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

(10) **DE 697 28 827 T2** 2005.01.13

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 826 751 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 28 827.7**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 112 949.9**
(96) Europäischer Anmeldetag: **28.07.1997**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.03.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **28.04.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.01.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C09D 11/00**
C08F 290/04, C08F 290/06

(30) Unionspriorität:
706416 **30.08.1996** **US**

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

(73) Patentinhaber:
E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:
Kuhnen & Wacker Patent- und Rechtsanwaltsbüro, 85354 Freising

(72) Erfinder:
Ma, Sheau-Hwa, Chadds Ford, Pennsylvania 19317, US; Fryd, Michael, Moorestown, New Jersey 08057, US

(54) Bezeichnung: **Wässrige Dispersionen enthaltend Pfropfcopolymere als Dispergiermittel**

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

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf Dispersionen mit einer hervorragenden Stabilität und insbesondere auf wäßrige pigmenthaltige Tinten für Tintenstrahldrucker, bei denen das Pigmentdispergierungsmittel ein Pfropfcopolymer ist.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Beim Tintenstrahldrucken handelt es sich um ein anschlagfreies Verfahren, bei dem digitale Signale Tintentröpfchen auf Substraten, wie z. B. Papier oder Transparentfolien, erzeugen. Aufgrund ihrer Lichtbeständigkeit und ihrer potentiellen Wasserbeständigkeit sowie Schmier- und Fleckbeständigkeit sind Pigmente bevorzugte Tintenfarbmittel. Während der Lebensdauer der Tinte muß die pigmenthaltige Tinte jedoch einem Ausflocken und Absetzen standhalten können.

[0003] Beim thermischen Tintenstrahldrucken wird zum Verdampfen von Tinte eine Widerstandsheizung angewendet, wobei die Tinte dann durch eine Druckkopföffnung auf ein Substrat ausgetrieben wird. Die Zusammensetzung der Tinte ändert sich während des Prozesses drastisch, wobei tendenziell bewirkt wird, daß die Pigmentpartikel in den oder in der Nähe der Druckkopföffnungen ausflocken. Als Folge können die Tintentropfen fehlgerichtet werden, und in Extremfällen können die Öffnungen verstopfen.

[0004] Zur Anpassung ihrer physikalischen Eigenschaften enthält die Tinte typischerweise viele organische Zusatzstoffe (z. B. Verdickungsmittel und Thixotropierungsmittel). Allgemein sind organische Cosolvenzien enthalten, um eine Tintenpenetration in das Drucksubstrat zu verbessern, und Tenside werden typischerweise zur Verkürzung der Trocknungszeit der Tinte nach dem Drucken zugegeben. Während die Tinte trocknet, nimmt die Konzentration dieser Bestandteile zu, was die Stabilität der Pigmentdispersion gefährdet, die notwendig ist, um eine einheitliches gedrucktes Bild von hoher Farbqualität zu erhalten.

[0005] Pigmentdispersionen werden allgemein entweder durch ein ionisches oder nichtionisches Verfahren stabilisiert. Kommt die nichtionische Technik zur Verwendung, werden die Pigmentpartikel durch ein Polymer mit einem hydrophilen Anteil stabilisiert, der sich in das Wassermedium erstreckt, wodurch eine entropische oder sterische Stabilisierung geschaffen wird. Zu diesem Zweck können Polyvinylalkohol, Cellulosederivate, modifizierte Ethylenoxidphenole und Ethylenoxid-/Propylenoxidpolymere verwendet werden. Obgleich die nichtionische Technik gegenüber Veränderungen des pH-Werts oder ionischer Kontaminierung unempfindlich ist, hat es den Hauptnachteil, daß das gedruckte Bild wasserempfindlich ist.

[0006] Bei der ionischen Technik werden die Pigmentartikel unter Verwendung des Polymers eines ionenhaltigen Monomers, wie z. B. neutralsierter Acryl-, Malein- oder Vinylsulfonsäure, stabilisiert. Das Polymer sieht eine Stabilisierung durch einen geladenen Doppelschichtmechanismus vor, wobei die Partikel durch Ionenabstoßung an der Ausflockung gehindert werden. Da die neutralisierende Komponente dazu neigt, nach dem Drucken zu verdampfen, hat das Polymer dann die Wasserlöslichkeit reduziert, und das gedruckte Bild ist nicht wasserempfindlich.

[0007] Im Stand der Technik sind Dispergierungsmittel mit statistische, Block- und Pfropf-Polymerstrukturen vorgeschlagen worden. Das US-Patent 4,597,794 an Canon offenbart wäßrige Tintendispersionen, bei denen die Pigmentpartikel unter Verwendung eines Polymers mit ionischen hydrophilen Segmenten und aromatischen hydrophoben Segmenten, die an den Pigmentoberflächen haften, dispergiert werden. Das US-Patent 5,085,698 an DuPont offenbart die Verwendung von AB- und BAB-Blockpolymer-Dispergierungsmitteln. Die ungeprüfte japanische Patentanmeldung JP6-100,810 an Canon offenbart eine Verwendung von Pfropfcopolymeren mit einem hydrophilen Anteil, der Säuregruppen enthält, und einem hydrophoben Anteil, der vorwiegend aus Styrolen und Alkylestern von Meth(acryl)säure besteht.

[0008] Die EP 0 556 640 A1 betrifft eine wäßrige Dispersion mit einer verbesserten Stabilität, aufweisend: (a) ein wäßriges Trägermedium; (b) Feststoffpartikel; und (c) ein ABC-Triblock-Polymer, das einen A-Block, der ein hydrophiles Polymer ist, einen B-Block, der ein Polymer ist, das Feststoffpartikel binden kann, und einen sich vom A- und B-Block unterscheidenden C-Block, bei dem es sich um ein hydrophobes oder hydrophiles Polymer handelt, aufweist; und bei dem es sich bei den A- und C-Blöcken um Endblöcke handelt.

[0009] In der EP 0 722 994 A1 ist eine wäßrige Tintenzusammensetzung für Tintenstrahldrucker offenbart,

die einen wäßrigen Träger, ein Pigment und eine Polymerkomponente aufweist, die aus einem Pfropfpolymer ausgewählt ist, aufweisend (a) eine hydrophile Polyacrylsäure-Hauptkette mit einer massegemittelten Molekülmasse zwischen 1.000 und 5.000 und (b) Seitenketten mit einem hydrophoben Anteil in einer idealen Menge von 1 Seitenkette, die an die eine Hauptkette angehängt ist.

[0010] Obgleich statistische Polymerdispergierungsmittel, wie die in der US 4,597,794 vorgeschlagenen, ohne weiteres unter Verwendung von herkömmlichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden können, liefern strukturierte Polymerdispergierungsmittel, wie z. B. jene, die im US-Patent 5,085,698 gelehrt werden, normalerweise eine bessere Dispersionsstabilität. Strukturierte Polymere sind jedoch in ihrer Herstellung aufwendig und erfordern Rohstoffe mit hohem Reinheitsgrad. Die in der JP6-100,810 vorgeschlagenen Pfropfcopolymere werden in einem aufwendigen, mehrere Schritte umfassenden Prozeß hergestellt, bei dem im allgemeinen einige Reinigungsschritte erforderlich sind, bevor die Makromonomere bei der Synthese des endgültigen Pfropfcopolymers verwendet werden können.

[0011] Dementsprechend besteht ein anhaltender Bedarf an verbesserten wäßrigen, pigmenthaltigen Tinten zum Tintenstrahldrucken unter Verwendung von Dispergierungsmitteln, die mit geringem Aufwand hergestellt werden und die eine hervorragende Stabilität der Tinte unter den anspruchsvollen Tintenstrahldruck-Bedingungen liefern.

KURZFASSUNG DER ERFINDUNG

[0012] Man hat nun festgestellt, daß bestimmte Pfropfcopolymere als Dispergierungsmittel bei der Formulierung von wäßrigen Dispersionen im allgemeinen und bei der Formulierung von pigmenthaltigen Tinten im besonderen sehr nützlich sind. Die Copolymere sind bei der Formulierung von Tinten besonders nützlich, die die hohen Ansprüche des thermischen Tintenstrahldruckens erfüllen. Dementsprechend sieht die Erfindung eine wäßrige Dispersion vor, die folgende Merkmale aufweist:

(a) ein wäßriges Trägermedium,
(b) ein unlösliches Farbmittel, und
(c) ein Pfropfcopolymer-Dispergierungsmittel mit einem Hauptkettenanteil und zumindest einem Seitenkettenanteil, wobei beide Anteile aus ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt sind und entweder der Hauptkettenanteil oder der Seitenkettenanteil hydrophil und der andere Anteil hydrophob ist, wobei der hydrophobe Anteil, basierend auf dem Gesamtgewicht des hydrophoben Anteils, zumindest 50 Gewichts-% von einem Monomer enthält, das aus der Gruppe bestehend aus Arylestern von Acrylsäure, Arylestern von Methacrylsäure, N-Arylacrylamid, N-Arylmethacrylamid, Vinylarylestern ausgewählt ist.

[0013] Die wäßrigen Dispersionen bieten eine umfassende Kompatibilität mit Zusatzstoffen, wie z. B. Verdickungsmitteln, Latexemulsionen, Tensiden etc., die für spezifische Anwendungen wünschenswert sein können. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Dispersion als eine Tinte formuliert, die für eine Verwendung in einem thermischen Tintenstrahldrucker angepaßt ist. Die resultierenden Tinten sind gegenüber Veränderungen der Umgebungsbedingungen, wie z. B. Abfeuerungsbedingungen von thermischen Druckern, die bei kommerziellen Anwendungen vorkommen können, relativ robust. Die gedruckten Bilder weisen typischerweise eine hohe Farbstärke und hohen Glanz auf.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0014] Obgleich die wäßrigen Dispersionen der Erfindung für andere Anwendungen verwendet werden können, wie z. B. Airbrush-Drucken, werden sie nun in Bezug auf Anwendungen für Tintenstrahldrucker im allgemeinen und thermische Tintenstrahldrucker im besonderen ausführlich beschrieben. Diese Tinten können an die Anforderungen eines speziellen Tintenstrahldruckers angepaßt werden, um für ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Lichtstabilität, Schmierbeständigkeit, Viskosität, Oberflächenspannung, optischer Dichte und Verkrustungsbeständigkeit zu sorgen.

WÄßRIGES TRÄGERMEDIUM

[0015] Für Tintenstrahltinten handelt es sich bei dem wäßrigen Trägermedium typischerweise um eine Mischung aus Wasser und zumindest einem wassermischbaren organischen Cosolvens. Einige repräsentative Beispiele von wassermischbaren organischen Cosolvenzien sind im US-Patent 5,085,698 offenbart. Die Auswahl einer speziellen Mischung aus Wasser und wassermischbarem organischem Lösungsmittel hängt von den Anforderungen der spezifischen Anwendung ab, wie z. B. einer erwünschten Oberflächenspannung und

Viskosität, dem gewählten Pigment oder Dispergierfarbstoff der Trockenzeit der Tinte und dem Typ des Mediensubstrats, der bedruckt wird. Eine Mischung aus Diethylenglycol und entionisiertem Wasser wird als das wäßrige Trägermedium für Tintenstrahltinten bevorzugt, wobei die Zusammensetzung, basierend auf dem Gesamtgewicht des wäßrigen Trägermediums, zwischen 30 und 95 Gewichts-%, bevorzugt 60 bis 95 Gewichts-% Wasser enthält.

[0016] Die Menge des wäßrigen Trägermediums in der Tinte liegt, basierend auf dem Gesamtgewicht der Tinte, im Bereich von näherungsweise 70 bis 99,8 %, bevorzugt 94 bis 99,8 %, wenn ein organisches Pigment ausgewählt ist, etwa 25 bis 99,8 %, bevorzugt 70 bis 99,8 %, wenn ein anorganisches Pigment ausgewählt ist; und 80 bis 99,8 %, wenn ein disperser Farbstoff ausgewählt ist.

UNLÖSLICHE FARBMITTEL

[0017] Der Begriff „unlösliches Farbmittel" bezieht sich auf Farbmittel, die in dem ausgewählten wäßrigen Trägermedium, bei dem es sich um ein Pigment oder einen dispersen Farbstoff handeln kann, unlöslich sind.

Pigment

[0018] Der unlösliche Farbstoff ist typischerweise ein Pigment. Verwendbare Pigmente umfassen viele verschiedene organische und anorganische Pigmente, einzeln oder in Kombination. Das ausgewählte Pigment muß mit dem hydrophoben Anteil des Pfropfcopolymers eine Bindung eingehen können.

[0019] Bevorzugt weist das Pigment „Bindungsstellen" auf, die mit dem Polymer eine Bindung eingehen. Viele im Handel erhältliche Pigmente verfügen auf ihren Oberflächen über sehr spezifische funktionelle Gruppen, die diesem Zweck dienen. Zum Beispiel weisen alle Kohleschwarzpigmente auf ihrer Oberfläche chemisch sorbierte Sauerstoffkomplexe auf, die vorwiegend von saurer Beschaffenheit sind (z. B. Carboxyl, Chinon-, Lacton- oder Phenol-Gruppen). Diese Säuregruppen verfügen über Bindungsstellen für Dispergierungsmittel mit basischen Gruppen wie Amin.

[0020] Andere Pigmente mit Säure- oder Basengruppen auf der Pigmentoberfläche können je nach Vorteil ausgewählt werden. Diese Gruppen können inhärent vorhanden sein oder aufgrund einer Oberflächenbehandlung des Pigments vorliegen. Repräsentative funktionelle Gruppen, die Bindungsstellen bereitstellen können, umfassen Sulfon-, Phosphor- und Carboxyl-Säuregruppen, und Basengruppen des Amintyps. Ferner weisen die meisten organischen Farbpigmente und viele Oberflächenbehandlungsverbindungen aromatische Gruppen auf, die Stellen für eine zusätzliche Dipol-Dipol-Bindung mit dem Dispergierungsmittel anbieten.

[0021] Die Pigmentpartikel sind ausreichend klein, um einen freien Fluß der Tinte durch die Tintenstrahldruckvorrichtung zu erlauben, insbesondere an den Ausstoßdüsen, die normalerweise einen Durchmesser zwischen 10 Mikrometer und 50 Mikrometer aufweisen. Die Partikelgröße hat ebenfalls einen Einfluß auf die Pigmentdispersionsstabilität, die während der Lebensdauer der Tinte kritisch ist. Mit Hilfe der Brownschen Molekularbewegung der winzigen Partikel wird ein Absetzen der Partikel verhindert. Ebenfalls wünschenswert ist die Verwendung kleiner Partikel für eine maximale Farbstärke. Der Bereich von nützlichen Partikelgrößen liegt etwa zwischen 0,005 Mikrometer und 15 Mikrometer. Bevorzugt sollte die Pigmentpartikelgröße zwischen 0,005 und 5 Mikrometer und noch besser zwischen 0,01 und 0,3 Mikrometer liegen.

[0022] Das ausgewählte Pigment kann in Trocken- oder Naßform verwendet werden. Pigmente werden z. B. normalerweise in einem wäßrigen Medium hergestellt, und das resultierende Pigment wird als wassernaßer Preßkuchen erhalten. In Preßkuchenform ist das Pigment nicht in dem Maße aggregiert als dies in Trockenform der Fall ist. Im Verlauf der Herstellung von Tinten aus Trockenpigmenten müssen daher Pigmente in wassernaßer Preßkuchenform nicht so stark deaggregiert werden. Beispielhafte kommerzielle Trocken- und Preßkuchenpigmente, die ausgewählt werden können, sind im US-Patent 5,085,698 offenbart.

[0023] Es können auch feine Partikel aus Metall oder Metalloxiden verwendet werden. Metall und Metalloxide sind beispielsweise für die Herstellung von magnetischen Tintenstrahltinten geeignet. Oxide in der Größe von Feinpartikeln, wie z. B. Silica, Aluminiumoxid, Titandioxid und dergleichen, können ebenfalls ausgewählt werden. Ferner können fein aufgespaltene Metallpartikel, wie z. B. Kupfer, Eisen, Stahl, Aluminium und Legierungen, für entsprechende Anwendungen ausgewählt werden.

[0024] Bei organischen Pigmenten kann die Tinte bis zu etwa 30 Gewichts-% Pigment enthalten, wobei sich der Anteil für die meisten thermischen Tintenstrahldruckanwendungen allgemein im Bereich von etwa 1 bis 15

%, bevorzugt etwa 1 bis 8 Gewichts-% der Gesamtzusammensetzung der Tinte bewegt. Wird eine anorganische Tinte ausgewählt, neigt die Tinte dazu, höhere Gewichtsprozentanteile des Pigments zu enthalten als bei vergleichbaren Tinten, die ein organisches Pigment verwenden, und der Anteil kann sogar etwa 50 % betragen, weil anorganische Pigmente ein höheres spezifisches Gewicht als die organischen Pigmente aufweisen.

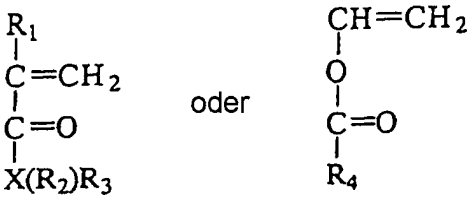
Disperse Farbstoffe

[0025] Die Farbe und Menge eines dispersen Farbstoffs, der in der Tinten verwendet wird, ist größtenteils von der getroffenen Wahl abhängig, die vorwiegend von der gewünschten Farbe des mit der Tinte erreichten Drucks, der Reinheit des Farbstoffs und seiner Stärke abhängt. Geringe Konzentrationen von Farbstoff ergeben eventuell keine angemessene Farbenlebhaftigkeit. Hohe Konzentrationen können eine schlechte Druckkopfleistung oder unangemessen dunkle Farben zur Folge haben. Der disperse Farbstoff kann, basierend auf dem Gesamtgewicht der Tinte, in einer Menge von 0,01 bis 20 Gewichts-%, bevorzugt 0,05 bis 8 Gewichts-%, noch bevorzugter 1 bis 5 Gewichts-% vorliegen. Disperse Farbstoffe, die bei dieser Erfindung verwendet werden können, sind in der US 5,053,495; US 5,203,912, und US 5,102,448 offenbart.

PFROPFCOPOLYMER

[0026] Das Pfropfcopolymer weist einen hydrophoben Anteil auf, der mit dem unlöslichen Farbmittel eine Bindung eingeht, und einen hydrophilen Anteil, der in dem wäßrigen Trägermedium löslich ist. Das Gewichtsverhältnis des hydrophoben Anteils zum hydrophlen Anteil liegt im Bereich zwischen 90:10 und 10:90, und bevorzugt zwischen 80:20 und 50:50. Herkömmlicherweise kann der hydrophobe Anteil in der Hauptkette aufgebaut sein, wobei der hydrophile Anteil in den Seitenketten konzentriert ist, oder umgekehrt.

[0027] Der hydrophobe Anteil, entweder als Hauptkette oder Seitenkette, ist aus ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt und enthält, basierend auf dem Gesamtgewicht des hydrophoben Anteils, zumindest 50 Gewichts-% von zumindest einem Monomer, das aus der Gruppe bestehend aus Arylestern von Acrylsäure, Arylestern von Methacrylsäure, N-Arylacrylamid, N-Arylmethacrylamid und Vinylarylestern ausgewählt ist. Der hierin verwendete Begriff „Aryl" bezieht sich auf substituiertes Aryl, substituiertes Alkylaryl, nichtsubstituiertes Aryl und nichtsubstituierte Alkylarylgruppen. Die Monomere sind durch folgende Formel charakterisiert:



wobei R_1 aus der Gruppe von H und CH_3 ausgewählt ist; X aus der Gruppe von N und O ausgewählt ist; wenn X für N steht, können R_2 und R_3 unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus H, substituierten Alkyl-, substituierten Aryl-, substituierten Alkylaryl-, nichtsubstituierten Alkyl-, nichtsubstituierten Aryl- und nichtsubstituierten Alkylarylgruppen ausgewählt sein, vorausgesetzt, daß entweder R_2 oder R_3 zumindest eine Aryl- oder Alkylarylgruppe enthält; wenn X für O steht, existiert R_2 nicht, und R_3 ist aus der Gruppe bestehend aus substituierten Aryl-, substituierten Alkylarylgruppen, nichtsubstituierten Aryl- und nichtsubstituierten Alkylarylgruppen ausgewählt; und R_4 ist aus der Gruppe bestehend aus substituierten Aryl-, substituierten Alkylarylgruppen, nichtsubstituierten Aryl- und nichtsubstituierten Alkylarylgruppen ausgewählt. Der hierin verwendete Begriff „substituiertes" Aryl oder Alkylaryl bezieht sich auf eine Arylgruppe, die einen oder mehrere Substituenten enthält, die keinen Einfluß auf den Polymerisationsprozeß haben. Solche Substituenten können beispielsweise Alkyl-, Hydroxy-, Amino-, Ester-, Säure-, Acyloxy-, Amid-, Nitril-, Halogen-, Haloalkyl, Alkoxy-Substituenten sein. Einige Beispiele von verwendbaren Monomeren umfassen Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, 1-Naphthalylacrylat, 2-Naphthalylacrylat, 2-Naphthalylmethacrylat, p-Nitrophenylacrylat, p-Nitrophenylmethacrylat, Phthalimidomethylacrylat, Phthalimidomethyl-Methacrylat, N-Phenylacrylamid, N-Phenylmethacrylamid, N-Benzylacrylamid, N-Benzylmethacrylamid, N-(2-Phenylethyl)acrylamid, N-(2-Phthalimidoethoxymethyl)acrylamid, Vinylbenzoat und dergleichen.

[0028] Der hydrophobe Anteil kann andere hydrophobe, ethylenisch ungesättigte Monomere enthalten, um die physikalischen Eigenschaften des Dispergierungspolymers zu modifizieren, wie z. B. die Glasübergangstemperatur (Tg). Nützlich Monomere umfassen beispielsweise Alkylester von Acrylaten oder Methacrylaten, und N-alkylsubstituierte Acrylamide oder Methacrylamide und Vinylalkylester. Einige Beispiele von solchen Monomeren umfassen Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat,

Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Styrol, α-methylstyrol, Vinylacetat, Vinylbutyrat und dergleichen. Der hydrophobe Anteil kann, basierend auf dem Gesamtgewicht des Pfropfcopolymers, auch bis zu 20 Gewichts-%, bevorzugt 1 bis 10 Gewichts-% von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren, die nachstehend aufgeführt sind, enthalten. Der hydrophobe Anteil kann auch, basierend auf dem Gesamtgewicht des Pfropfcopolymers, bis zu 30 Gewichts % von einem oder mehreren Monomeren mit funktionellen Gruppen enthalten, die die Pigmentbindungskraft verbessern. Monomere mit Amingruppen, wie z. B. N,N-Dimethylaminomethylacrylat, können in den hydrophoben Anteil eingeschlossen sein, um eine Bindung mit Pigmenten mit Säuregruppen auf deren Oberfläche zu vereinfachen. Monomere mit Säuregruppen, wie z. B. 2-Acrylamido-2-propan-Sulfonsäure, können für Pigmente mit basischen Oberflächen in den hydrophoben Anteil eingeschlossen sein.

[0029] Der hydrophile Anteil, entweder in Form der Hauptkette oder der Seitenkette, wird aus ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt. Er muß in dem ausgewählten wäßrigen Trägermedium lösbar sein und kann, basierend auf dem Gesamtgewicht des hydrophilen Anteils, 2 bis 100 %, bevorzugt 20 bis 90 Gewichts-% von Monomeren enthalten, die ionisierbar sind. Die Wahl der ionisierbaren Monomere hängt für eine ausgewählte Anwendung vom gewünschten ionischen Charakter der Tinte ab.

[0030] Für ein anionisches Pfropfcopolymerdispergierungsmittel handelt es sich bei den ionisierbaren Monomeren vorwiegend um Monomere mit Säure- oder Säurevorläufergruppen. Beispiele von nützlichen Monomeren umfassen Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Itaconsäuremonoester, Maleinsäure, Maleinsäuremonoester, Fumarsäure, Fumarsäuremonoester und dergleichen. Die Säuregruppen auf den Monomeren können für die Polymerisationsprozesse, wie z. B. eine anionische oder Gruppentransferpolymerisation, die gegenüber aktiven Wasserstoffen empfindlich sind, blockiert werden. Die blockierenden Gruppen werden nach der Polymerisation entfernt. Einige Beispiele für blockierte Monomere, die nach der Entfernung der blockierenden Gruppen Acryl- oder Methacrylsäure erzeugen, umfassen Trimethylsilylacrylat, Trimethylsilylmethacrylat, 1-Butoxyethylacrylat, 1-Butoxyethylmethacrylat, 1-Ethoxyethylacrylat, 1-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Tetrahydropyranylacrylat und 2-Tetrahydropyranylmethacrylat.

[0031] Für ein kationisches Pfropfcopolymerdispergierungsmittel sind die Monomere, die Amingruppen enthalten, die bevorzugten ionisierbaren Monomere für den hydrophilen Anteil. Die Amingruppen können primäre, sekundäre oder tertiäre Amingruppen oder Mischungen aus ihnen sein. Einige Beispiele von nützlichen aminhaltigen Monomeren sind N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N, N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, t-Butylaminoethylmethacrylat, 2-N-Morpholinoethylacrylat, 2-N-Morpholionethylmethacrylat, 4-Aminostyrol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin. Alternativ können funktionelle Monomere oder Polymere einer Reaktion mit einem Amin unterzogen werden, um die Amingruppen zu erzeugen, indem man z. B. ein Copolymer aus Glycidylmethacrylat einer Reaktion mit Dimethylamin unterzieht.

[0032] Nichtionische hydrophile oder wasserlösliche Monomere mit der nachstehenden Formel können in das Pfropfcopolymer eingeschlossen sein, um das Gleichgewicht zwischen Hydrophobie / Hydrophilie und den Löslichkeitseigenschaften einzustellen:

$CH_2 = C(R_3)(C(O)OX_n(CH_2CH_2O)_m)–R_4$

wobei n für 0 oder 1 steht; wenn n für 1 steht, steht X für eine diradikale Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylverbindungsgruppe von 1 bis 9 Kohlenstoffatomen; m für 1 bis 100 steht, R_3 für H oder CH_3 steht; und R_4 aus der Gruppe bestehend aus H und Alkylgruppen von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist. Einige Beispiele von solchen Comonomeren sind 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, 2-(2-Methoxyethoxy)ethylacrylat, 2-(2-Methoxyethoxy)ethylmethacrylat, Ethoxytriethylenglycolmethacrylat, Methoxypolyethylenglycolmonomethacrylat (Molekulargewicht von 200 bis 4000, bevorzugt 200 bis 2000) und Polyethylenglycolmonomethacrylat (Molekulargewicht 200 bis 4000, bevorzugt 200 bis 2000).

[0033] Weitere allgemein verwendete ethylenisch ungesättigte Monomere können in den hydrophilen Anteil copolymerisiert werden, vorausgesetzt sie werden bei einer Konzentration verwendet, die die Lösbarkeitseigenschaften in dem ausgewählten wäßrigen Trägermedium nicht drastisch ändert. Einige nützliche Beispiele sind Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit der Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffen, wie z. B. Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat und Butylmethacrylat; und Acrylamide und Methacrylamide.

[0034] Das effizienteste Verfahren zur Herstellung der Pfropfcopolymere dieser Erfindung erfolgt durch Verwendung von Makromonomeren. Das Makromonomer mit einer polymerisierbaren endständigen Doppelbin-

dung wird zur Seitenkette des Pfropfcopolymers und wird zuerst hergestellt. Dann wird es mit den Monomeren, die für die Hauptkettenzusammensetzung gewählt sind, copolymerisiert. Die Makromonomere werden am einfachsten durch das Radikalpolymerisationsverfahren hergestellt, das Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Komplexe als katalytische Kettenübertragungsreagenzien oder organische Kettenübertragungsreagenzien verwendet, die eine Kettenübertragung durch einen Additionsfragmentierungsmechanismus vornehmen können. Die organischen Kettenübertragungsreagenzien umfassen Allylsulfide, Allylbromide, Methacryldimere, α-methylstyroldimer und verwandte Verbindungen. Die Cobaltkomplexe werden für die Ausführung dieser Erfindung bevorzugt, weil sie nicht nur beim Steuern der Molekulargewichte der erzeugten Polymere wirksam sind, sondern auch dazu dienen, Polymerzusammensetzungen zu erzeugen, die einen sehr hohen Prozentsatz an Makromonomeren enthalten. Bevorzugte Cobalt-Kettenübertragungsreagenzien sind im US-Patent 4,680,352 an Janowicz et al und im US-Patent 4,722,984 an Janowicz offenbart. Das Cobaltkettenübertragungsreagens kann in einem Konzentrationsbereich von etwa 1×10^{-8} M bis 5×10^{-3} M verwendet werden. Die optimale Konzentration hängt von dem erwünschten Molekulargewicht ab und kann durch Routineexperimente durch einen Fachmann für Polymerisation erhalten werden. Durch Verwendung des vorgeschlagenen Bereichs der Konzentrationen für die Kettenübertragungsreagenzien, können Makromonomere mit dem Molekulargewicht im Bereich von 1.000 bis 50.000, bevorzugt 1.000 bis 10.000 unter geringem Aufwand hergestellt werden.

[0035] Das Makromonomer wird dann mit Monomeren copolymerisiert, die über das herkömmliche Radikalpolymerisationsverfahren für die Hauptkette ausgewählt sind. Das Molekulargewicht des endgültigen Pfropfcopolymers kann durch viele dem Fachmann bekannte Verfahren gesteuert werden. Die für die vorliegende Erfindung nützlichen Pfropfcopolymere weisen eine massegemittelte Molekülmasse von etwa 1.000 bis 100.000, bevorzugt 3.000 bis 75.000, noch bevorzugter 5.000 bis 50.000 auf.

[0036] Viele übliche organische Lösungsmittel sind als Polymerisationsmedium zur Herstellung von beiden Makromonomeren und der Pfropfcopolymere geeignet. Diese umfassen Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol, Ketone, wie z. B. Aceton, Butanon, Pentanon und Hexanon, Ether, wie z. B. Tetrahydrofuran, Diethylether und das allgemein erhältliche Ethylenglycol und Polyethylenglycolmonoalkyl und Dialkylether, wie z. B. Cellosolve und Carbitole, Alkylester von Essigsäure, Propansäure und Butansäuren, Glycole, wie z. B. Ethylenglycol und deren Mischungen.

[0037] Mischungen aus Alkoholen mit einem niedrigen Molekulargewicht, wie z. B. Ethanol und Isopropanol, und Ketone mit einem niedrigen Molekulargewicht, wie z. B. Aceton, sind zur Herstellung von Makromonomeren mit einem hohen Säuregehalt von besonderem Nutzen.

[0038] Jeder der allgemein verwendeten Azopolymerisationsinitiatoren ist zur Herstellung von sowohl der Makromonomere als auch der Pfropfcopolymere geeignet, vorausgesetzt, daß er in den Lösungsmitteln und der Monomermischungslösung über Lösbarkeit und bei Polymerisationstemperatur über eine geeignete Halbwertzeit verfügt. Mit dem hierin verwendeten Begriff „geeignete Halbwertzeit" ist eine Halbwertzeit von etwa 10 Minuten bis 4 Stunden gemeint. Einige Beispiele von solchen Initiatoren umfassen 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(methylbutyronitril) und 1,1'-Azobis(cyanocyclohexan). Weitere Nicht-Azo-Initiatoren, die unter anderem Benzoylperoxid, Lauroylperoxid umfassen, können ebenfalls verwendet werden, vorausgesetzt, sie reagieren unter den Reaktionsbedingungen für Makromonomere nicht nachteilig mit den Kettenübertragungsreagenzien.

[0039] Zum Löslichmachen des Pfropfcopolymers in dem wäßrigen Trägermedium kann es erforderlich sein, aus den ionisierbaren Gruppen in dem hydrophilen Anteil Salze herzustellen. Die Salze der Säuregruppen werden durch Neutralisierung mit Basen hergestellt. Einige Beispiele für nützliche Basen sind Alkalimetallhydroxide (Lithium, Natrium und Kaliumhydroxid), Alkalimetallcarbonat und Bicarbonat (Natrium- und Kaliumcarbonat und -bicarbonat), organische Amine (Mono-, Di-, Trimethylamin, Morpholin, N-methylmorpholin), organische Alkoholamine (N,N-dimethylethanolamin, N-methyldiethanolamin, Mono-, Di-, Tri-Ethanolamin), Ammoniumsalze (Ammoniumhydroxid, Tetraalkylammoniumhydroxid) und Pyridin. Für kationische Pfropfcopolymer-Dispergierungsmittel werden die Amingruppen mit Säuren, die sowohl organische als auch anorganische Säuren umfassen, neutralisiert. Beispiele für verwendbare Säuren sind organische Säuren (Essigsäure, Propansäure, p-toluen-Sulfonsäure, Ameisensäure, Oxalsäure), hydroxylierte Säuren (Glycolsäure, Milchsäure), halogenierte Säuren (Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure) und anorganische Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure). Die kationischen Gruppen können ebenfalls durch Umwandeln der Amingruppen in Tetraalkyl-Ammoniumsalz durch Verwendung von alkylierenden Reagenzien, wie z. B. Methyliodid, Methylbromid, Benzylchlorid, Methyl-p-toluensulfonat, Ethyl-p-toluensulfonat, Dimethylsulfat und dergleichen, hergestellt werden.

[0040] Bevorzugte Pfropfcopolymere umfassen Benzylacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 61,6 // 5,8 / 32,6 Gewichts-%, 2-Phenoxyethylacrylat-co-methylmethacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 56,9 / 19,8 // 2,9 / 20,4 Gewichts-% und 2-Phenoxyethylacrylat-co-N,N-dimethylaminoethylmethacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 68,3 / 3,7 // 3,5 / 24,5 Gewichts-% und Ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-N,N-dimethylaminoethylacrylat-g-2-phenoxyethylmethacrylat, 9,1 / 45,5 // 45,4 Gewichts-%.

[0041] Das Pfropfcopolymer liegt, basierend auf dem Gesamtgewicht der Tinte, in der Menge von 0,1 bis 30 %, bevorzugt 1 bis 8 % vor. Steigt die Polymermenge zu stark an, kann die erwünschte Tintenviskosität nur unter Schwierigkeiten beibehalten werden. Eine Dispersionsstabilität der Pigmentpartikel wird nachteilig beeinträchtigt, wenn unzureichend Pfropfcopolymer vorhanden ist.

ZUSATZSTOFFE

[0042] Abhängig von den für die Anwendung gestellten Ansprüchen, können verschiedene Typen von wäßrigen Zusatzstoffen zur Modifizierung der Eigenschaften der Tinten verwendet werden. Beispiele davon sind Koaleszenzmittel, Verdickungsmittel, Thixotropierungsmittel, Tenside, Beschichtungshilfen, Biozide und Sequestrierungsmittel. Für den ionischen Charakter dieser Zusatzstoffe ist es wichtig, daß sie mit dem des Dispergierungsmittels kompatibel sind.

[0043] Für Tintenstrahlanwendungen können, basierend auf dem Gesamtgewicht der Tinte, anionische, kationische, nichtionische oder amphotere Tenside vorliegen, typischerweise in der Menge von 0,01 bis 5 % und bevorzugt 0,2 bis 2 %. Einige Beispiele für verwendbare Tenside sind in der US 5,221,334 offenbart. Biozide, wie z. B. Doicides® (Dow Chemical, Midland, MI), Nuosept (Hufs America, Inc., Piscataway, NJ), Omidines® (Olin Corp., Cheshire, CT), Nopcocides® (Henkel Corp. Ambler, PA), Troysans® (Troy Chemical Corp. Newark, NJ) und Natriumbenzoat; Sequestrierungsmittel wie EDTA; und andere bekannte Zusatzstoffe, wie z. B. Benetzungsmittel und Viskositätsmodifizierungsmittel, können ebenfalls zugeben werden, um verschiedene Eigenschaften der Tintenzusammensetzungen zu verbessern.

TINTENEIGENSCHAFTEN UND -HERSTELLUNG

[0044] Die erfindungsgemäßen Tintenzusammensetzungen können durch bekannte Verfahren hergestellt werden. Es ist allgemein wünschenswert, die Pigmentdispersion, die anschließend mit einer geeigneten, die gewünschten Zusatzstoffe enthaltenden Flüssigkeit verdünnt wird, in konzentrierter Form herzustellen. Die Pigmentdispersion wird zuerst durch Vormischen der (des) ausgewählten Pigment(s)/e oder dispersen Farbstoffe und des polymerischen Dispergierungsmittels in dem wäßrigen Trägermedium und anschließendes Dispergieren oder Entflocken des Pigments oder des dispersen Farbstoffs hergestellt. Der Dispergierungsschritt kann in einer horizontalen Minimühle, einer Kugelmühle, einer Reibmühle oder durch Leiten der Mischung durch eine Mehrzahl von Düsen in einer Wechselwirkungskammer mit einer Mischdüse für Flüssigkeiten bei einem Flüssigkeitsdruck von mindestens 5.000 psi durchgeführt werden, um eine einheitliche Dispersion der Pigmentpartikel in dem wäßrigen Trägermedium zu erzeugen. Alternativ können die Konzentrate durch Trockenvermahlen des polymerischen Dispergierungsmittels und des Pigments unter Druck hergestellt werden.

[0045] Die Tintentropfengeschwindigkeit, das Tropfenvolumen und die Strömungsstabilität werden größtenteils durch die Oberflächenspannung und die Viskosität der Tinte beeinflußt. Pigmentierte Tintenstrahltinten, die zur Verwendung mit Tintenstrahldrucksystemen geeignet sind, weisen typischerweise eine Oberflächenspannung im Bereich von etwa 20 Dyn/cm bis etwa 80 Dyn/cm und noch bevorzugter im Bereich von 25 Dyn/cm bis etwa 75 Dyn/cm bei 20° C auf. Akzeptable Viskositäten weisen allgemein geringere Werte auf und liegen im Bereich zwischen etwa 1,0 cP und etwa 20,0 cP bei 20° C.

[0046] Die Erfindung wird nun durch die nachstehenden Beispiele veranschaulicht, ist jedoch nicht auf dieselben beschränkt.

BEISPIELE

Beispiel 1

[0047] Die Makromonomer-ethoxytriethylenglycol-methacrylat-co-methacrylsäure, 15,0 / 85,0 Gewichtsverhältnis, wurde unter Anwendung des nachstehenden Verfahrens hergestellt:

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Isopropanol	530,5
Aceton	77,5
Methacrylsäure	70,1
Ethoxytriethylenglycolmethacrylat	12,4
Komponente 2	
Diaquabis(bordifluordiphenylglyoximato)cobaltat (II), Co (DPG-BF_2)	0,1035
2,2'-Azobis(metylbutyronitril), (Vazo® 67, von DuPont Co.; Wilmington, DE)	0,78
Aceton	21,5
Komponente 3	

Methacrylsäure	280,1
Ethoxytriethylenglycolmethacrylat	49,4
Komponente 4	
Diaquabis(bordifluordiphenylglyoximato)cobaltat (II),	0,1035
Co(DPG-BF_2)	
2,2'-Azobis(methylbutyronitril), (Vazo® 67 von DuPont Co.,	4,5
Wilmington, DE)	
Aceton	47,5
Komponente 5	
Diaquabis(bordifluordiphenylglyoximato)cobaltat (II),	0,041
Co (DPG-BF_2)	
2,2'-Azobis (2,2-dimethylvaleronitril),	2,30
(Vazo® 52, von DuPont Co., Wilmington, DE)	
Aceton	40,5
Komponente 6	
Diaquabis(bordifluordiphenylglyoximato)cobaltat (II),	0,062
Co (DPG-BF_2)	
2,2'-Abzobis (2,2-dimethylvaleronitril),	2,30
(Vazo® 52 von DuPOnt Co., Wilmington, DE)	
Aceton	40,5
Insgesamt	1178,0

[0048] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über den Reagenzien ausgestatteter 3-Liter-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 20 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung bei etwa 72° C auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe von Komponente 3 wurde in 4 Stunden abgeschlossen, und die Hinzugabe von Komponente 4 wurde in 90 Minuten abgeschlossen. Als die Hinzugabe von Komponente 4 abgeschlossen war, wurde mit der Hinzugabe von Komponente 5 begonnen und diese in 75 Minuten abgeschlossen. Im Verlauf von 75 Minuten wurde Komponente 6 hinzugegeben, während die Reaktionsmischung während der Hinzugabe auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Der Rückfluß wurde für eine Dauer von einer weiteren Stunde fortgesetzt, und die Lösung ließ man auf Raumtemperatur abkühlen.

[0049] Bei der resultierenden Makromonomerlösung handelte es sich um eine klare dünne Polymerlösung, die einen Feststoffanteil von 34,8 % aufwies. Das Makromonomer enthielt 15 % Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 85 % Methacrylsäure und wies eine massegemittelte Molekülmasse von 3.330 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 1.980 auf, die durch GPC (GPC = Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) auf einer methylierten Makromonomerprobe unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standard gemessen wurde.

Beispiel 2

[0050] Die Makromonomer-ethoxytriethylenglycol-methacrylat-co-methacrylsäure, 12,5 / 87,5 Gewichtsverhältnis, wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens hergestellt:

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Isopropanol	453,5
Aceton	152,0
Komponente 2	
Methacrylsäure-Monomer	360,5
Ethoxytriethylenglycolmethacrylat-Monomer	52,2
Komponente 3	
Diaquabis (bordifluordiphenylglyoximato)cobaltat (II), Co (DPG-BF_2)	0,31
2,2'-Azobis(2,2-dimethylvaleronitril), (Vazo® 52, von DuPont Co.; Wilmington, DE)	11,86
Aceton	150,0
Insgesamt	1180,4

[0051] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über den Reagenzien ausgestatteter 3-Liter-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 20 Minuten lang refluxiert. Anschließend wurden die Komponenten 2 und 3 zeitgleich hinzugegeben, währen die Reaktionsmischung bei etwa 70–71 °C auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe von Komponente 2 wurde in vier Stunden abgeschlossen und die Hinzugabe von Komponente 3 wurde in 4 ½ Stunden abgeschlossen. Der Rückfluß wurde für eine Dauer von 2 ½ Stunden fortgesetzt, und die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0052] Bei der resultierenden Makromonomerlösung handelte es sich um einen klare dünne Polymerlösung, die einen Feststoffanteil von 32,2 % enthielt. Das Makromonomer enthielt 12,5 % Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 87,5 % Methacrylsäure und wies eine massegemittelte Molekülmasse von 3,350 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 2,570 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) auf einer methylierten Makromonomerprobe unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standard gemessen wurden.

Beispiel 3

[0053] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, Benzylacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-Methacrylsäure, 61,6 // 5,8 / 32,6 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 1	114,9
2-Pyrrolidon	20,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,67
Aceton	10,0
Komponente 3	
Benzylacrylat	64,2
2-Pyrrolidon	20,0
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	2,67
Aceton	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc.; Philadelphia, PA)	0,67
Aceton	10,0
Insgesamt	263,11

[0054] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben.

[0055] Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung bei etwa 70–71 °C auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 69° C eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 65° C für weitere zwei Stunden refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 99,8 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 74,6 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 238,0 g einer 43,3 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt 61,6 Gewichts-% eines Homopolymers von Benzylacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 5,8 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 32,6 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 18.800 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 8.810 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) auf einer methylierten Makromonomerprobe unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standard gemessen wurden.

Beispiel 4

[0056] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, Benzylacrylat-co-methylmethacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 52,7 / 21,7 // 3,2 / 22,4 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	465, 8
2-Pyrrolidon	180,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	3,0
Aceton	30,0
Komponente 3	
Benzylacrylat	309,0
Methylmethacrylat	127,2
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	12,0
Aceton	150,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc.; Philadelphia, PA)	3,0
Aceton	30,0
Insgesamt	1310,0

[0057] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung bei etwa 75° C auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 72° C eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 69° C für zusätzliche zwei Stunden refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 470,1 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 465,0 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 1304,9 g einer 44,8 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt ein statistisches Copolymer mit 52,7 Gewichts-% Benzylacrylat und 21,7 Gewichts-% Methylmetacrylat in der Hauptkette und einem statistischen Copolymer von 3,2 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 22,4 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine masse-

gemittelte Molekülmasse von 20.110 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 9.057 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) unter Verwendung von Polystyrol als Standard gemessen wurden.

Beispiel 5

[0058] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, 2-Phenoxyethylacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 66,2 / / 4,2 / 29,6 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	107,2
2-Pyrrolidon	30,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,75
Aceton	5,0
Komponente 3	
2-Phenoxyethylacrylat	73,4
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	3,0
Aceton	25,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,75
Aceton	5,0
Insgesamt	250,1

[0059] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 65° C eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 65° C für zusätzliche zwei Stunden refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 95,7 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 92,0 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 246,4 g einer 43,9 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer ent-

hielt 66,2 Gewichts-% eines Homopolymers von 2-Phenoxyethylacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 4,2 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 29,6 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 20.900 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 9.440 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) auf einer methylierten Probe unter Verwendung eines Polymethylmethacrylats als Standard gemessen wurden.

Beispiel 6

[0060] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, 2-Phenoxyethylacrylat-co-methylmethacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 56,9 / 19,8 / 2,9 / 20,4 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	85,7
2-Pyrrolidon	30,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,75
Aceton	5,0
Komponente 3	
2-Phenoxyethylacrylat	73,2
Methylmethacrylat	25,5
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	3,0
Aceton	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,75
Aceton	5,0
Insgesamt	248,9

[0061] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung auf Rückflußtem-

peratur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 66° C für zusätzliche zwei Stunden refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 74,5 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 111,6 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 286,0 g einer 43,7 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt ein statistisches Copolymer von 56,9 Gewichts-% 2-phenoxyethylacrylat und 19,8 Gewichts-% Methylmethacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 2,9 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 20,4 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 60.460 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 11.990 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) unter Verwendung eines Polystyrols als Standard gemessen wurden.

Beispiel 7

[0062] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, 2-Phenylethylacrylamid-co-methylacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 56,6 / 11,6 / / 4,0 / 27,8 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	85,7
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,5
Isopropanol	5,0
Komponente 3	
2-Phenylethylacrylamid	53,4
Methylacrylat	11,0
2-Pyrrolidon	30,0

Isopropanol	20,0
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	3,0
Isopropanol	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,5
Isopropanol	5,0
Insgesamt	234,1

[0063] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 71 °C eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 93,9 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 73,8 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 214,0 g einer 44,0 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt ein statistisches Copolymer von 56,6 Gewichts-% 2-Phenylethylacrylamid und 11,6 Gewichts-% Methylacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 4,0 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 27,8 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 6.040 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 4.310 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) unter Verwendung eines Polystyrols als Standard gemessen wurden.

Beispiel 8

[0064] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, Benzylacrylamid-co-methylacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 54,5 / 12,2 / / 4,2 / 29,1 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	67,2
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,4
Isopropanol	5,0
Komponente 3	
Benzylacrylamid	38,5
Methylacrylat	8,6
2-Pyrrolidon	30,0
Isopropanol	20,0
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	2,5
Isopropanol	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,4
Isopropanol	5,0
Insgesamt	197,6

[0065] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 72° C eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 83,3 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 47,7 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 162,0 g einer 45,0 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt ein statistisches Copolymer von 54,5 Gewichts-% Benzylacrylamid und 12,2 Gewichts-% Methylacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 4,2 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 29,1 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 12.800 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 7.110 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) unter Verwendung eines Polystyrols als Standard gemessen wurden.

Beispiel 9

[0066] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, Benzylmethacrylamid-co-ethylacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 51,1 / 14,6 / / 4,3 / 30,0 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	81,2
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,4
Isopropanol	4,0
Komponente 3	
Benzylmethacrylamid	42,4
Ethylacrylat	12,1
2-Pyrrolidon	24,4
Isopropanol	46,2
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	2,4
Isopropanol	16,2
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,4
Isopropanol	4,0
Insgesamt	203,7

[0067] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 72° C eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 86,5 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 66,8 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 184,0 g einer 45,8 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt ein statistisches Copo-

lymer von 51,1 Gewichts-% Benzylacrylamid und 14,6 Gewichts-% Ethylacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 4,3 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 30,0 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen.

Beispiel 10

[0068] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, 2-Phenoxyethylacrylat-g-ethoxytriethylenglycol-methacrylat-co-methacrylsäure, mit 71,0 / / 3,6 / 25,4 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	100,0
2-Pyrrolidon	30,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,75
Isopropanol	5,0
Komponente 3	
2-Phenoxyethylacrylat	85,6
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	3,00
Isopropanol	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,75
Isopropanol	5,0
Insgesamt	250,1

[0069] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung bei Rückflußtemperatur, bei etwa 70–71 °C gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 69° C eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere zwei Stunden bei etwa 65° C refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 84,8 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 102,7 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 265,7 g einer 44,9 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfco-

polymer enthielt 71,0 % eines Homopolymers von 2-phenoxyethylacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 3,6 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 25,4 Gewichts % Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 32.600 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 14.300 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) auf einer methylierten Probe unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standard gemessen wurden.

Beispiel 11

[0070] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, 2-Phenoxyethylacrylat-co-N,N-dimethylaminoethylmethacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 63,6 / 10,4 // 3,2 / 22,8 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	100,0
2-Pyrrolidon	30,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,75
Isopropanol	5,0
Komponente 3	
2-Phenoxyethylacrylat	85,4
N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat	14,0
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	3,0
Isopropanol	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,75
Isopropanol	5,0
Insgesamt	263,9

[0071] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung bei Rückflußtem-

peratur, bei etwa 70–71 °C gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 72°C eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere zwei Stunden refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 83,0 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 117,8 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 305,5 g einer 43,2 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt 74,0 Gewichts-% eines Copolymers von 2-Phenoxyethylacrylat und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 3,2 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 22,8 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 10.700 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 6.070 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) auf einer methylierten Probe unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standard gemessen wurden.

Beispiel 12

[0072] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, 2-Phenoxyethylacrylat-co-N,N-dimethylaminoethylmethacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 65,9 / 7,1 // 3,4 / 23,6 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	100,0
2-Pyrrolidon	30,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America,	0,75

Inc., Philadelphia, PA)	
Isopropanol	5,0
Komponente 3	
2-Phenoxyethylacrylat	85,5
N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat	9,2
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America,	3,0
Inc., Philadelphia, PA)	
Isopropanol	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America,	0,75
Inc., Philadelphia, PA)	
Isopropanol	5,0
Insgesamt	259,2

[0073] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung bei der Rückflußtemperatur von etwa 70–71 °C gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 72°C eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere zwei Stunden refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 83,7 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 112,7 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 291,1 g einer 44,0 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt 73,0 Gewichts-% eines Copolymers von 2-phenoxyethylacrylat und N,N-dimethylaminoethylmethacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 3,4 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 23,6 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen.

Beispiel 13

[0074] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, 2-Phenoxyethylacrylat-co-N,N-dimethylaminoethylmethacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 68,3 / 3,7 / / 3,5 / 24,5 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	100,0
2-Pyrrolidon	30,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,75
Isopropanol	5,0
Komponente 3	
2-Phenoxyethylacrylat	85,4
N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat	4,6
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	3,0
Isopropanol	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,75
Isopropanol	5,0
Insgesamt	254,5

[0075] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung bei Rückflußtemperatur von etwa 70–71°C gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 72°C eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere zwei Stunden refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 84,2 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 107,5 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 272,6 g einer 45,7 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt 72,0 Gewichts-% eines Copolymers von 2-Phenoxyethylacrylat und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 3,5 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 24,5 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 8.820 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 6.250 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) auf einer methylierten Probe unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standard gemessen wurden.

Vergleichsbeispiel 1

[0076] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, Styrol-co-ethylacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, mit 44,0 / 11,0 / / 5,6 / 39,4 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	128,6
2-Pyrrolidon	30,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,5
Isopropanol	5,0
Komponente 3	
Styrol	44,0
Ethylacrylat	11,0
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	3,0
Isopropanol	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,5
Isopropanol	5,0
Insgesamt	247,6

[0077] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde bei etwa 66° C eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für weitere zwei Stunden refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 114,6 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 80,0 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 213,0 g einer 43,8 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt ein statistisches Copolymer von 44,0 Gewichts-% Styrol und 11 Gewichts-% Ethylacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 5,6 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 39,4 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 9.690 und ein zahlengemittel-

tes Molekulargewicht von 5.480 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) auf einer methylierten Probe unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standard gemessen wurden.

Vergleichsbeispiel 2

[0078] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, Butylacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 66,2 / / 4,2 / 29,6 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	107,2
2-Pyrrolidon	30,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,5
Isopropanol	5,0
Komponente 3	
Butylacrylat	73,4
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	3,0
Isopropanol	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,5
Isopropanol	5,0
Insgesamt	244,6

[0079] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 98,6 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 92 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 238,0 g einer 45,4 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt ein Homopolymer von 66,2 Gewichts-%

Butylacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 4,2 Gewichts % Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 29,6 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 33.500 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 18.600 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) auf einer methylierten Probe unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standard gemessen wurden.

Vergleichsbeispiel 3

[0080] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, Butylacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 66,2 // 4,2 / 29,6 Gewichts-%, aus einem Makromonomer in Anwesenheit eines Kettenübertragungsreagens gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	107,2
2-Pyrrolidon	30,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,5
Isopropanol	5,0
Komponente 3	
Butylacrylat	73,4
n-Butylmercaptan	0,75
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	3,0
Isopropanol	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,5
Isopropanol	5,0
Insgesamt	245,35

[0081] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung auf Rückflußtem-

peratur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 86,1 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 92 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 250,5 g einer 44,3 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt ein Homopolymer von 66,2 Gewichts-% Butylacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 4,2 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 29,6 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 21.800 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 10.300 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) auf einer methylierten Probe unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standard gemessen wurden.

Vergleichsbeispiel 4

[0082] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, Butylacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 66,2 // 4,2 / 29,6 Gewichts-%, aus einem Makromonomer in Anwesenheit eines Kettenübertragungsreagens gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	107,2
2-Pyrrolidon	30,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,5
Isopropanol	5,0
Komponente 3	
Butylacrylat	73,4
n-Butylmercaptan	1,13
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	3,0
Isopropanol	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,5
Isopropanol	5,0
Insgesamt	245,35

[0083] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glas-

kolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine weitere Stunde refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 91,3 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 92 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 246,4 g einer 44,3 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthielt ein Homopolymer von 66,2 Gewichts-% Butylacrylat in der Hauptkette und ein statistisches Copolymer von 4,2 Gewichts-% Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 29,6 Gewichts-% Methacrylsäure in den Armen. Das Pfropfcopolymer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 15.300 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 6.090 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) auf einer methylierten Probe unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standard gemessen wurden.

Vergleichsbeispiel 5

[0084] Hier wird die Herstellung eines Pfropfcopolymers, Styrol-co-ethylacrylat-g-ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-methacrylsäure, 56,0 / 14,0 / 3,7 / 26,3 Gewichts-%, aus einem Makromonomer gezeigt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 2	85,7
2-Pyrrolidon	30,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,5
Isopropanol	5,0
Komponente 3	
Styrol	56,0
Ethylacrylat	14,0
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America,	3,0

Inc., Philadelphia, PA)	
Isopropanol	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America,	0,5
Inc., Philadelphia, PA)	
Isopropanol	5,0
Insgesamt	219,7

[0085] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine weitere Stunde refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 77,5 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 80 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 222,2 g einer 37,3 %-Polymerlösung, im Gegensatz zu den erwarteten 45,0 %, zu ergeben. Die errechnete Umwandlung beläuft sich auf etwa 83 %. Ein starker Geruch von Monostyrol wurde bemerkt, und mit Hilfe der HPLC (high pressure liquid chromatography = Hochdruckflüssigkeitschromatographie) wurde ein hoher Anteil von monomerem Styrol gemessen.

Beispiel 14

[0086] Das Pfropfcopolymer von Beispiel 3 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 46,2 g des Polymers wurden mit 9,93 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 144,5 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 9,19.

[0087] Die Polymerlösung wurde mit 40 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 159,4 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 10 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 115 nm, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde, und einen pH von 8,31 auf.

Beispiel 15

[0088] Das Pfropfcopolymer von Beispiel 4 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 37,2 g des Polymers wurden mit 5,80 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 157,0 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 9,03.

[0089] Die Polymerlösung wurde mit 50 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 7.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 20 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 109 nm, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde, und einen pH von 8,19 auf.

Beispiel 16

[0090] Das Pfropfcopolymer von Beispiel 5 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 45,6 g des Polymers wurden mit 8,5 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 146,0 g

entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 9,20.

[0091] Die Polymerlösung wurde mit 48 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 72,0 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 106 nm, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde, und einen pH von 8,29 auf.

Beispiel 17

[0092] Das Pfropfcopolymer von Beispiel 6 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 44.0 g des Polymers wurden mit 5,8 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 151,2 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 9,2.

[0093] Die Polymerlösung wurde mit 48 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 72,0 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 108 nm, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde, und einen pH von 8,25 auf.

Beispiel 18

[0094] Das Pfropfcopolymer von Beispiel 6 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 90,9 g des Polymers wurden mit 17,0 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 292,1 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 8,5.

[0095] Die Polymerlösung, 200g, wurde mit 40 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 26,7 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit Durchschnittspartikelgröße von 110 nm auf, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde.

Beispiel 19

[0096] Das Pfropfcopolymer von Beispiel 8 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 88,9 g des Polymers wurden mit 17,6 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 293,5g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10%-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 8,5.

[0097] Die Polymerlösung, 200g, wurde mit 40 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 26,7 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 115 nm auf, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde.

Beispiel 20

[0098] Das Pfropfcopolymer von Beispiel 9 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 87,3 g des Polymers wurden mit 17,8 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 294,9 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung; betrug 8,5.

[0099] Die Polymerlösung, 200g, wurde mit 40 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und

26,7 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 110 nm auf, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde.

Beispiel 21

[0100] Das Pfropfcopolymer von Beispiel 10 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 55,6 g des Polymers wurden mit 10,2 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 184,2 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 8,8.

[0101] Die Polymerlösung, 250 g, wurde mit 60 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 90 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 105 nm auf, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde.

Beispiel 22

[0102] Das Pfropfcopolymer von Beispiel 11 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 57,9 g des Polymers wurden mit 6,6 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 185,5 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 8,6.

[0103] Die Polymerlösung, 250,0 g, wurde mit 60 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 90 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 106 nm auf, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde.

Beispiel 23

[0104] Das Pfropfcopolymer von Beispiel 12 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 56,8 g des Polymers wurden mit 7,2 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 186,0 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 8,5.

[0105] Die Polymerlösung, 250 g, wurde mit 60 g FW 18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 90,0 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 109 nm auf, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde.

Beispiel 24

[0106] Das Pfropfcopolymer von Beispiel 13 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 54,7 g des Polymers wurden mit 8,4 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 186,9 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 8,6.

[0107] Die Polymerlösung, 250,0 g, wurde mit 60,0 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 90,0 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 105 nm auf,

die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde.

Vergleichsbeispiel 6

[0108] Das Pfropfcopolymer von Vergleichsbeispiel 1 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 92,4 g des Polymers wurden mit 20,2 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 287,4 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 8,6.

[0109] Die Polymerlösung, 186,0 g, wurde mit 44,6 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 66,7 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 111 nm auf, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde.

Vergleichsbeispiel 7

[0110] Das Pfropfcopolymer von Vergleichsbeispiel 2 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 88,1 g des Polymers wurden mit 17,9 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 294,0 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 9,0.

[0111] Die Polymerlösung, 166,6 g, wurde mit 40,0 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 66,0 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 111 nm auf, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde.

Vergleichsbeispiel 8

[0112] Das Pfropfcopolymer von Vergleichsbeispiel 3 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 45,2 g des Polymers wurden mit 8,5 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 146,4 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 9,0.

[0113] Die Polymerlösung, 166,7 g, wurde mit 40,0 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 60,0 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 105 nm auf, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde.

Vergleichsbeispiel 9

[0114] Das Pfropfcopolymer von Vergleichsbeispiel 4 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 44,6 g des Polymers wurden mit 8,5 g Kaliumhydroxidlösung (45,6 % in entionisiertem Wasser) und 146,9 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 8,8.

[0115] Die Polymerlösung, 166,7 g, wurde mit 40,0 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 60,0 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 10.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 104 nm auf, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde.

Drucktest

[0116] Die Pigmentdispersionskonzentrate der Beispiele 14–23 und der Vergleichsbeispiele 6–9 wurden mit einer Bindemittellösung vermischt, um die nachstehende Tintenzusammensetzung zu ergeben:

BESTANDTEIL	MENGE (GEWICHTS-%)
Kohleschwarz, FW18	2,75
Dispergierungsmittel	1,25[a]
2-Pyrrolidon (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)	5,0
N-Methylpyrrolidon (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)	2,0
Liponic® EG-1 (Lipo Chemicals Inc., Paterson, NJ)	4,25
Zonyl® FSA (DuPont., Wilmington, DE)	0,05
Proxel® G (Zeneca Inc., Wilmington, DE)	0,15
Entionisiertes Wasser	84,6

[a].. Die Dispergierungsmittelkonzentration für die Beispiele 3 und 4 betrug 1,38 % bzw. 0,92 %.

[0117] Die Tinten wurden in einen thermischen Tintenstrahlstift gefüllt und mit einem Hewlett Packard DeskJet-Tintenstrahldrucker (Hewlett Packard Co., Palo Alto, CA) auf Gilbert-Hartpostpapier (25 % Baumwolle, Mead Co., Dayton, OH) gedruckt. Die Tintenstabilität wurde durch die Partikelgrößenveränderung, delta nm, unter Verwendung des Particlesizer Brookhaven BI-90 gemessen, nachdem die Tintenproben vier Temperaturzyklen unterzogen worden waren, die jeweils aus vier Stunden bei –20° C und vier Stunden bei 70° C bestanden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Tinte Nr.	Dispersion Nr.	Optische Dichte	T-Zyklen (Delta nm)
25	E14	1,37	0
26	E15	1,54	0
27	E16	1,46	2
28	E17	1,54	2
29	E18	1,46	3
30	E19	1,43	0
31	E20	1,48	0
32	E21	1,52	4
33	E22	1,56	0
34	E23	1,52	1
35	E24	1,52	1
36	C6	1,45	0
37	C7	1,43	9
38	C8	1,48	49
39	C9	1,46	64

[0118] Mit allen Experiment-Tinten Nr. 25–35 war ein beanstandungsfreies Drucken möglich. Die Drucke wiesen eine hohe bis sehr hohe optische Dichte und scharte Ränder auf. Die Druckqualität der Tinte Nr. 38 und 39 unter Verwendung der Dispersion der Vergleichsbeispiele 8 und 9 nahm beim Bedrucken eines zu 100 % ausgefüllten Bereichs allmählich ab. Der Druck wurde streifig und begann an optischer Dichte zu verlieren.

[0119] Alle Experiment-Tinten Nr. 25–35 waren stabil, wohingegen drei der Vergleichsbeispiele nach dem Temperaturzyklustests ein beträchtliches Partikelgrößenwachstum aufwiesen.

Stabilitätstest

[0120] Die Dispersionsstabilität gegenüber einigen allgemein verwendeten organischen Cosolvenzien und Tensiden in Tintenstrahltinten wurde durch Messen der Veränderung der Partikelgröße in Delta-nm auf einem Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt, nachdem die Tintenproben vier Temperaturzyklen unterzogen worden waren, wobei jeder Zyklus aus vier Stunden bei –20° C und vier Stunden bei 70° C bestand. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unten gezeigt.

Tabelle 2

	Delta-nm														
Cosolvens/Tenside	E14	E15	E16	E17	E18	E19	E20	E21	E22	E23	E24	C6	C7	C8	C9
Cosolvenzien:															
Neopentylglycol	27	36	17	62	F	12	42	25	8	18	14	0	29	74	F
3,3-Dimethyl-1,2-butandiol	5	0	0	7	16	4	8	5	6	6	0	5	24	70	65
1,2,4-Butantriol	7	0	0	7	1	33	0	15	0	0	2	0	0	7	11
Dowanol® TBH	5	19	0	15	F	F	F	17	25	19	19	5	F	F/S	F/S
Butylcarbitol	2	0	18	9	F	F	F	21	8	19	20	17	F	F/S	F/S
Liponic® EG-1	0	0	0	12	0	0	0	8	0	0	0	0	0	8	6
N-Acetylthanolamin	5	26	14	90	5	0	0	30	30	10	33	0	65	F	F/S
1-Ethyl-2-Pyrrolidon	21	16	15	10	12	4	0	27	4	5	10	8	0	F	F/S
1,4-cyclo-hexan-dimethanol	23	8	30	16	49	8	22	45	9	0	4	4	0	F	217
Tenside:															
Merpol®SH	29	45	24	56	0	69	9	31	26	31	30	4	69	F	F
Aerosol®MA-80/Aerosol® OT (2/1)	46	69	24	65	19	44	19	51	28	16	33	18	23	50	207
Surfynol®CT-136	2	0	0	10	6	2	15	5	5	12	12	9	0	62	F
Surfynol®465	7	0	15	3	34	29	0	19	0	F	2	16	15	140	F
Triton®X-100	8	6	8	8	28	26	0	23	5	6	10	39	29	F/S	F/S
Synthrapol®KB	10	25	0	9	67	77	F	32	8	4	4	63	F/S	F/S	FS/

Anmerkungen

[0121] Neopentyl glycol, 3,3-Dimethyl-l,2-Butanediol, 1,2,4-Butanetriol, Butylcarbitol, N-Acetylethanolamin, 1-Ethyl-2-Pyrrolidon, 1,4-Cyclohexanediol wurden von der Firma Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI erworben. Dowanol® TBH wurde von der Firma Dow Chemical, Midland, MT erworben. Liponic® EG-1 wurde von der Firma Lipo Chemicals Inc., Paterson, NJ erworben. Merpol® SH wurde von der Firma E. I. Dupont Co., Wilmington, DE erworben. Aerosol® MA-80 und OT wurden von der Firma American Cyanamid Co., Wayne, NJ erworben. Surfynol® CT-136 und 465 wurden von der Firma Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA erworben. Triton® X-100 wurde von der Firma Rohm&Haas Co., Philadelphia, PA erworben. Synthrapol® KB wurde von der Firma ICI Americas, Inc., Wilmington, DE erworben.

– Pigmentkonzentration = 5 Gewichts-% des Gesamtgewichts
– Cosolvenzien wurden bei 8 % (Gewicht) des gesamten Flüssigträgermediums getestet.
– Tenside wurden bei 3 % (Gewicht) des gesamten Flüssigträgermediums getestet.
– F = stark entflockt, S = Phase teilte sich in einer Schicht aus klarer Flüssigkeit oben auf der Dispersion.

[0122] Basierend auf diesen Daten wird die Dispersionsstabilität oder Beständigkeit gegenüber organischen Cosolvenzien und Tensiden für Polymerdispergierungsmittel mit Arylgruppen im hydrophoben oder pigmentbindenden Anteil gegenüber jenen, die ausschließlich Alkylgruppen aufweisen, deutlich verbessert.

Beispiel 36: Herstellung von Makromonomer, Homopolymer von 2-phenoxyethylmethacrylat

	GEWICHT (GM)
Komponente 1	146,0
Methylethylketon	
Komponente 2	72,0
2-Phenoxyethylmethacrylat	
Diaquabis (bordifluordiphenylglyoximato)cobaltat (II),	0,054
Co (DPG-BF_2)	
Methylethylketon	10,0
Komponente 3	
2,2'-Azobis (2,2-dimethylvaleronitril),	0,32
(Vazo® 52, von Du Pont Co., Wilmington, DE)	
Methylethylketon	12,6
Komponente 4	
2-Phenoxyethylmethacrylat	288,0
Komponente 5	
2,2'-Azobis (2,2-dimethylvaleronitril),	5,0
(Vazo® 52, von Du Pont Co., Wilmington, DE)	
Methylethylketon	76,0
Insgesamt	610,0

[0123] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 3-Liter-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde im Verlauf von 2 Minuten hinzugegeben. Im Verlauf von 15 Minuten wurde Komponente 3 zugegeben.

[0124] Die Reaktionsmischung wurde zehn Minuten lang refluxiert. Die Komponenten 4 und 5 wurden zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung bei Rückflußtemperatur von etwa 85° C gehalten wurde. Die Hinzugabe von Komponente 4 wurde in 4 Stunden abgeschlossen, und die Hinzugabe von Komponente 5 wurde in 4,5 Stunden abgeschlossen, während die Reaktionsmischung im Verlauf der Zugaben auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Der Rückfluß wurde eine weitere Stunde lang fortgesetzt, und die Lösung ließ man auf Raumtemperatur abkühlen.

[0125] Die resultierende Makromonomerlösung war eine klare, dünne Polymerlösung und wies einen Feststoffanteil von etwa 58,5 % auf. Das Makromonomer wies eine massegemittelte Molekülmasse von 2.090 und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 1,380 auf, die durch GPC (Gel Permeation Chromatography = Gel-Permeationschromatographie) unter Verwendung von Polymethylmethacrylat als Standard gemessen wurden.

Beispiel 37

[0126] Hier wird die Herstellung eines kationischen Pfropfcopolymers, Ethoxytriethylenglycolmethacrylat-co-N,N-dimethylaminoethylacrylat-g-2-phenoxyethylmethacrylat, 9,1 / 45,5 // 45,4 Gewichtsprozent, aus einem Makromonomer dargestellt.

BESTANDTEIL	GEWICHT (GM)
Komponente 1	
Makromonomer von Beispiel 36	83,3
2-Pyrrolidon	25,0
Komponente 2	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,4
Isopropanol	5,0
Komponente 3	
Ethoxytriethylenglycolmethacrylat	10,0
N,N-Dimethylaminoethylacrylat	50,0
Komponente 4	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	2,0
Isopropanol	20,0
Komponente 5	
t-Butylperoxypivalat (Lupersol® 11, Elf Atochem, North America, Inc., Philadelphia, PA)	0,4
Isopropanol	5,0
Insgesamt	201,1

[0127] Ein mit einem Thermometer, einem Rührgerät, zusätzlichen Trichtern, einem Rückflußkühler und einer Einrichtung zur Beibehaltung einer Stickstoffdecke über der Reaktionsmischung ausgestatteter 500 ml-Glaskolben wurde mit der Mischung von Komponente 1 beschickt. Die Mischung wurde auf Rückflußtemperatur erwärmt und etwa 10 Minuten lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 2 wurde hinzugegeben. Anschließend wurden die Komponenten 3 und 4 zeitgleich hinzugegeben, während die Reaktionsmischung auf Rückflußtemperatur gehalten wurde. Die Hinzugabe der Komponenten 3 und 4 wurde in 3 Stunden abgeschlossen. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde lang refluxiert. Die Lösung von Komponente 5 wurde hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für eine weitere Stunde refluxiert. Die Mischung wurde destilliert, bis etwa 54,0 g der flüchtigen Bestandteile aufgefangen waren, und 85,0 g 2-Pyrrolidon wurden hinzugegeben, um 231,4 g einer 43,0 %-Polymerlösung zu ergeben. Dieses Pfropfcopolymer enthält ein statistisches Copolymer von 9,1 Gewichts % Ethoxytriethylenglycolmethacrylat und 45,4 % N,N-Dimethylaminoethylacrylat in der Hauptkette

und ein Homopolymer von 45,4 Gewichts-% 2-Phenoxyethylmethacrylat in den Armen.

Beispiel 38

[0128] Das Pfropfcopolymer von Beispiel 37 wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens neutralisiert: 58,1 g des Polymers wurden mit 8,2 g Phosphorsäurelösung (85 % in entionisiertem Wasser) und 183,7 g entionisiertem Wasser vermischt, bis eine homogene 10 %-Polymerlösung erhalten wurde. Der pH der Polymerlösung betrug 3,5.

[0129] Die Polymerlösung wurde mit 50 g FW18-Kohleschwarz (Degussa Corp., Allendale, NJ) und 83,3 g entionisiertem Wasser vermischt und eine halbe Stunde lange mechanisch verrührt. Die Mischung wurde dann mit einem Microfluidizer (Microfluidics Corp., Watham, MA) verarbeitet, indem man sie unter einem Flüssigkeitsdruck von etwa 7.000 psi fünfmal durch die Wechselwirkungskammer leitete. Die resultierende Pigmentdispersion wies eine 15 %-Pigmentkonzentration mit einer Durchschnittspartikelgröße von 108 nm auf, die durch den Particlesizer Brookhaven BI-90 ermittelt wurde.

Beispiel 39: Drucktest

[0130] Die Pigmentdispersionskonzentrate von Beispiel 38 wurden mit einer Bindemittellösung gemischt, um die nachstehende Tintenzusammensetzung zu ergeben.

BESTANDTEIL	MENGE (GEWICHTS-%)
Kohleschwarz, FW18	3,00
Dispergierungsmittel	1,50
2-Pyrrolidon (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI	6,0
Tetraethylenglycol	10,0
Multranol® 4012	2,50
Entionisiertes Wasser	77,0

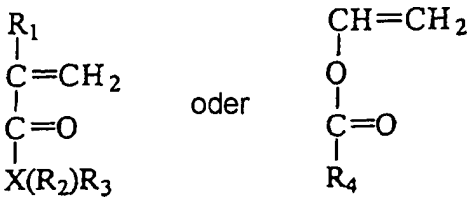
[0131] Die Tinte wurde in einen Tintenstrahldruckerstift gefüllt und mit einem Hewlett Packard DeskJet-Tintenstrahldrucker (Hewlett Packard Co., Palo Alto, CA) auf Gilbert-Hartpostpapier (25 %, Mead Co., Dayton, OH) gedruckt. Die Tinte ermöglichte einen äußerst beanstandungsfreien Druck, trocknete schnell und ergab eine optische Dichte von 0,91. Die Tinte wies keine Partikelgrößenänderung auf, nachdem sie 4 Temperaturzyklen unterzogen worden war, die jeweils aus vier Stunden bei –20°C und vier Stunden bei 70°C bestanden.

Patentansprüche

1. Eine Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung, die folgende Merkmale aufweist:
(a) ein wäßriges Trägermedium,
(b) ein unlösliches Farbmittel, und
(c) ein Salz eines Pfropfcopolymer-Dispergiermittels, das in dem wäßrigen Trägermedium löslich ist, wobei das Dispergiermittel einen Hauptkettenanteil und zumindest einen Seitenkettenanteil aufweist, wobei:
(i) beide Anteile aus ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt sind und der Seitenarmanteil hydrophil und der Hauptkettenanteil hydrophob ist;
(ii) das Verhältnis des hydrophoben Anteils zum hydrophiben Anteil im Bereich von 90:10 bis 10:90 Gewichtsanteilen ist; und
(iii) der hydrophobe Anteil, basierend auf dem Gesamtgewicht des hydrophoben Anteils, zumindest 50 Gewichts-% von zumindest einem Monomer enthält, das aus der Gruppe bestehend aus Arylestern von Acrylsäure, Arylestern von Methacrylsäure, N-Arylacrylamid, N-Arylmethacrylamid, Vinylarylestern, 2-Phenoxyethylacrylat und 2-Phenoxyethylmethacrylat ausgewählt ist,
wobei der hierin verwendete Begriff „Aryl" substituiertes Aryl, substituiertes Arylalkyl, nichtsubstituiertes Aryl und nichtsubstituiertes Arylalkyl umfaßt, und
wobei der hydrophile Anteil durch Einschließen von 2 bis 100 Gewichts-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des hydrophilen Anteils, eines ionisierbaren Monomers hergestellt ist.

2. Tinte nach Anspruch 1, bei der der hydrophobe Anteil aus zumindest einem Monomer mit folgender For-

mel hergestellt ist:



wobei R_1 aus der Gruppe von H und CH_3 ausgewählt ist; X aus der Gruppe von N und O ausgewählt ist; wenn X für N steht, können R_2 und R_3 unabhängig voneinander aus der Gruppe bestehend aus H, substituierten Alkyl-, substituierten Aryl-, substituierten Arylalkyl-, nichtsubstituierten Alkyl-, nichtsubstituierten Aryl- und nichtsubstituierten Arylalkylgruppen ausgewählt sein, vorausgesetzt, daß entweder R_2 oder R_3 zumindest eine Aryl- oder Arylalkylgruppe enthält; wenn X für O steht, existiert R_2 nicht, und R_3 ist aus der Gruppe bestehend aus substituierten Aryl-, substituierten Arylalkylgruppen, nichtsubstituierten Aryl- und nichtsubstituierten Arylalkylgruppen ausgewählt; und R_4 ist aus der Gruppe bestehend aus substituierten Aryl- und nichtsubstituierten Arylgruppen ausgewählt.

3. Tinte nach Anspruch 2, bei der das Monomer aus der Gruppe bestehend aus Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, 2-Phenylethylacrylat, 2-Phenylethylmethacrylat, 1-Naphthalylacrylat, 2-Naphthalylacrylat, 2-Naphthalylmethacrylat, p-Nitrophenylacrylat, p-Nitrophenylmethacrylat, Phthalimidomethylacrylat, Phthalimidomethylmethacrylat, N-Phenylacrylamid, N-Phenylmethacrylamid, N-Benzylacrylamid, N-Benzylmethacrylamid, N-(2-Phenylethyl)acrylamid, N-(2-Phthalimidoethoxymethyl)acrylamid, Vinylbenzoat und Mischungen aus denselben ausgewählt ist.

4. Tinte nach Anspruch 1, bei der der hydrophobe Anteil durch Einschließen von einem oder mehreren der nachstehenden Monomere hergestellt ist.
(a) bis zu 20 Gewichts-% eines hydrophilen Monomers;
(b) bis zu 30 Gewichts-% eines Monomers mit funktionellen Gruppen, die an das Pigment binden; und
(c) einem hydrophoben Monomer, das die physikalischen Eigenschaften des Pfropfcopolymers modifiziert; wobei die Gewichtsprozentsätze auf dem Gesamtgewicht des Pfropfcopolymers basieren.

5. Tinte nach Anspruch 4, bei der das Monomer (b) Amin- oder Säuregruppen aufweist.

6. Tinte nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der das Pfropfcopolymer-Dispergiermittel anionisch ist und das ionisierbare Monomer Säure- oder Säurevorläufergruppen enthält.

7. Tinte nach Anspruch 6, bei der das Monomer aus der Gruppe bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Itaconsäuremonoester, Maleinsäure, Maleinsäuremonoester, Fumarsäure und Fumarsäuremonoester ausgewählt ist.

8. Tinte nach Anspruch 6, bei der das anionische Pfropfcopolymer mit Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallbicarbonat, organischen Aminen, organischen Alkoholaminen, Ammoniumsalzen und Pyridin neutralisiert ist.

9. Eine Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung, die folgende Merkmale aufweist:
(a) ein wäßriges Trägermedium,
(b) ein unlösliches Farbmittel, und
(c) ein Salz eines Pfropfcopolymer-Dispergiermittels, das in dem wäßrigen Trägermedium löslich ist, wobei das Dispergiermittel einen Hauptkettenanteil und zumindest einen Seitenkettenanteil aufweist, wobei:
(i) beide Anteile aus ethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt sind und ein Anteil hydrophil und der andere Anteil hydrophob ist;
(ii) das Verhältnis des hydrophoben Anteils zum hydrophilen Anteil im Bereich von 90:10 bis 10:90 Gewichtsanteilen ist; und
(iii) der hydrophobe Anteil, basierend auf dem Gesamtgewicht des hydrophoben Anteils, zumindest 50 Gewichts-% von zumindest einem Monomer enthält, das aus der Gruppe bestehend aus Arylestern von Acrylsäure, Arylestern von Methacrylsäure, N-Arylacrylamid, N-Arylmethacrylamid und Vinylarylestern ausgewählt worden ist,
wobei das Pfropfcopolymer-Dispergiermittel kationisch ist und der hydrophile Anteil 2 – 100 Gewichts-% eines ionisierbaren Monomers aufweist, das Amingruppen enthält.

10. Tinte nach Anspruch 9, bei der das kationische Propfcopolymer mit einer organischen oder anorganischen Säure neutralisiert ist.

11. Tinte nach Anspruch 10, bei der die Säure aus der Gruppe bestehend aus Essigsäure, Propionsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, hydroxylierten Säuren, halogenierten Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure ausgewählt worden ist.

12. Tinte nach Anspruch 1 oder 9, bei der das Pfropfcopolymer hergestellt worden ist, indem ein nichtionisches hydrophiles oder wasserlösliches Monomer der nachstehenden Formel zugegeben wurde:

$CH_2 = C(R_3)(C(O)OX_n(CH_2CH_2O)_m)–R_4$

wobei n für 0 oder 1 steht; wenn n für 1 steht, steht X für eine diradikale Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylverbindungsgruppe aus 1 bis 9 Kohlenstoffatomen; steht m für 1 bis 100; R_3 ist H oder CH_3; und R_4 ist aus der Gruppe bestehend aus H und Alkylgruppen von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ausgewählt.

13. Tinte nach Anspruch 12, bei der das Monomer aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, 2-(2-Methoxyethoxy)ethylacrylat, 2(2-Methoxyethoxy)ethylmethacrylat, Ethoxytriethylenglycolmethacrylat, Methoxypolyethylenglycolmonomethacrylat und Polyethylenglycolmonomethacrylat ausgewählt ist.

14. Tinte nach Anspruch 1 oder 9, bei der, basierend auf dem Gesamtgewicht der Tinte, das wäßrige Trägermedium in der Menge von 70 bis 99,8% vorliegt, das Pigment in der Menge von 1 bis 30 %, und das Pfropfcopolymer-Dispergiermittel in der Menge von 0,1 bis 30 %.

15. Tinte nach Anspruch 14, bei der das Pfropfcopolymer eine massengemittelte Molekülmasse im Bereich von 5.000 bis 50.000 aufweist; und das Verhältnis des hydrophoben Anteils zum hydrophilen Anteil des Pfropfcopolymers im Bereich von 80:20 bis 50:50 Gewichtsanteilen ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen