimischens eines polymerisierbaren Farbstoffmonomers aufweist.

5. Ein Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche, das ferner den Schritt eines Beimischens eines Vernetzungsmittels aufweist.

6. Amphipathische Polymerteilchen, die durch ein Verfahren gemäß einem der vorherigen Ansprüche erhältlich sind.

7. Teilchen gemäß Anspruch 6, bei denen der Gehalt von Polymereinheiten, die aus dem ungesättigten Monomer hergeleitet sind, das entweder die umwandelbare Moietät oder die hydrophile Moietät beinhaltet, zwischen 1 und 60 Gewichtsprozent beträgt.

8. Teilchen gemäß Anspruch 6 oder 7, bei denen der Gehalt von Polymereinheiten, die von dem ungesät-

tigten Monomer hergeleitet sind, das die hydrophobe Moietät beinhaltet, zwischen 30 und 99 Gewichtsprozent beträgt.

9. Eine Tintenzusammensetzung mit folgenden Merkmalen
einem Trägermittel,
einem oberflächenaktiven Mittel, und
amphiphatischen Polymerteilchen gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8,
wobei das Trägermittel Wasser oder eine Mischung aus Wasser und einem oder mehreren Feuchthaltemitteln ist.
10. Eine Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 9, die zusätzlich ein Pigment aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen