



(10) **DE 10 2016 213 201 B4 2023.08.31**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 213 201.6**

(22) Anmelddatag: **19.07.2016**

(43) Offenlegungstag: **26.01.2017**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **31.08.2023**

(51) Int Cl.: **C09D 11/322 (2014.01)**

C08K 9/10 (2006.01)

C09D 5/14 (2006.01)

B41J 2/17 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

B01J 13/02 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
14/807,127 23.07.2015 US

(73) Patentinhaber:
Xerox Corporation, Norwalk, Conn., US

(74) Vertreter:
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG mbB,
80802 München, DE**

(72) Erfinder:
**Farrugia, Valerie M., Oakville, ON, CA; Chi, Wendy,
Toronto, ON, CA**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2015 / 0 079 504	A1
CN	104 464 506	A
JP	2002- 12 799	A

(54) Bezeichnung: **Wässrige Tintenzusammensetzung und Druckverfahren**

(57) Hauptanspruch: Wässrige Tintenzusammensetzung, umfassend:

60 bis 70% Wasser, basierend auf der wässrigen Tintenzusammensetzung;

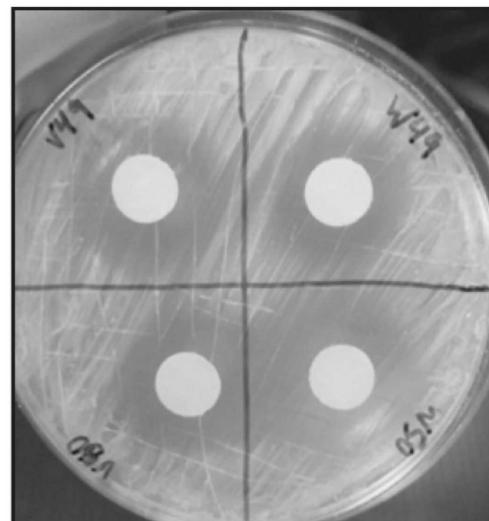
ein optionales Co-Lösungsmittel;

ein optionales Färbemittel; und

einen Komposit-Nanopartikel, der einen Kern und eine Schale umfasst;

wobei der Kern ein Styrol/Acrylat-Polymerkernharz umfasst, das optional ein Metall umfasst, wobei das Kernharz aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Poly(styrol-alkylacrylat), Poly(styrol-1,3-dien), Poly(styrol-alkylmethacrylat), Poly(alkylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(alkylmethacrylat-arylacrylat), Poly(arylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(styrol-butadien), Poly(methylstyrol-butadien), Poly(methylmethacrylat-butadien), Poly(ethylmethacrylat-butadien), Poly(propylmethacrylat-butadien), Poly(butylmethacrylat-butadien), Poly(methylacrylat-butadien), Poly(ethylacrylat-butadien), Poly(propylacrylat-butadien), Poly(butylacrylat-butadien), Poly(styrol-isopren), Poly(methylstyrol-isopren), Poly(methylmethacrylat-isopren), Poly(ethylmethacrylat-isopren), Poly(propylmethacrylat-isopren), Poly(butylmethacrylat-isopren), Poly(methylacrylat-isopren), Poly(ethylacrylat-isopren), Poly(propylacrylat-isopren), Poly(butylacrylat-isopren), Poly(styrol-butadien), Poly(styrol-butylmethacrylat), und Kombinationen von diesen; und wobei die Schale ein Metall in Form eines Polymers,

umfassend ein Metall-Methacrylat und/oder ein Metall-Acrylat und ein Styrol/Acrylat-Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Alkylacrylat, β-Carboxyethylacrylat, Phenylacrylat, Methyl-α-chloracrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, p-Chlorstyrol, und Mischungen davon, umfasst.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Offenbarung bezieht sich auf eine wässrige Tintenzusammensetzung, umfassend Wasser; ein optionales Co-Lösungsmittel; ein optionales Färbemittel; und ein ionisches Polymer-Metall-Komposit; wobei der Nanopartikel des ionischen Polymer-Metall-Komposit als ein Speicher für die Abgabe von Metallionen für antibakterielle Wirkung, antifungale Wirkung, antivirale Biozidwirkung oder eine Kombination von diesen agiert. Die vorliegende Offenbarung bezieht sich des Weiteren auf ein Verfahren, umfassend das Einbringen einer wässrigen Tintenzusammensetzung, umfassend Wasser; ein optionales Co-Lösungsmittel; ein optionales Färbemittel; und einen Komposit-Nanopartikel, der einen Kern und eine Schale umfasst; wobei der Kern ein Styrol/Acrylat-Polymerkernharz umfasst, das optional ein Metall umfasst; und wobei die Schale ein Metall in Form eines Polymers, umfassend ein Metall-Methacrylat und/oder ein Metall-Acrylat, umfasst, in eine Tintenstrahl-Druckvorrichtung; das Ausstoßen von Tröpfchen der Tinte in einem bildlichen Muster auf ein Zwischenübertragungselement oder direkt auf ein endgültiges Bildempfangssubstrat; optional, das Erhitzen des Bildes zur teilweisen oder vollständigen Entfernung von Lösungsmitteln; und optional, bei Verwendung eines Zwischenübertragungselements, das Übertragen der Tinte in dem bildlichen Muster von dem Zwischenübertragungselement auf ein endgültiges Bildempfangssubstrat.

[0002] Es gibt ein zunehmendes Problem in Verbindung mit der bakteriellen und fungalen Kontaminierung durch Kontakt mit Oberflächen und Objekten speziell in Krankenhäusern, medizinischen Kliniken, Flugzeugen und Kreuzfahrtschiffen, um nur einige wenige zu nennen. Beispielsweise können Personen, die an Gastroenteritis leiden, die Krankheit problemlos verbreiten, indem sie Handläufe, gemeinsam benutzte Utensilien, Fahrstuhlbedientasten usw. berühren. In einigen Fällen kann die Kontaminierung tödlich sein, vor allem in den Fällen von Gastroenteritis-Ausbrüchen, erworben auf Kreuzfahrtschiffen durch Noroviren oder Lebensmittelvergiftung aufgrund bestimmter Stämme von *Escherichia coli* und *Salmonella*. Ein anderes Bakterium, *Staphylococcus aureus*, ist hauptverantwortlich für viele Krankheiten und Hautreizungen. Es gibt einen Methicillin-resistenten Typ von *Staphylococcus aureus* (bekannt als MRSA), der gegen das Antibiotikum Methicillin und andere Arzneimittel dieser Klasse resistent ist.

[0003] Die Verwendung eines organischen Biozids in Materialien wie Polymere, Tinten, Toner usw. zur Verhinderung des Wachstums von Mikroben, ist zum Beispiel in der US 6,210,474 B1 beschrieben. Allerdings wurde die antimikrobielle Wirksamkeit in einem gedruckten oder beschichteten Zustand einer gedruckten Tinte oder eines gedruckten Toners noch nicht beschrieben oder demonstriert. Gleichzeitig sind viele antimikrobiell aktive Verbindungen nicht mit wässrigen Tintenstrahl-Tintenformulierungen kompatibel oder enthalten Lösungsmittel wie zum Beispiel Dimethylsulfoxid. Auch enthalten einige Tintenstrahl-Tintenzusammensetzungen Silber- oder sogar Goldpartikel, um metallisch glänzende Ausdrucke zu erzeugen, wurden jedoch nicht dahingehend beschrieben oder demonstriert, dass sie antimikrobielle Wirksamkeit besitzen. Siehe zum Beispiel die US 8,616,694 B2, das ein Tintenstrahl-Aufzeichnungsverfahren unter Verwendung einer Tintenzusammensetzung beschreibt, die ein Glitzerpigment enthält.

[0004] Die US- 2013/0 189 499 A1 beschreibt Tinten, die ein Gemisch aus Lösungsmittel und einem Silbersalz-Biozid enthalten, das ein Silbersulfat-Biozid einschließt. Hier wird die durchsichtige oder farbige Tinte in bildlicher Art und Weise auf ein Substrat aufgetragen, mit Fixierung der durchsichtigen oder farbigen Tinte auf dem Substrat, wodurch eine effektive Beschichtung bzw. ein effektiver Bildartikel gebildet wird, die bzw. der antibakteriellen und antifungalnen Schutz bietet.

[0005] Die US 9,617,437 B2 beschreibt eine wässrige Tintenzusammensetzung, enthaltend Wasser; ein optionales Co-Lösungsmittel; ein optionales Färbemittel; und ein Komposit, das eine sulfonierte Polyestermatrix umfasst, wobei eine Vielzahl von Silber-Nanopartikeln innerhalb der Matrix dispergiert sind.

[0006] US 2015/0 079 504 A1 offenbart einen Toner, der eine Vielzahl von Tonerteilchen umfasst, wobei jedes Tonerteilchen einen Bindemittelharzkern umfasst, der mindestens ein Bindemittelharz umfasst, und eine Hülle, die um den Bindemittelharzkern herum angeordnet ist, wobei die Hülle eine Vielzahl von Metall-Nanopartikeln umfasst, wobei der Bindemittelharzkern durch ein Verfahren hergestellt wird, das den Schritt der Bildung eines Aggregats des Bindemittelharzes umfasst, in dem die Metall-Nanopartikel nicht vorhanden sind.

[0007] CN 104 464 506 A offenbart einen fälschungssicheren Identifikator, der zur Informationsspeicherung verwendbar ist, umfassend eine fälschungssichere Markierungssubstanz und ein unsichtbares fälschungssicheres Muster, das an einer Oberfläche der Markierungssubstanz angebracht ist, wobei das unsichtbare Muster aus einer Mikro-/Nanopartikeldispersion und einem Mikro-/Nanopartikel zusammengesetzt ist. Die

jeweiligen Metallpartikel werden mit einer Polymerlösung gemischt, so dass ein Polymer/Nanopartikel- oder Mikropartikel-Gemisch entsteht.

[0008] JP 2002-12 799 A betrifft eine Tintenstrahlauflaufzeichnungs-tintenzusammensetzung, die durch Zugabe eines wasserlöslichen Farbstoffs zu feinen Polymerteilchen erhalten wird, die einen öllöslichen Farbstoff enthalten, der durch Polymerisation von (a) 0,5-10 Masse-% ungesättigtem Monomer mit einer Carboxylgruppe im Molekül, (b) 1-20 Masse-% ungesättigtem Monomer mit einer Glycidylgruppe und (c) anderen ungesättigten Monomeren erhalten wird.

[0009] Die gegenwärtig verfügbaren Tintenzusammensetzungen sind möglicherweise für ihre vorgesehenen Zwecke geeignet. Es besteht jedoch weiterhin ein Bedarf an verbesserten wässrigen Tintenzusammensetzungen. Des Weiteren besteht weiterhin ein Bedarf an wässrigen antibakteriellen Tintenzusammensetzungen. Des Weiteren besteht weiterhin ein Bedarf an wässrigen antibakteriellen Tintenzusammensetzungen, die in einem gedruckten oder beschichteten Zustand der gedruckten Farbe antimikrobielle Wirksamkeit besitzen. Des Weiteren besteht weiterhin ein Bedarf an wässrigen antibakteriellen Tintenzusammensetzungen, die in einem gedruckten oder beschichteten Zustand der gedruckten Farbe antimikrobielle Wirksamkeit besitzen, die umweltfreundlich sind und die keine organischen Lösungsmittel benötigen.

[0010] Die vorliegende Erfindung stellt eine wässrige Tintenzusammensetzung zur Verfügung, umfassend 60 bis 70% Wasser, basierend auf der wässrigen Tintenzusammensetzung; ein optionales Co-Lösungsmittel; ein optionales Färbemittel; und einen Komposit-Nanopartikel, der einen Kern und eine Schale umfasst; wobei der Kern ein Styrol/Acrylat-Polymerkernharz umfasst, das optional ein Metall umfasst, wobei das Kernharz aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Poly(styrol-alkylacrylat), Poly(styrol-1,3-dien), Poly(styrol-alkylmethacrylat), Poly(alkylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(alkylmethacrylat-arylacrylat), Poly(arylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(styrol-butadien), Poly(methylstyrol-butadien), Poly(methylmethacrylat-butadien), Poly(ethylmethacrylat-butadien), Poly(propylmethacrylat-butadien), Poly(butylmethacrylat-butadien), Poly(methylacrylat-butadien), Poly(ethylacrylat-butadien), Poly(propylacrylat-butadien), Poly(butylacrylat-butadien), Poly(styrol-isopren), Poly(methylstyrol-isopren), Poly(methylmethacrylat-isopren), Poly(ethylmethacrylat-isopren), Poly(propylmethacrylat-isopren), Poly(butylmethacrylat-isopren), Poly(methylacrylat-isopren), Poly(ethylacrylat-isopren), Poly(propylacrylat-isopren), Poly(butylacrylat-isopren), Poly(styrol-propylacrylat), Poly(styrol-butylacrylat), Poly(styrol-butylacrylat-acrylnitril), Poly(styrol-butadien),

[0011] Poly(styrol-butylmethacrylat), Poly(butylmethacrylat-butylacrylat), und Kombinationen von diesen; und wobei die Schale ein Metall in Form eines Polymers, umfassend ein Metall-Methacrylat und/oder ein Metall-Acrylat, und ein Styrol/Acrylat-Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Alkylacrylat, β -Carboxyethylacrylat, Phenylacrylat, Methyl- α -chloracrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, p-Chlorstyrol, und Mischungen davon, umfasst.

[0012] Außerdem beschrieben wird ein Verfahren, umfassend das Einbringen einer wässrigen Tintenzusammensetzung in eine Tintenstrahl-Druckvorrichtung, wobei die wässrige Tintenzusammensetzung die oben genannte wässrige Tintenzusammensetzung ist, das Ausstoßen von Tröpfchen der Tinte in einem bildlichen Muster auf ein Zwischenübertragungselement oder direkt auf ein endgültiges Bildempfangssubstrat; optional, das Erhitzen des Bildes zur teilweisen oder vollständigen Entfernung von Lösungsmitteln; und optional, bei Verwendung eines Zwischenübertragungselements, das Übertragen der Tinte in dem bildlichen Muster von dem Zwischenübertragungselement auf ein endgültiges Bildempfangssubstrat.

[0013] **Fig. 1** ist eine Abbildung zur Darstellung großer Inhibitionszonen, die auf Substraten beobachtet wurden, auf die antibakterielle Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Ausführungsformen aufgebracht wurden.

[0014] In Ausführungsformen erfolgt die Herstellung des Komposit-Nanopartikels durch radikalische Emulsionspolymerisation, In Ausführungsformen wird die Emulsionspolymerisationstechnologie verwendet, um Silbermethacrylat in eine Polymerkette einzubringen, um dem endgültigen Latex zusätzliche Funktionalität zu verschaffen, das in den vorliegenden antibakteriellen wässrigen Tintenzusammensetzungen sowie in erweiterten Anwendungen verwendet werden kann. Der Latex kann in Tinten und Tonern verwendet werden und kann uneingeschränkt auf antimikrobielle Beschichtungen, Zusatzstoffe, Überzüge usw. ausgedehnt werden.

[0015] Die antibakteriellen Tintenzusammensetzungen werden als wasserbasierte Tintenstrahl-Tinten synthetisiert. Deshalb sind die Tintenzusammensetzungen umweltfreundlich, da sie keine organischen Lösungs-

mittel benötigen. In Ausführungsformen ist die antibakterielle Aktivität das Ergebnis des Silbermethacrylats, das in den Styrol/n-Butylacrylat-Latex integriert ist, was im Gegensatz zu früheren wasserbasierten Tintenzusammensetzungen steht, die Silbersalz-Biozide nutzen, wie zum Beispiel Silbernitrat, Silberchlorid, Silberbromid, Silberiodid, Silberiodat, Silverbromat, Silbersulfat, Silberwolframat oder Silberphosphat. Siehe Karanikas, E.K., Nikolaidis, N. F., und Tsatsaroni, E.G., Preparation of novel ink-jet inks with antimicrobial and bacteriostatic properties to be used for digital printing of polyester and polyamide fibers, Progress in Organic Coatings, 76 (2013), Seiten 1112-1118.

[0016] Die hier offenbarten antibakteriellen wässrigen Tintenzusammensetzungen können in indirekten Druckanwendungen eingesetzt werden, bei denen die Tinte zuerst mithilfe eines Tintenstrahl-Druckkopfs bildlich auf ein Zwischenempfangselement wie zum Beispiel eine Trommel, ein Band usw. aufgetragen wird. Die Tinte benetzt das Zwischenempfangselement und verbreitet sich auf diesem, um ein transientes Bild zu bilden. Das transiente Bild wird dann einer Änderung der Eigenschaften, z. B. teilweiser oder vollständiger Trocknung, thermischer oder Lichthärtung, Gelatinierung usw. unterzogen, und das resultierende transiente Bild wird dann auf das endgültige Bildempfangssubstrat übertragen. Die Tinten können so konzipiert und optimiert werden, dass sie mit den verschiedenen Subsystemen, einschließlich Ausstoßung, Übertragung usw., kompatibel sind, die qualitativ hochwertiges Drucken bei hoher Geschwindigkeit ermöglichen. Die hier offenbarten antibakteriellen wässrigen Tintenzusammensetzungen können in direkten Druckanwendungen eingesetzt werden.

[0017] Der Tintenstrahldruck ist eine der am schnellsten wachsenden Bildgebungstechnologien. Zu den Vorteilen des Tintenstrahldrucks im Vergleich zu anderen Druckverfahren zählen Einfachheit, geringere Produktionskosten, verringerten Abfällen und geringerer Wasser- und Energieverbrauch. Basierend auf dem wachsenden Bedarf an Hochleistungsprodukten, insbesondere in Bezug auf Gesundheit und Hygiene, werden die vorliegenden wasserbasierten Digitaldrucktinten mit antibakteriellen Eigenschaften einem Marktbedürfnis gerecht und bieten den Kunden einen robusten, effektiven und andauernden antimikrobiellen Schutz auf jeder bedruckbaren Oberfläche. Einige Schlüsselumgebungen, die vom Drucken mit den vorliegenden wässrigen antibakteriellen Tinten profitieren können, sind Krankenhäuser, Tagespflegeeinrichtungen, Pflegeheime, Schulen, Zahnarztpraxen, Arztpraxen, Krankenhäuser (z. B. Tabellen, Memos, Bilder), andere Arten von medizinischen Praxen, Tierarztpraxen, Anwaltskanzleien und Gerichte (z. B. juristische Dokumente), Küchen und Restaurants (z. B. Speisekarten). Die vorliegenden antibakteriellen wässrigen Tintenzusammensetzungen und damit gedruckten Bilder stellen jedes Produkt hygienischer dar, tragen zur Beibehaltung eines frischen Aussehens des Produkts bei, indem sie geruchsverursachende oder fleckenbildende Mikroben vermindern oder komplett verhindern, und auch die Zersetzung von wichtigen identifizierungsanhängern, -etiketten oder Arznei-Identifikationsnummern (Drug Identification Number, DIN) durch die Mikroben selbst vermeiden. In Ausführungsformen umfassen die wässrigen Tintenzusammensetzungen einen Silberkomposit-Nanopartikel. Silber zeigt eine antimikrobielle Aktivität gegen eine breite Palette von Mikroorganismen. Silber gilt als idealer antimikrobieller Wirkstoff, weil es eine hohe Wirksamkeit gegen eine umfangreiche Palette von relevanten Mikroben hat, und gilt als ungiftig, insbesondere angesichts der niedrigen Konzentrationen, die für eine effektive Dekontaminierung benötigt werden.

[0018] Die hier offenbarten wässrigen antibakteriellen Tinten können für jede geeignete oder gewünschte Anwendung verwendet werden. Die Tinten eignen sich insbesondere für antibakterielle Druckanwendungen mit dem endgültigen Ziel, anpassbare digitalisierte antibakterielle gedruckte Bilder, Text, Beschichtungen usw. zu produzieren. Beispiele für Anwendungen umfassen das Drucken von Codes, Etiketten oder Logos auf medizinischen Vorrichtungen wie zum Beispiel Katheter, Thermometer und andere medizinische Vorrichtungen, das Drucken auf Speisekarten, Lebensmittelverpackungsmaterialien, kosmetischen Werkzeugen und Produkten usw.

[0019] Die vorliegenden wässrigen Tintenzusammensetzungen ermöglichen anpassbare digital gedruckte ID-Codes, Kleinauflagen-Drucksachen, das Drucken auf dreidimensionale medizinische Komponenten wie Katheter, Herzstents, programmierbare Herzschrittmacher und anderes gewünschtes dreidimensionales Substrat.

[0020] Die Quellen der Mikroorganismen können bakteriell, viral oder fungal sein. Die Kontaminierung durch Mikroorganismen kann durch die typische Handhabung von Objekten und Papieren usw. entstehen, durch in der Luft befindliche Mikroben über Niesen und Husten und über weitere Methode der Infektionsverbreitung von kontaminierten Personen oder den Kontakt mit kontaminierten Objekten. Der Kontakt dieser Mikroben mit den vorliegenden antibakteriellen wässrigen Tintenzusammensetzungen, was den Kontakt mit einem gedruckten Bild oder Text einschließt, das bzw. der mit den vorliegenden antibakteriellen wässrigen Zusam-

mensetzungen hergestellt wurde, inhibiert das Mikrobenwachstum und, in Ausführungsformen, zerstört jede mögliche Besiedelung an der Kontaktstelle.

Polymer-Metall-Komposite/Komposit-Nanopartikel

[0021] Die vorliegende wässrige Tintenzusammensetzung umfasst Wasser; ein optionales Co-Lösungsmittel; ein optionales Färbemittel; und ein ionisches Polymer-Metall-Komposit; wobei der Nanopartikel des ein ionischen Polymer-Metall-Komposit als ein Speicher für die Abgabe von Metallionen für antibakterielle Wirkung, antifungale Wirkung, antivirale Biozidwirkung oder eine Kombination von diesen agiert. Der Komposit-Nanopartikel umfasst einen Kern und eine Schale; wobei der Kern ein Styrol/Acrylat-Polymerkernharz umfasst, das optional ein Metall umfasst, wobei das Kernharz aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Poly(styrol-alkylacrylat), Poly(styrol-1,3-dien), Poly(styrol-alkylmethacrylat), Poly(alkylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(alkylmethacrylat-arylacrylat), Poly(arylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(styrol-butadien), Poly(methylstyrol-butadien), Poly(methylmethacrylat-butadien), Poly(ethylmethacrylat-butadien), Poly(propylmethacrylat-butadien), Poly(butylmethacrylat-butadien), Poly(methylacrylat-butadien), Poly(ethylacrylat-butadien), Poly(propylacrylat-butadien), Poly(butylacrylat-butadien), Poly(styrol-isopren), Poly(methylstyrol-isopren), Poly(methylmethacrylat-isopren), Poly(ethylmethacrylat-isopren), Poly(propylmethacrylat-isopren), Poly(butylmethacrylat-isopren), Poly(methylacrylat-isopren), Poly(ethylacrylat-isopren), Poly(propylacrylat-isopren), Poly(butylacrylat-isopren), Poly(styrol-propylacrylat), Poly(styrol-butylacrylat), Poly(styrol-butylacrylat-acrylnitril), Poly(styrol-butadien), Poly(butylmethacrylat-butylacrylat), und Kombinationen von diesen; und wobei die Schale ein Metall in Form eines Polymers, umfassend ein Metall-Methacrylat und/oder ein Metall-Acrylat und ein Styrol/Acrylat-Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Alkylacrylat, β -Carboxyethylacrylat, Phenylacrylat, Methyl- α -chloracrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, p-Chlorstyrol, und Mischungen davon, umfasst.

[0022] Jedes geeignete oder erwünschte Metall kann für Ausführungsformen ausgewählt werden, vorausgesetzt, das Metall erzielt die gewünschte antibakterielle Wirkung, antifungale Wirkung, antivirale Biozidwirkung oder Kombinationen davon. Obwohl auch andere Metalle verwendet werden können, weisen nur bestimmte antibakterielle Eigenschaften auf. In Ausführungsformen können Co, Cu, Ni, Au und Pd in einem Silberkomposit verwendet werden, wobei das Co, Cu, Ni, Au, Pd oder eine Mischung oder Kombination davon antibakterielle und/oder antimikrobielle Eigenschaften erzielen kann. Siehe beispielsweise Yasuyuki M., Kunihiro K., Kurissery S. et al Biofouling 2010 Oct; 26(7):851-8), die Co, Cu, Ni sowie Au (und Pd) beschreiben. In Ausführungsformen sind Ag und Cu ausgewählt. In anderen Ausführungsformen können Komposite ausgewählt werden, die Pt, Al, Cr, In und Mischungen und Kombinationen davon enthalten.

[0023] In Ausführungsformen können die Silber-Nanopartikel ausschließlich elementares Silber umfassen oder können ein Silberkomposit sein, wozu auch Komposite mit anderen Metallen zählen. Derartige Silberkomposite können eines oder beides von (i) einem oder mehreren anderen Metallen und (ii) einem oder mehreren Nichtmetallen umfassen. Geeignete andere Metalle umfassen beispielsweise Al, Au, Pt, Pd, Cu, Co, Cr, In und Ni, insbesondere die Übergangsmetalle, wie beispielsweise Au, Pt, Pd, Cu, Cr, Ni und Mischungen davon. Beispielhafte Metall-Komposite sind Au-Ag, Ag-Cu, Au-Ag-Cu und Au-Ag-Pd. Zu geeigneten Nichtmetallen in dem Metall-Komposit zählen zum Beispiel Si, C und Ge. Die verschiedenen Komponenten des Silberkompositen können in einem Anteil in einem Bereich vorhanden sein, der sich beispielsweise von 0,01 Massenprozent bis 99,9 Massenprozent erstreckt, insbesondere von 10 Massenprozent bis 90 Massenprozent. In Ausführungsformen ist das Silberkomposit eine Metalllegierung, die sich aus Silber und einem, zwei oder mehr anderen Metallen zusammensetzt, wobei Silber zum Beispiel mindestens 20 Massenprozent der Nanopartikel ausmacht, insbesondere mehr als 50 Massenprozent der Nanopartikel. Sofern nicht anders angegeben, schließen die hier für die Komponenten der Silber enthaltenden Nanopartikel erwähnten Massenprozentwerte keinen Stabilisator ein.

[0024] Dem Fachmann wird einleuchten, dass auch andere Metalle als Silber nützlich sein können und entsprechend den hier offenbarten Verfahren hergestellt werden können. Damit können beispielsweise Komposite mit Nanopartikeln aus Kupfer, Gold, Palladium oder Kompositen aus solchen beispielhaften Metallen hergestellt werden. Siehe zum Beispiel Adams, C.P., Walker K.A., Obare, S.O., Docherty, K.M-, PLoS One. 2014 Jan 20;9(1):e85981. doi: 10.1371/journal.pone.0085981, eCollection 2014, wo Palladium als ein antimikrobielles Mittel beschrieben wird.

[0025] In Ausführungsformen ist das optionale Kernmetall, sofern vorhanden, ausgewählt aus der Gruppe, welche umfasst: Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel, Gold, Palladium und Kombinationen von diesen; und das Schalenmetall ist ausgewählt aus der Gruppe, welche umfasst: Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel, Gold, Palladium

und Kombinationen von diesen. In bestimmten Ausführungsformen ist das optionale Kernmetall, sofern vorhanden, Silber; und das Schalenmetall ist Silber.

[0026] In Ausführungsformen umfasst die Komposit-Nanopartikel-Schale ein Harz, wobei das Harz ein Silberkomposit-Monomer umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, welche umfasst: ein Silberacrylat-Monomer, ein Silbermethacrylat-Monomer und Kombinationen von diesen. In bestimmten Ausführungsformen umfasst die Komposit-Nanopartikel-Schale ein Harz, wobei das Harz ein Silberkomposit-Monomer umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, welche umfasst: ein Silberacrylat-Monomer, ein Silbermethacrylat-Monomer und Kombinationen von diesen; wobei das Silberkomposit-Monomer in dem Schalenharz in einem Anteil von 0,01 Masseprozent bis 10 Masseprozent oder von 0,05 Masseprozent bis 8 Masseprozent oder von 0,05 Masseprozent bis 4 Masseprozent vorhanden ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Schalenharze.

[0027] In Ausführungsformen umfasst die Komposit-Nanopartikel-Schale ein Harz, wobei das Schalenharz ein Comonomer umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, welche umfasst: Methylmethacrylat, Butylacrylat, Diacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Styrol, Methacrylsäure, Dimethylaminoethylmethacrylat und Kombinationen von diesen.

[0028] In Ausführungsformen umfasst das Kernharz ein Silberkomposit-Monomer, das aus der Gruppe ausgewählt ist, welche umfasst: ein Silberacrylat-Monomer, ein Silbermethacrylat-Monomer und Kombinationen von diesen.

[0029] In Ausführungsformen umfassen das optionale Kernmetall, sofern vorhanden, und das Schalenmetall ein Komposit, das Silber und ein oder mehrere andere Metalle umfasst; wobei das optionale Kernmetall, sofern vorhanden, und das Schalenmetall ein Komposit umfassen, das Silber und ein oder mehrere Nichtmetalle umfasst; oder wobei das optionale Kernmetall, sofern vorhanden, und das Schalenmetall ein Komposit umfassen, das Silber, ein oder mehrere andere Metalle und ein oder mehrere Nichtmetalle umfasst.

[0030] In Ausführungsformen können die Komposite weitere nanostrukturierte Materialien umfassen, wie zum Beispiel unter anderem Kohlenstoff-Nanoröhren (Carbon Nanotubes, CNTs, einschließlich einwandig, doppelwandig und mehrwandig), eine Graphenschicht, Nanobänder, Nanozwiebeln, hohle Nanometalle, Nanodrähte und dergleichen. In Ausführungsformen können CNTs in Anteilen hinzugefügt werden, welche die elektrische und thermische Leitfähigkeit verbessern.

[0031] Die hier offenbarten antibakteriellen wässrigen Tintenzusammensetzungen können jeden geeigneten oder gewünschten Komposit-Nanopartikel umfassen. In Ausführungsformen erfolgt die Auswahl der Komposit-Nanopartikel laut Beschreibung in der US 9,574,036 B2. In Ausführungsformen umfassen die hier offenbarten antibakteriellen wässrigen Tintenzusammensetzungen einen Komposit-Nanopartikel enthalten, der einen Kern und eine Schale umfasst; wobei der Kern ein Styrol/Acrylat-Polymerkernharz umfasst, das optional ein Metall umfasst; und wobei die Schale ein Metall umfasst. Das Styrol/Acrylat-Bindemittelharz umfasst mindestens ein Metallion. In Ausführungsformen ist das Bindemittelharz ein Acrylat/Styrol-Ionomer, das durch Polymerisation von mindestens einem Metallionen-Acrylat- oder -Methacrylat-Monomer synthetisiert wird. In Ausführungsformen ist das Bindemittelharz ein Komposit-Nanopartikel, umfassend einen Kern aus Styrol/Acrylat-Polymerharz und eine Schale, die das Komposit-Styrol/Acrylat-Ionomerharz umfasst. In Ausführungsformen ist ein Metall mit dem Kern, mit der Schale oder mit beidem reduziert. In Ausführungsformen werden Bindemittelharze ausgewählt, die antimikrobiell sind, thermische und elektrische Leitfähigkeit oder thermische Stabilität aufweisen und in der Zubereitung und/oder Herstellung einer Reihe von Artikeln Anwendung finden, wie zum Beispiel Tinten (wässrig oder trocken), Toner, Sensoren (biologisch und chemisch), antimikrobielle Beschichtungen, Lack, elektrische Komponenten, Komposite für dreidimensionales Drucken, Zusatzstoffe, Überzüge, Solarzellen, Brennstoffzellen usw.

[0032] Die Schale kann ein Harz umfassen, das ein Metall oder ein reduziertes Metall umfasst, und kann die gesamte Oberfläche eines Kernpartikels oder Abschnitte davon bedecken. Damit kann eine Schale die gesamte äußere Oberfläche eines Partikels umgeben, wodurch sie einen Kernpartikel einkapselt, oder sie kann zum Beispiel an Stellen auf der Oberfläche eines Kerns gefunden werden, als isolierte Flecken unterschiedlicher Größe, als Inseln und so weiter.

[0033] Das Metallionen-Komposit-Monomer kann jedes geeignete Metall, Metall-Komposit oder jede geeignete Metallkombination umfassen, vorausgesetzt, das Metall, das Metall-Komposit oder die Metallkombination verleiht die gewünschte antimikrobielle Eigenschaft. In Ausführungsformen ist das Metallionen-Komposit-Monomer Silberacrylat oder Silbermethacrylat. Silber ist für seine antimikrobiellen Eigenschaften bekannt,

damit Silber jedoch antimikrobielle Eigenschaften erlangt, muss das Silber im Allgemeinen ionisiert werden (Lok et al., J Biol Inorg Chem, 12:527-534, 2007; Rai et al., Biotech Adv, 27:76-83, 2009); nicht-ionisiertes Silber ist oftmals inert (Guggenbichler et al., Infec 27, Suppl 1:S16-23, 1999). Es wird angenommen, dass sich die Silberatome an Thiolgruppen (-SH) in Enzymen binden, was die Deaktivierung der Enzyme verursacht. Silber bildet stabile S-Ag-Bindungen mit Thiol enthaltenden Verbindungen in der Zellmembran, die an der transmembranen Energieerzeugung und dem Ionentransport beteiligt sind (Klueh et al., J Biomed Mater Res 53:621-631, 2000). Es wird auch angenommen, dass sich Silber an katalytischen Oxidationsreaktionen beteiligen kann, die zur Bildung von Disulfidbindungen (R-S-S-R) führen. Silber katalysiert die Reaktion zwischen Sauerstoffmolekülen in der Zelle und Wasserstoffatomen der Thiolgruppen: Wasser wird als ein Produkt freigesetzt, und zwei Thiolgruppen werden durch eine Disulfidbindung kovalent aneinander gebunden (Davies & Etris, Catal Today 26:107-114, 1997). Außerdem interagieren die Silberionen möglicherweise mit einer Zelle und destabilisieren das Plasmamembranpotenzial und verringern die Konzentrationen von interzellulärem Adenosintriphosphat (ATP), was zum Zelltod führt (Mukherjee et al., Theran 2014; 4(3):316-335).

[0034] Silber ist auch für seine Eigenschaften bezüglich elektrischer und thermischer Leitfähigkeit bekannt. Die elektrische und thermische Leitfähigkeit von Silber ist die höchste aller Metalle.

[0035] In Ausführungsformen werden Silberacrylat- und Silbermethacrylat-Monomere durch Neutralisierung von Acrylsäure oder Methylacrylsäure mit einer Quelle von Silberionen wie zum Beispiel einem Silbersalz gebildet. In diesem Fall wird eine wässrige Lösung einer Acrylsäure oder Methylacrylsäure hergestellt, und eine wässrige Lösung eines Silbersalzes, wie zum Beispiel Silbernitrat, wird hinzugefügt. Sobald die Komposit-Monomere gebildet sind, können die Komposite gereinigt werden, zum Beispiel durch Fällung, und getrocknet oder in einer Emulsion zur weiteren Verwendung präpariert werden. Weitere Verfahren zur Gewinnung von Silberacrylat-Monomeren können verfügbar sein, und entsprechende Reagenzien sind handelsüblich erhältlich, einschließlich beispielsweise Silbermethacrylat (CAS-Nr. 16631-02-0) und Silberacrylat (CAS-Nr. 5651-26-3) von Gelest, Inc., PA.

[0036] In Ausführungsformen wird ein Metallacrylat-Monomer durch Polymerisation in ein Styrol/Acrylat-Monomer integriert, das heißt, als ein Monomer, das kovalent an ein anderes Monomer gebunden ist, um die Polymerhauptkette zu bilden. In Ausführungsformen wird ein Silberacrylat-Monomer durch Polymerisation in ein Styrol/Acrylat-Monomer integriert, das heißt, als ein Monomer, das kovalent an ein anderes Monomer gebunden ist, um die Polymerhauptkette zu bilden. In Ausführungsformen wird das vorliegende Komposit-Ionomer durch Emulsionspolymerisation in einem Reaktor hergestellt, wobei eine Emulsion von mindestens einem Silberacrylat-Monomer, einem Styrol/Acrylat-COMonomer, einem optionalen Verzweigungsmittel und einem optionalen Kettenübertragungsmittel zu einer erhitzten wässrigen Tensidlösung hinzugefügt wird. Nach Erreichen des Gleichgewichts kann eine Initiatorlösung zum erhitzten Reaktor hinzugefügt werden, und die Polymerisation erfolgt weiter bis zum Abschluss. Die Bildung des Latex, welcher die Komposit-Ionomere umfasst, kann isoliert erfolgen, wobei die Ionomere optional zur späteren Verwendung gewaschen/ge siebt/getrocknet werden können, oder ein Latex kann als eine mehrstufige Synthese/Polymerisation eines weiteren harzbasierten Materials, zum Beispiel eines Komposit-Nanopartikels, hergestellt werden, oder zur Produktion der vorliegenden antibakteriellen Tintenzusammensetzungen.

[0037] Die vorliegenden Ausführungsformen bieten einen praktischen und sparsamen Ansatz, da die Latexzusammensetzung das Nicht-Halogen-Silbersalz oder den Nicht-Halogen-Silberkomplex enthält. Die Integration von Silber-Monomeren in ein Ionomer, beispielsweise durch Emulsionspolymerisation, verbessert die Stabilisierung des Latex-Komposit und ermöglicht auch eine kontrollierte Freisetzung von Silberionen aus dem Komposit. Außerdem verhindert die Polymerhauptkette das Aggregieren der Silberionen, da die Silberionen im Wesentlichen an eine Polymerhauptkette gebunden und in diese integriert sind, und das erzwingt die strikte Positionierung der Silberionen entlang der Polymerhauptkette für Sensor- oder antimikrobielle Anwendungen. Die ionische Polymermatrix bietet eine große aktive Oberfläche von Silberionen, die strategisch entlang der Polymerhauptkette verteilt werden können. Zum Beispiel können sich die Silberionen auf der äußeren Schale eines Kern-Schale-Nanopartikels befinden, um eine bessere Exposition der Metallionen gegenüber der Umgebung zu bewirken.

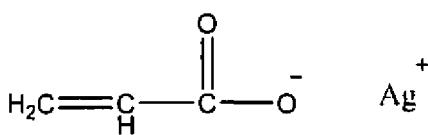
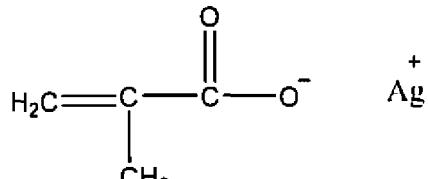
[0038] In Ausführungsformen werden Komposit-Kern/Schalen-Nanopartikel bereitgestellt, wobei der Kern ein Styrol/Acrylat-Harz umfassen kann, optional umfassend ein Metall, und eine Schale umfasst mindestens ein Komposit-Styrol/Acrylat-Metallionen-Polymerharz, zum Beispiel die oben beschriebenen Silber-Ionomere. Ein Kern kann durch Polymerisation, zum Beispiel Emulsionspolymerisation, von Acrylat- und Styrol-Monomeren hergestellt werden. Ein Schalenharz kann wie oben beschrieben hergestellt und dann zu einer Emulsion aus Kernpartikeln hinzugefügt werden, um eine Schale zu bilden, welche die Kernharzpartikel einkap-

selt. In Ausführungsformen wird ein Schalenharz auf Kernpartikeln synthetisiert, wobei die entsprechenden Schalen-Monomere und ein Initiator zu den Kernpartikeln hinzugefügt werden. In Ausführungsformen wird ein Metallion auf einem Harz oder auf einem Kernpartikel reduziert, um darauf eine Schale zu bilden. In Ausführungsformen kann das Metall während der Bildung eines Kerns reduzieren. In Ausführungsformen kann das Metall auf einem Kern reduziert sein. In Ausführungsformen kann das Metall auf einer Schale reduziert sein.

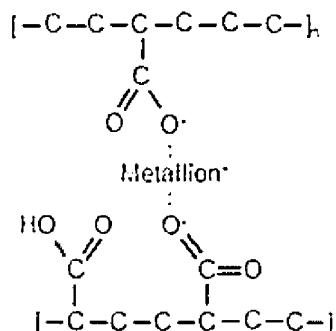
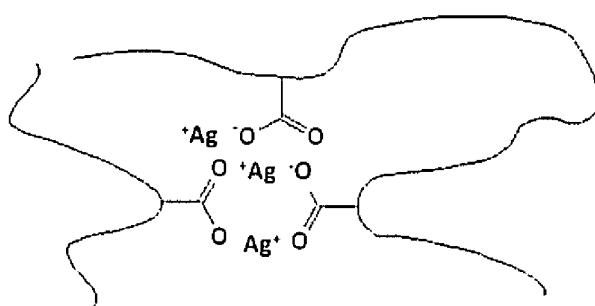
[0039] Die Komposit-Nanopartikel können durch jedes geeignete oder gewünschte Verfahren hergestellt werden. In Ausführungsformen umfassen die Verfahren zur Herstellung der Komposit-Nanopartikel das Bilden von Kernpartikeln in einem Emulsionspolymerisationslatex, gefolgt von der Polymerisation eines Schalenharzes auf der Oberfläche der Kernpartikel, wobei ein Kern ein Styrol/Acrylat-Harz umfassen kann und eine Schale mindestens ein Komposit-Styrol/Acrylat-Metallionen-Polymerharz umfassen kann. In Ausführungsformen wird eine Emulsion von Kern-Monomeren (Styrol-Monomere, Acrylat-Monomere, optionales Kettenübertragungsmittel und optionale Verzweigungsmittel) zu einer erhitzten Lösung aus wässrigem Tensid hinzugegeben, gefolgt von der Hinzugabe eines Initiators. Die Kern-Reaktionspartner werden polymerisiert, um Kern-Styrol/Acrylat-Partikel zu bilden, optional umfassend ein Metall. Das Schalenharz kann auf Kernpartikeln polymerisiert werden, indem Schalen-Monomere hinzugegeben werden, gefolgt von der Hinzugabe eines Initiators. Nach der Hinzugabe einer Schalenschicht, die die Kernpartikel teilweise bedeckt oder einkapselt, können die Komposit-Nanopartikel optional zur späteren Verwendung gewaschen/gesiebt/getrocknet werden, oder ein Latex kann als eine mehrstufige Synthese/Polymerisation eines weiteren harzbasierten Materials, zum Beispiel eines Komposit-Nanopartikels, hergestellt werden, zum Beispiel zur Produktion von Artikeln wie etwa Tinten oder Tonern. In Ausführungsformen umfassen sowohl Kern als auch Schale Metallionen-Harze.

[0040] In Ausführungsformen umfassen die hier offenbarten wässrigen Tintenzusammensetzungen eines oder beides von: 1) Komposit-Ionomer, umfassend mindestens ein Metallion-Acrylat-Monomer; und/oder 2) Komposit-Kern/Schalen-Nanopartikel, wobei die Kerne ein Styrol/Acrylat-Harz umfassen, das ein Metall umfassen kann, und eine Schale umfasst mindestens ein Komposit-Styrol/Acrylat-Metallionen-Ionomer.

[0041] Tabelle 1 veranschaulicht zwei der wesentlichen Monomere, die zur Emulsionspolymerisation ionischer Polymer-Metall-Komposite ausgewählt werden können, was Silberacrylat und Silberacrylat [Anmerkung des Übersetzers: gemeint ist im zweiten Fall wohl Silbermethacrylat] sind.

Name	Molekulargewicht
Silberacrylat 	192,95
Silbermethacrylat 	178,93

[0042] Die Interaktion zwischen ionischem Silber und Carboxylatgruppen, die als ionische Quervernetzungen agieren, wirkt sich auf Eigenschaften der Polymermatrix aus, wie z. B. auf die Löslichkeit in chemischen Lösungsmitteln, die Glasübergangstemperatur, das Molekulargewicht und die Wasserempfindlichkeit. Darstellungen von ionischen Quervernetzungen zwischen Ionomertyp-Polymeren sind in den nachfolgenden Schemen gezeigt.



[0043] Die Verwendung des Modifikators „ungefähr“ in Verbindung mit einer Menge bedeutet hier, dass der angegebene Wert inklusive ist, und hat die durch den Kontext vorgegebene Bedeutung (zum Beispiel schließt er mindestens den Fehlergrad ein, der mit der Messung der konkreten Menge assoziiert ist). In Ausführungsformen umfassen die Begriffe von Interesse eine Abweichung von weniger als 10 % vom angegebenen Wert. Bei Verwendung im Kontext eines Bereichs sollte der Modifikator „ungefähr“ auch so aufgefasst werden, dass der Bereich offenbart wird, der durch die absoluten Werte der beiden Endpunkte definiert ist. So offenbart beispielsweise der Bereich „von 2 bis 4“ auch den Bereich „von 2 bis 4“.

[0044] Der hier verwendete Begriff „Metallacrylat(e)“, wie zum Beispiel „Silberacrylat(e)“ gilt als Sammelbegriff für Acrylat-Monomere, die mindestens ein Metallatom umfassen, wie z. B. ein Silberatom, zur Verwendung in Polymeren, wie z. B. Silberacrylat und Silbermethacrylat, die Monomere für ein Silber umfassendes Polymer sind.

[0045] Die Verwendung des Begriffs „antibakteriell“ bezieht sich hier auf die Eigenschaft einer Zusammensetzung, das Wachstum von Bakterien zu inhibieren oder zu zerstören. Mit anderen Worten: Ein Tonerpartikel, der antibakterielle Eigenschaften aufweist, ist wirksam beim Abtöten von Bakterien oder beim Inhibieren des Wachstums oder der Verbreitung von Bakterien, einschließlich als ein gedrucktes oder verschmolzenes Bild.

[0046] Die Verwendung des Begriffs „antibakteriell“ bezieht sich hier auf einen Wirkstoff oder auf die die durch den Wirkstoff ausgeübte Eigenschaft, das Wachstum von Mikroorganismen oder Mikroben abzutöten oder zu inhibieren. Ein antibakterieller Wirkstoff, oder dessen Eigenschaft, ist ein antimikrobieller Wirkstoff. Zu den Mikroorganismen zählen, zum Beispiel, Bakterien, Pilze, Algen, sonstige einzellige Organismen, Protisten, Nematoden, Parasiten, sonstige vielzellige Organismen, sonstige Pathogene und so weiter. Mit anderen Worten: Ein Tonerpartikel, der antimikrobielle Eigenschaften aufweist, ist wirksam beim Abtöten von Mikroben oder beim Inhibieren des Wachstums oder der Verbreitung von Mikroben, einschließlich als ein gedrucktes oder verschmolzenes Bild.

[0047] Der Begriff „Nano“, wie zum Beispiel verwendet in „Silber-Nanopartikel“, bezeichnet hier eine Partikelgröße von weniger als 1000 Nanometern (nm). In Ausführungsformen haben die Silber-Nanopartikel eine Partikelgröße von 0,5 nm bis 1000 nm, von 1 nm bis 500 nm, von 1 nm bis 100 nm, von 1 nm bis 20 nm. Die Partikelgröße ist hier als der durchschnittliche Durchmesser der Silber-Nanopartikel definiert, der durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermittelt wird. In Ausführungsformen hat der Komposit-Nanopartikel einen durchschnittlichen volumenbezogenen Partikeldurchmesser (D50) in einem Bereich von 10 bis 600 nm oder von 10 bis 300 nm oder von 10 bis 200 nm.

[0048] Ein Polymer kann hier anhand der zwei oder der mehreren konstituierenden Monomere identifiziert oder benannt werden, die zum Aufbau des Polymers verwendet werden, selbst wenn nach der Polymerisation ein Monomer verändert wird und nicht mehr mit dem ursprünglichen Reaktionspartner identisch ist. Damit ist beispielsweise ein Polyester oftmals aus einem Polysäuremonomer bzw. einer Polysäurekomponente und einem Polyalkoholmonomer bzw. einer Polyalkoholkomponente zusammengesetzt. Dementsprechend kann, wenn zur Herstellung eines Polyesterpolymers ein Trimellithsäure-Reaktionspartner verwendet wird, das resultierende Polyesterpolymer hier als ein Trimellithpolyester identifiziert werden. Ein Polymer kann auch aus einem Styrol-Monomer und einem Acrylat-Monomer zusammengesetzt sein, und kann in diesem Fall, sobald polymerisiert, auf der Basis der verwendeten Monomere identifiziert werden. Somit kann,

wenn das Acrylat Butylacrylat ist, das resultierende Polymer als ein Styrol-Polymer, ein Butylacrylat-Polymer, ein Styrol/Acrylat-Polymer und so weiter bezeichnet werden.

[0049] Mit „zweidimensional“ oder grammatischen Formen davon, wie zum Beispiel 2D, ist der Bezug auf eine Struktur oder Oberfläche gemeint, die im Wesentlichen ohne messbare oder erkennbare Tiefe ist, ohne eine mechanische Messvorrichtung zu verwenden. Im Allgemeinen wird die Oberfläche als flach identifiziert, was Höhe und Breite betont und die Illusion von Tiefe oder Dicke vermissen lässt. Damit wird beispielsweise Toner auf eine Oberfläche aufgetragen, um ein Bild oder eine Beschichtung zu bilden, und im Allgemeinen hat diese Schicht von aufgeschmolzenem Toner eine Dicke von 1 Mikrometer (μm) bis 10 μm , Trotzdem wird dieses Aufbringen von Toner auf eine flache Oberfläche hier als ein zweidimensionales Aufbringen betrachtet. Bei der Oberfläche kann es sich beispielsweise um ein Blatt oder ein Papier handeln. Diese Definition soll nicht als eine mathematische oder wissenschaftliche Definition auf molekularer Ebene aufgefasst werden, sondern als eine, bei der es im Auge des Betrachters oder Beobachters keine Illusion von Tiefe gibt. Eine dickere Schicht von Toner, wie zum Beispiel eine, mit der auf einer Oberfläche „erhabene Schriftzüge“ erzeugt werden können, wird für die vorliegenden Zwecke in die Definition von 2D einbezogen.

[0050] Mit „dreidimensional“ oder grammatischen Formen davon, wie zum Beispiel 3D, ist der Bezug auf eine Struktur gemeint, die aus mehreren Schichten oder Partikelablagerungen zusammengesetzt ist, die aggregiert oder vereint werden, um eine Form, eine Gestalt, ein Konstrukt, ein Objekt und dergleichen zu erhalten, die bzw. das beispielsweise nicht auf eine Oberfläche oder Struktur aufgebracht werden muss, autonom sein kann und/oder eine Dicke oder Tiefe aufweist. Der hier verwendete Begriff des Druckens schließt das Erzeugen von 3D-Strukturen ein. Wenn hier vom Drucken auf eine Oberfläche oder Struktur die Rede ist, schließt das die Bildung einer 3D-Struktur durch Ablagerung mehrere Schichten von Toner mit ein. Oftmals wird dabei die erste Schicht auf einen Träger, eine Oberfläche, ein Substrat oder eine Struktur gedruckt. Nachfolgende Schichten von Toner werden darauf platziert und die bereits abgelagerte (und optional haftende oder verfestigte) Tonerschicht bzw. -schichten werden hier als eine Oberfläche oder ein Substrat betrachtet.

[0051] Komposit-Latex.

Polymerisations-Kompositharz-Latex

[0052] In Ausführungsformen werden hier Verfahren zur Polymerisation von Styrol- und Acrylat-Monomeren bereitgestellt, um einen Latex zu bilden, der ein Komposit-Styrol/Acrylat-Metallionen-Ionomerharz umfasst. Ionomere sind Polymere, die überwiegend neutrale Monomere mit einem Abschnitt umfassen, welcher saure Gruppen umfasst, die mit einem Metallion komplexiert werden kann, das heißt, ein solches Monomer wird beladen.

[0053] In Ausführungsformen ist das Komposit-Ionomerharz ein amorphes Polymer. In Ausführungsformen ist das Ionomer hydrophob mit einem kleinen Ausmaß an gebundenen ionischen Gruppen. Diese ionischen Interaktionen bewirken Änderungen in den physikalischen, mechanischen und rheologischen Eigenschaften des Ionomers und der Artikel, welche die Komposit-Ionomere umfassen, wie z. B. Tinten und Toner.

[0054] Es kann jedes Metallionen-Acrylat-Monomer oder -Methacrylat-Monomer verwendet werden, das sich Polymerisation eines Styrol/Acrylat-Latexharzes eignet. In Ausführungsformen können Acryl- oder Methacryl-Monomere unter anderem Acrylat, Methacrylat und so weiter einschließen, wobei die Metallionen-Acrylat-Monomere in Reaktion mit einem as Styrol/Acrylat-Monomer gebracht wird, optional mit einem Verzweigungsmittel, optional mit einem Kettenübertragungsmittel und optional mit einem Initiator für die Synthese des vorliegenden Komposit-Ionomerharzes.

[0055] Von Silbermetallionen ist bekannt, dass sie antimikrobielle Eigenschaften besitzen, und sie können als ein antimikrobielles Metallion bezeichnet werden. Geeignete antimikrobielle Metalle und Metallionen umfassen unter anderem diejenigen, die oben beschrieben wurden, sowie Silber, Kupfer, Zink, Gold, Quecksilber, Zinn, Blei, Eisen, Cobalt, Nickel, Mangan, Arsen, Antimon, Bismut, Barium, Cadmium, Chrom und Thallium. Metallionen von beispielsweise Silber, Kupfer, Zink und Gold oder Kombinationen davon gelten als sicher für den menschlichen Gebrauch. Somit haben Silberionen, allein oder in Kombination mit Kupfer oder Zink oder beiden, ein hohes Verhältnis von Wirksamkeit zur Toxizität, d. h. eine hohe Wirksamkeit bei geringer Toxizität.

[0056] In Ausführungsformen werden Verfahren zur Herstellung von Silberacrylat-Monomere durch stöchiometrische Neutralisierung einer Acrylsäure oder Methylacrylsäure mit einer Quelle von Silberionen wie zum Beispiel einem Silbersalz gebildet. Zum Beispiel wird eine wässrige Lösung einer Acrylsäure auf unterhalb der Raumtemperatur gekühlt, z. B auf 0 °C, und dann wird eine wässrige Lösung eines Silbersalzes tropfenweise hinzugefügt, um das Silberkomposit-Monomer zu bilden. Das Silberkomposit-Monomer kann durch Fällung gereinigt und in Wasser und/oder einem Lösungsmittel suspendiert werden. Das Silberkomposit-Monomer kann getrocknet werden.

[0057] In Ausführungsformen ist eine Quelle von Silberionen ausgewählt aus Silbernitrat, Silbersulfonat, Silberfluorid, Silbertetrafluorborat, Silberoxid, Silberacetat oder einem anderen Silbersalz. In Ausführungsformen wird Silbernitrat als Silberionen-Ausgangsstoff für die Synthese von Silbermethylacrylat- oder Silberacrylat-Monomeren verwendet. Wenn hier von (organischem) Silbersalz die Rede ist, kann das Salz von monobasischen und polybasischen Carboxylsäuren und Komplexbildnern bedeuten.

[0058] Andere Quellen von Silberionen sind Silbersalze, ausgewählt aus Silberacetylacetonat, Silverbromat, Silberbromid, Silbercarbonat, Silberchlorid, Silbercitrat, Silberiodat, Silberiodid, Silberlactat, Silbernitrit, Silberperchlorat, Silberphosphat, Silbersulfat, Silbersulfid und Silbertrifluoracetat. Silbersalzpartikel sind vorzugsweise fein genug für die homogene Dispersion in einer Lösung, was die Reaktionskinetik unterstützt.

[0059] In Ausführungsformen ist das Silberkomposit-Monomer in einem Ionomer in einem Anteil von 0,01 bis 10 Massenprozent, von 0,5 bis 5 Massenprozent eines Ionomers vorhanden. In Ausführungsformen beträgt das in einem Ionomer vorhandene Gesamtsilber von 2.000 bis 20.000 ppm, von 4.000 bis 15.000 ppm, von 6.000 bis 13.000 ppm, gemessen durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, ICP-MS). In Ausführungsformen beträgt das in einem Ionomer vorhandene Gesamtsilber von 0,02 Massenprozent bis 2 Massenprozent, von 0,04 Massenprozent bis 1,5 Massenprozent, von 0,06 Massenprozent bis 1,3 Massenprozent eines Ionomers, gemessen durch ICP-MS.

[0060] Jedes Monomer, das für die Herstellung eines Styrol/Acrylatlatex geeignet ist, kann als ein Comonomer verwendet werden. Geeignete Monomere umfassen beispielsweise unter anderem Styrole, Acrylate, Methacrylate, Butadiene, Isoprene, Acrylsäuren, Methacrylsäuren, Acrylonitrile, Kombinationen davon und dergleichen. Beispielhafte Co-Monomere umfassen unter anderem Styrol, Alkylacrylat, wie zum Beispiel Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, Dodecylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Chlorethylacrylat; β-Carboxyethylacrylat (β-CEA), Phenylacrylat, Methyl-α-chloracrylat, Methylmethacrylat (MMA), Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat; Butadien; Isopren; Diacrylat, Methacrylsäurenitril; Acrylsäurenitril; Vinylether, wie zum Beispiel Vinylmethylether, Vinylisobutylether, Vinylethylether und dergleichen; Vinylester, wie zum Beispiel Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat und Vinylbutyrat; Vinylketone, wie zum Beispiel Vinylmethylketon, Vinylhexylketon und Methylisopropenylketon; Vinylidenhalogenide, wie zum Beispiel Vinylidenchlorid und Vinylidenchlorfluorid; N-Vinylindol; N-Vinylpyrrolidon; Methacrylat (MA); Acrylsäure; Methacrylsäure; Acrylamid; Methacrylamid; Vinylpyridin; Vinylpyrrolidon; Vinyl-N-methylpyridiniumchlorid; Vinylnaphthalen; p-Chlorstyrol; Vinylchlorid; Vinylbromid; Vinylfluorid; Ethylen; Propylen; Butylen; Isobutylene und dergleichen und Mischungen davon.

[0061] In Ausführungsformen umfassen die Comonomere zur Herstellung von Komposit-Styrol/Acrylat-Ionomerharzpartikeln unter anderem Cyclohexylmethacrylat, Cyclopropylacrylat, Cyclobutylacrylat, Cyclopentylacrylat, Cyclohexylacrylat, Cyclopropylmethacrylat, Cyclobutylmethacrylat, Cyclopentylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Isobornylacrylat, Hexylacrylat, Ethylhexylacrylat, Butylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylaminoethylmethacrylat, 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminobutylmethacrylat, Methylaminoethylmethacrylat und Kombinationen von diesen.

[0062] Die Comonomere können, mit oder ohne ein Silberkomposit-Monomer, zu den folgenden beispielhaften Styrol-/Acrylatpolymeren polymerisiert sein, wie zum Beispiel Styrolacrylate, Styrolbutadiene, Styrolmethacrylate, und insbesondere Poly(styrol-alkylacrylat), Poly(styrol-1,3-dien), Poly(styrol-alkylmethacrylat), Poly(alkylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(alkylmethacrylat-arylacrylat), Poly(arylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(styrol-butadien), Poly(methylstyrol-butadien), Poly(methylmethacrylat-butadien), Poly(ethylmethacrylat-butadien), Poly(propylmethacrylat-butadien), Poly(butylmethacrylat-butadien), Poly(methylacrylat-butadien), Poly(ethylacrylat-butadien), Poly(propylacrylat-butadien), Poly(butylacrylat-butadien), Poly(styrol-isopren), Poly(methylstyrol-isopren), Poly(methylmethacrylat-isopren), Poly(ethylmethacrylat-isopren), Poly(propylmethacrylat-isopren), Poly(butylmethacrylat-isopren), Poly(methylacrylat-isopren), Poly(ethylacrylat-isopren), Poly(propylacrylat-isopren), Poly(butylacrylat-isopren), Poly(styrol-propylacrylat), Poly(styrol-butylacrylat), Poly

(styrol-butylacrylat-acrylnitril), Poly(styrol-butadien), Poly(styrol-butylmethacrylat), Poly(butylmethacrylat-butylacrylat), und Kombinationen davon. Ein Polymer kann ein Blockcopolymer, ein statistisches oder ein alternierendes Copolymer sein.

[0063] Wenn mehrere Comonomere verwendet werden, um ein Komposit-Ionomerharz herzustellen, zum Beispiel Styrol und Alkylacrylat, kann eine Mischung zum Beispiel Styrol, n-Butylacrylat und ADOD (Diacrylat) umfassen. Bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere kann das Styrol in einem Anteil von 1 % bis 99 %, von 50 % bis 95 %, von 70 % bis 90 % vorhanden sein, obwohl es auch in größeren oder geringeren Anteilen vorhanden sein kann; und das Acrylat bzw. die Acrylate kann bzw. können in einem Anteil von 1 % bis 99 %, von 5 % bis 50 %, von 10 % bis 30 % vorhanden sein, obwohl es bzw. sie auch in größeren oder geringeren Anteilen vorhanden sein kann bzw. können. Bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere kann ein Metallion-Acrylat-Monomer in einem Anteil von 0,01 % bis 10 %, von 0,5 % bis 5 %, von 0,75 % bis 2,5 % vorhanden sein, obwohl es auch in größeren oder geringeren Anteilen vorhanden sein kann. In Ausführungsformen kann ein Metallacrylat-Monomer bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere in einem Anteil von 0,5 % bis 2 % in einem polymerisierten Komposit-Styrol/Acrylat-Ionomer vorhanden sein.

[0064] In Ausführungsformen kann ein Metallacrylat, wie z. B. Silberacrylat- oder -methacrylat-Monomer, optional mit einem ladungssteuernden Mittel copolymerisiert sein, wie z. B. Methacrylsäure, β -CEA oder Methylaminoethylmethacrylat, wobei diese Monomere zur Steuerung z. B. der Tg und der Hydrophobizität des Polymers verwendet werden können.

[0065] In einem Polymerisationsverfahren werden Reaktionspartner zu einem geeigneten Reaktor hinzugefügt, z. B. zu einem Mischbehälter. Eine entsprechende Menge der Ausgangsstoffe, optional in einem Lösungsmittel aufgelöst, wird mit einem optionalen Initiator und optional einem Tensid kombiniert, um eine Emulsion zu bilden. Ein Polymer kann in der Emulsion gebildet werden, das dann gewonnen und als ein Polymer verwendet werden kann.

[0066] In Ausführungsformen kann ein Latex zur Bildung von Komposit-Styrol/Acrylat-Ionomerharzpartikeln in einer wässrigen Phase hergestellt werden, die ein Tensid oder Cotensid enthalten, optional unter einem Inertgas wie z. B. Stickstoff. Die Tenside, die mit einem Harz zur Bildung einer Latexdispersion verwendet werden können, können ionische oder nichtionische Tenside in einem Anteil von 0,01 bis 15 Massenprozent der Feststoffe oder von 0,1 bis 10 Massenprozent der Feststoffe sein.

[0067] Beispiele für geeignete anionische Tenside umfassen unter anderem Natriumdodecylsulfat (Sodium Dodecylsulfate, SDS), Natriumdodecylbenzensulfonat, Natriumdodecylnaphthalensulfat, Dialkylbenzenalkylsulfate und -sulfonate, Abietinsäure, NEOGEN R® und NEOGEN SC®, erhältlich von Kao, TaycaPower, erhältlich von Tayca Corp., DOWFAX®, erhältlich von Dow Chemical Co., CALFAX® DB-45, ein C12- (verzweigtes) Natriumdiphenyloxiddisulfonat, erhältlich von der Pilot Chemical Company, und dergleichen sowie Mischungen davon.

[0068] Beispiele für geeignete kationische Tenside umfassen unter anderem Dialkylbenzenalkylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Alkylbenzylmethylammoniumchlorid, Alkylbenzyldimethylammoniumbromid, Benzalkoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, C12,C15,C17-Trimethyl-ammoniumbromide, Halogenidsalze von quaternisierten Polyoxyethylalkylaminen, Dodecylbenzyltriethylammoniumchlorid, MIRAPOL® und ALKAQUAT® (erhältlich von Alkaril Chemical Company), SANIZOL® (Benzalkoniumchlorid, erhältlich von Kao Chemicals) und dergleichen sowie Mischungen davon.

[0069] Beispiele für geeignete nichtionische Tenside umfassen unter anderem Polyvinylalcohol, Polyacrylsäure, Methalose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyoxyethylencetylether, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenoctylether, Polyoxyethylenoctylphenylether, Polyoxyethylenoleylether, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethylennonylphenylether, Dialkylphenoxypoly(ethoxyethoxy)ethanol (erhältlich von Sanofi als ANTAROX 890®, IGEPAL CA-210®, IGEPAL CA-520®, IGEPAL CA-720®, IGEPAL CO-8900, IGEPAL CO-720®, IGEPAL CO-290®, IGEPAL CA-210® und ANTAROX 897®) und dergleichen sowie Mischungen davon.

[0070] In Ausführungsformen kann ein Initiator zur Bildung eines Latex hinzugefügt werden. In Ausführungsformen ist der Initiator aus bekannten radikalischen Polymerisationsinitiatoren ausgewählt. Beispiele für Initiatoren umfassen wasserlösliche Initiatoren, zum Beispiel Ammoniumpersulfat, Natriumpersulfat und Kaliumpersulfat, und organische lösliche Initiatoren, einschließlich organischer Peroxide und Azoverbindungen, einschließlich Vazo-Peroxide, wie z. B. VAZO 64™, 2-Methyl-2-2'-azobis-propanitril, VAZO 88™, 2-2'-Azo-

bis-isobutyramid-dehydrat und Kombinationen von diesen. Die Initiatoren können in Anteilen von 0,1 bis 9 Massoprozent oder von 0,2 bis 5 Massoprozent der Monomere hinzugefügt werden.

[0071] Ein Kettenübertragungsmittel kann optional verwendet werden, um den Polymerisationsgrad eines Latex zu steuern und dadurch das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung der hergestellten Latexe des Latexverfahrens und/oder eines Artikelherstellungsverfahrens gemäß der vorliegenden Offenbarung zu steuern. Es kann nachvollzogen werden, dass ein Kettenübertragungsmittel Teil eines Latexpolymers werden kann.

[0072] Ein Kettenübertragungsmittel kann eine kovalente Kohlenstoff-Schwefel-Bindung haben. Eine kovalente C-S-Bindung weist eine Absorptionsspitze in einem Wellenzahlbereich auf, der in einem Infrarotabsorptionsspektrum von 500 bis 800 cm⁻¹ liegt. Bei Integration in einen Latex und einen aus einem Latex hergestellten Toner kann die Absorptionsspitze verändert sein, beispielsweise zu einem Wellenzahlbereich von 400 bis 4.000 cm⁻¹.

[0073] Beispielhafte Kettenübertragungsmittel umfassen unter anderem n-C₃₋₁₅-alkylmercaptane, verzweigte Alkylmercaptane, aromatische Ring enthaltende Mercaptane und so weiter. Beispiele für derartige Kettenübertragungsmittel umfassen auch unter anderem Dodecanethiol (DDT), Butanethiol, Isooctyl-3-mercaptopropionat, 2-Methyl-5-t-butyl-thiophenol, Kohlenstofftetrachlorid, Kohlenstofftetrabromid und dergleichen. Die Begriffe „Mercantan“ und „Thiol“ können austauschbar verwendet werden, um eine C-SH-Gruppe zu bezeichnen.

[0074] Auf Basis der zu polymerisierenden Gesamtmasse der Monomere kann ein Kettenübertragungsmittel in einem Anteil von 0,1 % bis 7 %, von 0,5 % bis 6 % oder von 1,0 % bis 5 % vorhanden sein, obwohl es auch in größeren oder geringeren Anteilen vorhanden sein kann.

[0075] In Ausführungsformen kann optional ein Verzweigungsmittel in eine Zusammensetzung aus erstem und zweitem Monomer einbezogen werden, um die Verzweigungsstruktur eines Ziellatex zu steuern. Beispielhafte Verzweigungsmittel umfassen unter anderem Decandioldiacrylat (ADOD), Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Trimellithsäure, Pyromellithsäure und Mischungen davon.

[0076] Auf Basis der zu polymerisierenden Gesamtmasse der Monomere kann ein Verzweigungsmittel in einem Anteil von 0% bis 2%, von 0,05% bis 1,0% oder von 0,1% bis 0,8% vorhanden sein, obwohl es auch in größeren oder geringeren Anteilen vorhanden sein kann.

[0077] Bei der Bildung von Emulsionen können die Ausgangsstoffe, das optionale Tensid, das optionale Lösungsmittel und der optionale Initiator mithilfe jeglicher Mittel kombiniert werden, die in den Zuständigkeitsbereich des Fachmanns fallen. In Ausführungsformen kann ein Reaktionsgemisch für 1 Minute bis 72 Stunden oder von 4 Stunden bis 24 Stunden (obwohl auch Zeiten außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können), während die Temperatur auf 10 °C bis 100 °C, 20 °C bis 90 °C oder 45 °C bis 75 °C gehalten wird, obwohl auch Temperaturen außerhalb dieser Bereiche verwendet werden können.

[0078] Dem Fachmann auf dem Gebiet der Technik wird einleuchten, dass die Optimierung der Reaktionsbedingungen, der Temperatur, der Initiatorbeladung usw. variiert werden kann, um Harze mit verschiedenem Molekulargewicht zu erzeugen, und dass strukturell verwandte Ausgangsstoffe mithilfe vergleichbarer Verfahren polymerisiert werden können.

[0079] Sobald sich ein Polymer bildet, kann mit jedem beliebigen Verfahren, das in den Zuständigkeitsbereich des Fachmanns fällt, ein Harz aus einer Emulsion gewonnen werden, wozu Filtration, Trocknung, Zentrifugierung, Sprühtrocknung und dergleichen sowie Kombinationen von diesen zählen.

[0080] In Ausführungsformen werden Verfahren zur Herstellung eines Latex bereitgestellt, der Komposit-Styrol/Acrylat-Metall-Ionomerharzpartikel umfasst, wobei die Harzpartikel in einer Emulsionspolymerisationsreaktion synthetisiert werden. In Ausführungsformen wird eine Tensidlösung hergestellt, erhitzt und mit Stickstoff gespült. Sobald das thermische Gleichgewicht erreicht ist, wird eine Emulsion von Monomeren, enthaltend ein Metallacrylat-Monomer, Styrol/Acrylat-Comonomere, ein optionales Kettenübertragungsmonomer und ein optionales Verzweigungsmonomer, langsam wie z. B. tropfenweise zu der erhitzten Tensidlösung hinzugefügt. Eine wässrige Lösung des Initiators, zum Beispiel Ammonium- oder Kaliumpersulfat, kann langsam zum Reaktor hinzugefügt werden. Im Anschluss an das Hinzufügen aller Reaktionspartner wird die Emulsion gemischt und für 6 bis 24 Stunden erhitzt gehalten. Im Anschluss an den Abschluss der Polymeri-

sationsreaktion wird die Emulsion gekühlt, und die Harzpartikel werden getrennt, zum Beispiel gefiltert oder gesiebt, zum Beispiel mit einem 25-mm-Sieb.

[0081] In Ausführungsformen kann der Komposit-Styrol/Acrylatharzpartikel eine Durchmessergröße von 50 nm bis 300 nm, von 75 nm bis 150 nm oder von 80 nm bis 130 nm haben, gemessen beispielsweise durch dynamische Lichtstreuung, das nach dem Stand der Technik bekannt ist. Ein Komposit-Styrol/Acrylat-Harzpartikel kann ein Molekulargewicht von 10.000 (10 k) bis 500 k, von 15 k bis 250 k, von 20 k bis 200 k haben. Ein höheres Molekulargewicht der Komposit-Harzpartikel deutet auf Kettenverhakungen aufgrund ionischer Interaktionen hin, die zur physischen Quervernetzung von Polymerketten beitragen können. Die Partikelgröße, zum Beispiel der Durchmesser, kann eine Funktion der Zeit sein, anders ausgedrückt, der Länge der Polymerisationsreaktion, allerdings können das Verhältnis der Komposit-Monomere zu den Styrol/Acrylat-Monomeren und der Grad der Kettenverhakung ebenfalls die Durchmessergröße der Komposit-Styrol/Acrylat-Harz/Metallpartikel beeinflussen.

[0082] Soweit hier der Begriff „Partikelgröße“ Verwendung findet, bezieht er sich allgemein auf den D50-massegemittelten Durchmesser (Mass Median Diameter, MMD) oder den massegemittelten Durchmesser der logarithmischen Normalverteilung. Der MMD gilt als der durchschnittliche massebezogene Partikeldurchmesser.

[0083] Die elektrischen Halbleitereigenschaften der vorliegenden Silber-Ionomere wurden analysiert, wobei das ζ -Potential gemessen wurde. Wie nach dem Stand der Technik bekannt ist, ist das ζ -Potential ein Maß der Magnitude der elektrostatischen oder Ladungsabstoßung/anziehung zwischen Partikeln und ist ein grundlegender Parameter, der bekanntermaßen die Stabilität beeinflusst. Anders ausgedrückt ist das ζ -Potential, das auch als elektrokinetisches Potential bezeichnet wird, ein indirektes Maß oder ein indirekter Indikator für die Stabilität der Ionomerpartikeldispersion. Zum Beispiel kann die ζ -Potentiaimessung detaillierte Einblicke in die Ursachen der Dispersion, Aggregation oder Ausflockung ermöglichen, und kann verwendet werden, um die Formulierung von Dispersionen, Emulsionen und Suspensionen zu verbessern. Das ζ -Potential widerspiegelt einen Potentialunterschied zwischen dem Dispersionsmedium und einer stationären Flüssigkeitsschicht, die an den dispergierten Partikeln haftet.

[0084] Die Magnitude des ζ -Potentials gibt den Grad der elektrostatischen Abstoßung zwischen benachbarten gleich geladenen Partikeln in einer Dispersion an. Für Moleküle und Partikel, die klein genug sind, ist ein hohes ζ -Potential mit Stabilität verbunden, im Allgemeinen ist ein Wert von mindestens -55, mindestens von -65 oder niedriger (größerer Absolutwert) wünschenswert. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, hatte ein Komposit-Ionomer aus Beispiel 1 ein gemessenes ζ -Potential von -6,5 mv, was die Stabilität der Komposit-Ionomerpartikeldispersion anzeigen.

[0085] In Ausführungsformen kann der Emulsionspolymerisations-Komposit-Harzlatex verwendet werden, um Harz-Nanopartikel herzustellen, wobei der Kern mindestens ein Styrol/Acrylat-Polymerharz umfasst und eine Schale mindestens ein Komposit-Styrol/Acrylat-Metallionen-Polymerharz umfasst.

[0086] Nanopartikel-Komposit-Latex.

[0087] Hier beschriebene Ausführungsformen stellen Verfahren zum Synthetisieren von Komposit-Nanopartikeln bereit, wobei Metallionen, wie z. B. Silberionen, in einer Schale (optional auch in einem Kern) eines Kern-Schale-Harzpartikels immobilisiert werden. Die Platzierung eines Metall-Komposit-Ionomers in einer Schale ermöglicht die Zugänglichkeit auf die Silberionen für Anwendungen, wie z. B. als antimikrobielles Mittel oder als Sensor. Materialien, die aus Komposit-Nanopartikeln hergestellt werden, sind unter anderem wässrige Tinten, trockene Tinten, Toner, Zusatzstoffzusammensetzungen, Komposite für dreidimensionale Drucker, Tiefdruckfarbe, Lacke usw.

[0088] In Ausführungsformen kann ein Kern jedes Styrol-Acrylat-Polymerharz umfassen, das sich zur Bildung von Nanopartikeln eignet, wie z. B. Bindemittelharze. Die Polymere können mithilfe eines der oben erwähnten oder nach dem Stand der Technik bekannten Styrol/Acrylat-Monomere und/oder -Comonomere synthetisiert werden und optional ein Metallion enthalten, in dem nach dem Stand der Technik bekannte herkömmliche Verfahren zur Bildung von Harzpolymeren verwendet werden, einschließlich Massenpolymerisation, Lösungspolymerisation und Emulsionspolymerisation; es ist keine Beschränkung des Verfahrens zur Synthese der Polymere beabsichtigt.

[0089] In Ausführungsformen ist ein Metallacrylat in einer Emulsion enthalten. Ein Beispiel eines Metallacrylates ist ein Silberacrylat, wie z. B. ein Silbermethacrylat.

[0090] In Ausführungsformen umfasst ein Kern-Styrol/Acrylat-Polymerharz optional des Weiteren eines der oben erwähnten Kettenübertragungsmittel und/oder Verzweigungsmittel, einschließlich in den oben erwähnten Anteilen. Ein Kern-Styrol/Acrylat-Polymer umfasst ein Styrol-Monomer, ein Acrylat-Monomer, optional ein Kettenübertragungsmittel und optional ein Verzweigungsmittel.

[0091] In Ausführungsformen werden Verfahren zur Herstellung eines Latex bereitgestellt, der Komposit-Nanopartikel umfasst. Ein Kern-Styrol/Acrylatharzpartikel kann in einer Emulsionspolymerisationsreaktion synthetisiert werden, gefolgt von der Polymerisation von Schalen-Monomeren auf der Oberfläche der Kernpartikel. In alternativen Ausführungsformen wird ein Schalenharz gebildet und dann zu der Kernpartikeleulsion hinzugefügt, um eine Schicht zu bilden, welche die Kernpartikel einkapselt.

[0092] In Ausführungsformen kann eine Tensidlösung hergestellt werden, z. B. mit einem anionischen Tensid und Wasser, die erhitzt und mit Stickstoff gespült wird. Sobald das thermische Gleichgewicht erreicht ist, kann eine Emulsion (optional ein Tensid enthaltend) der Kern-Monomere, enthaltend Styrol/Acrylat-Monomere (z. B. Styrol- und Butylacrylat), ein optionales Kettenübertragungsmonomer und ein optionales Verzweigungsmonomer, langsam wie z. B. tropfenweise zu der erhitzten wässrigen Tensidlösung hinzugefügt werden. Eine wässrige Lösung des Initiators, zum Beispiel Ammonium- oder Kaliumpersulfat, kann langsam zum Reaktor hinzugefügt werden, um die Kernharzpolymere zu bilden.

[0093] Im Anschluss an die Bildung des Kernlatex kann eine Emulsion aus Schalen-Monomeren hergestellt und zu der Emulsion der Kernpartikel hinzugefügt werden, wobei eine Schale, die Komposit-Styrol/Acrylat-Metallionen-Polymerharz umfasst, gebildet werden kann, die einen Teil der Oberfläche der Kernpartikel bedeckt oder diese einkapselt, das heißt, die ganze bzw. gesamte Oberfläche der Kernpartikel bedeckt. Bei der Bildung einer Schalenemulsion können Schalen-Monomere, z. B. Silber(meth)acrylat und Methylmethacrylat, optionales Kettenübertragungsmonomer, optionale Kettenverzweigungsmonomere zu einer wässrigen Lösung hinzugefügt werden, die optional ein Tensid enthält. Eine Schalenemulsion kann zu dem Reaktor hinzugefügt werden, enthaltend optional erhitzten Kernpartikellatex, welcher „Oberflächensamen“ auf den Kernharzpartikeln bildet. Zum Abschließen der Polymerisation des Schalenharzes kann eine wässrige Lösung des Initiators, zum Beispiel Ammonium- oder Kaliumpersulfat, langsam zum Reaktor hinzugefügt werden. Im Anschluss an das Hinzufügen aller Reaktionspartner kann die Emulsion gemischt und über einen längeren Zeitraum, wie z. B. für 6 bis 24 Stunden erhitzt gehalten werden. Im Anschluss an den Abschluss der Polymerisationsreaktion kann die Emulsion gekühlt werden, und die Harzpartikel können gefiltert oder gesiebt werden, zum Beispiel mit einem 25-mm-Sieb.

[0094] Die Schalen-Monomere umfassen ein Metall-Methacrylat und/oder Metall-Acrylat und ein Styrol/Acrylat-Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Alkylacrylat, β -Carboxyethylacrylat, Phenylacrylat, Methyl- α -chloracrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, p-Chlorstyrol, und Mischungen davon. In Ausführungsformen umfasst eine Schale ein Polymer, das ein Metallmethacrylat und/oder Metallacrylat umfasst, z. B. Silberacrylat oder Silbermethacrylat.

[0095] In Ausführungsformen kann die Größe der Komposit-Nanopartikel von 10 bis 200 mm, von 25 bis 150 mm oder von 50 bis 100 nm betragen. Die Komposit-Nanopartikel können eine geringere Größe aufweisen, gemessen beispielsweise durch dynamische Lichtstreuung, als die Komposit-Harzpartikel. Das kann daran liegen, dass die Polymerisation eines Schalenharzes *in situ* erfolgt, anstatt ein Schalenharz zu bilden und es dann zu den Kernpartikeln hinzuzufügen. Die Polymerisation eines Kompositiononomerharzes kann zur Verhakung von ionischen Polymerketten führen, gemessen durch das Molekulargewicht, wobei die Partikel einen größeren Durchmesser haben als die der Komposit-Nanopartikel. Darüber hinaus wirkt die Interaktion zwischen ionischem Metall eines Komposit-Harzes und Carboxylgruppen als ionische Quervernetzungen, die sich auf Eigenschaften eines Komposit-Ionomers und von Nanopartikeln auswirken können, welche solche Komposit-Ionomere umfassen, wie z. B. auf die Löslichkeit in chemischen Lösungsmitteln, die Glasübergangstemperatur Tg, das Molekulargewicht und die Wasserempfindlichkeit.

[0096] Selbstdispersiertes polymerisches Metall-Komposit.

[0097] Die hier offenbarten wässrigen Tintenzusammensetzungen enthalten ein selbstdispersiertes polymerisches Metall-Komposit. Das polymerische Metall-Komposit wird mit einem umweltfreundlichen Verfahren hergestellt, das heißt, durch grüne Chemie.

[0098] In Ausführungsformen umfasst das polymerische Metall-Komposit ein Silberacrylat oder -methacrylat. Der Silberacrylat- oder Silbermethacrylatkomplex kann gleichzeitig während der Selbstzusammensetzung oder der Dispergierung des Polymers in Wasser bei 90 °C synthetisiert werden. Das Polymer dient sowohl als ein Träger für die Ag-Ionen als auch als organische Matrix für die In situ-Synthese von Silber-Nanokompositen. Ein mildes Reduktionsmittel kann optional während der Selbstzusammensetzung des polymerischen Metall-Kompositos hinzugefügt werden, um Silbernitrat zu Silber-Nanopartikeln (AgNPs) zu reduzieren, was zu gut dispergierten Partikeln führt. Die Polymerhauptkette spielt eine wichtige Rolle bei der Inhibition der Agglomeration von AgNPs. Das ist der Latex oder die bindende funktionelle Komponente in der hier offenbarten wässrigen Tintenzusammensetzung, der bzw. die der Tinte die antibakteriellen/antimikrobiellen Eigenschaften verleiht. Vorzugsweise werden keine organischen Lösungsmittel in dem Verfahren verwendet, das Verfahren ist sauber und einfach, und es keine Reinigung oder Aufarbeitung erforderlich.

[0099] Die hier offenbarten antibakteriellen wässrigen Tintenzusammensetzungen umfassen selbstdispergierte Polymer-Silber-Nanopartikel-Komposite. In Ausführungsformen werden die Komposite hergestellt, indem Silber-Nanopartikel (AgNPs) durch Reduktion des Silber-(I)-Ions gleichzeitig während der Selbstzusammensetzung von Acrylat- oder Methacrylat-Harzpartikeln in Wasser synthetisiert werden. Die Verfahren, bei denen Wasser als das Massenlösungsmittel zum Einsatz kommt, sind umweltfreundlich, weil sie frei von organischen Lösungsmitteln sind. Die Verfahren sind effizient und erfordern minimale Zeit, um die Polymer-Metall-Nanokomposite herzustellen. Ohne durch Theorie gebunden zu sein, wird postuliert, dass Silberionen in der Polymerhauptkette eingeschlossen werden, während die Polymerisation des Acrylat-/Methacrylat-/sonstigen Monomers erfolgt, während gleichzeitig die Reduktion zu AgNPs erfolgt. Die Silber-Komposit-Komplexe werden während der Selbstzusammensetzung oder Dispergierung von Polymer in Wasser gleichzeitig synthetisiert. Damit dient das Polymer sowohl als ein Träger für die Silberionen als auch als organische Matrix für die In situ-Synthese von Silber-Nanokompositen. Das Reduktionsmittel wird während der Selbstzusammensetzung des Polymers hinzugefügt, um Silbernitrat zu Silber-Nanopartikeln (AgNPs) zu reduzieren, was zu gut dispergierten Partikeln führt. Die Polymerhauptkette spielt, wie bereits postuliert wurde, eine wichtige Rolle bei der Inhibition der Agglomeration von AgNPs. Das bei der Reduktion des Silberions verwendete Reduktionsmittel diffundiert auch ungehindert durch die gesamte Polymermatrix hindurch und fördert die Bildung von gut dispergierten AgNPs auf der Oberfläche und im Inneren des Polymers. Vorteilhafterweise minimiert der Prozess die Agglomeration von Nanopartikeln, die ein Nachteil herkömmlicher Verfahren mit vorgebildeten Nanopartikeln war. Das Polymer spielt eine wichtige Rolle dabei, die AgNPs dispergiert zu halten und auch die chemische und mechanische Gesamtstabilität des Kompositos aufrechtzuerhalten.

[0100] In Ausführungsformen entstehen durch Eigenassoziation, Selbstzusammensetzung, selbstdispergierbare Nanopartikel in einem wässrigen Medium mizellenartige Aggregate. Die Bildung von Silber-Nanopartikeln innerhalb der und um die Mizellen herum ist ein sekundäres Ereignis beim Hinzufügen von Silbernitrat und Reduktionsmittel.

[0101] In Ausführungsformen umfasst die Tintenzusammensetzung ein selbstdispergierbares Acrylat-Ag- oder Methacrylat-Ag-Nanokomposit, wobei das Ag in einer Konzentration von 0,5 ppm bis 5.000 ppm, in spezifischen Ausführungsformen in einer Konzentration von 50 bis 500 ppm vorhanden ist.

[0102] Antibakterielle wässrige Tintenzusammensetzungen.

[0103] In Ausführungsformen sind für antibakterielle Anwendungen ionische Polymer-Metall-Komposite in die Tintenzusammensetzungen integriert. Die Tintenzusammensetzungen ermöglichen ein anpassbares digitalisiertes antibakterielles Drucken. Beispiele für Anwendungen umfassen unter anderem das Drucken von Codes, Etiketten und Logos auf medizinischen Vorrichtungen wie zum Beispiel Kathetern, Thermometern und anderen medizinischen Vorrichtungen, das Drucken auf Speisekarten, Lebensmittelverpackungsmaterialien, kosmetischen Werkzeugen und Produkten, sowie jegliche Anwendung, bei der eine hygienische Oberfläche erwünscht ist.

[0104] Die hier offenbarte Tinte ist insbesondere nützlich für indirekte Druckanwendungen, bei denen die Tinte das Zwischenempfangselement benetzt und ein transientes Bild auf dem Zwischenempfangselement bildet, während es einer Stimulus-induzierten Eigenschaftsänderung unterzogen wird, welche die Freigabe von dem Zwischenempfangselement im Transferdruckschritt ermöglicht. In Ausführungsformen wird die Tinte einer teilweisen oder vollständigen Trocknung unterzogen, während sie sich auf dem Zwischenübertragungselement befindet.

[0105] Die hier offenbarten Tintenzusammensetzungen eignen sich besonders für indirekte Drucksysteme, sind kompatibel mit verschiedenen Subsystemen, einschließlich Ausstoßungs- und Übertragungssubsystemen, und ermöglichen qualitativ hochwertiges Drucken bei hoher Geschwindigkeit. In Ausführungsformen ermöglichen die hier offenbarten Tintenzusammensetzungen den Einsatz in sowohl Benetzungssystemen als auch Übertragungssubsystemen und erzielen dort gute Leistungen, während sie akzeptable Benetzungseigenschaften in Kombination mit akzeptablen Freisetzungssystemen und Übertragungseigenschaften zeigen.

[0106] Optionales Co-Lösungsmittel.

[0107] Die hier offenbarten Tintenzusammensetzungen können einzig aus Wasser bestehen oder können eine Mischung aus Wasser und einer wasserlöslichen oder wassermischbaren Komponente umfassen, das als ein Co-Lösungsmittel, Feuchthaltemittel oder dergleichen (im Folgenden Co-Lösungsmittel) bezeichnet wird, wie z. B. Alkohole und Alkoholderivate, darunter aliphatische Alkohole, aromatische Alkohole, Diale, Glycoether, Polyglycoether, langketige Alkohole, primäre aliphatische Alkohole, sekundäre aliphatische Alkohole, 1,2-Alkohole, 1,3-Alkohole, 1,5-Alkohole, Ethylenglycolalkylether, Propylenglycolalkylether, methoxyliertes Glycerol, ethoxyliertes Glycerol, höhere Homologe von Polyethylenglycolalkylethern und dergleichen, wobei spezifische Beispiele Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycole, Glycerin, Dipropylenglycole, Polyethylenglycole, Polypropylenglycole, Trimethylolpropan, 1,5-Pentandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, 3-Methoxybutanol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,4-Heptandiol und dergleichen umfassen; ebenfalls geeignet sind Amide, Ether, Harnstoff, substituierte Harnstoffe wie z. B. Thioharnstoff, Ethylenharnstoff, Alkylharnstoff, Alkylthioharnstoff, Dialkylharnstoff und Dialkylthioharnstoff, Carboxylsäuren und ihre Salze, wie z. B. 2-Methylpentansäure, 2-Ethyl-3-Propylacrylsäure, 2-Ethyl-hexansäure, 3-Ethoxypropansäure und dergleichen, Ester, Organosulfide, Organosulfoxide, Sulfone (wie z. B. Sulfolan), Carbitol, Butylcarbitol, Cellosolve, Ether, Tripropylenglycolmonomethylether, Etherderivate, Hydroxyether, Aminoalkohole, Ketone, N-methylpyrrolidinon, 2-Pyrrolidinon, Cyclohexylpyrrolidin, Amide, Sulfoxide, Lactone, Polyelektrolyte, Methylsulfonylethanol, Imidazol, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, Betain, Zucker, wie z. B. 1-deoxy-D-galactitol, Mannitol, Inositol und dergleichen, substituierte und nicht-substituierte Formamide, substituierte und nicht-substituierte Acetamide und andere wasserlöslichen oder wassermischbaren Materialien sowie Mischungen von diesen. In Ausführungsformen ist das Co-Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe, welche umfasst: Ethylenglycol, N-methylpyrrolidin, methoxyliertes Glycerol, ethoxyliertes Glycerol sowie Mischungen von diesen.

[0108] Wenn Mischungen aus Wasser und wasserlöslichen oder wassermischbaren organischen Lösungsmittelflüssigkeiten als der flüssige Träger ausgewählt sind, können die Bereiche des Verhältnisses von Wasser zum Co-Lösungsmittel jedem geeigneten oder gewünschten Verhältnis entsprechen, in Ausführungsformen von 100:0 bis 30:70 oder von 97:3 bis 40:60 oder von 97:3 bis 40:60 oder von 95:5 bis 60:40. Die Nicht-Wasser-Komponente des flüssigen Trägers dient als ein Feuchthaltemittel oder Co-Lösungsmittel, dessen Siedepunkt über dem von Wasser (100 °C) liegt. Das ausgewählte Co-Lösungsmittel ist eines, das sich ohne Phasentrennung mit Wasser mischt; somit wird ein Co-Lösungsmittel mit einer Polarität ausgewählt, die mit Wasser kompatibel ist. Die organische Komponente des Tintenträgers kann auch dazu dienen, die Tintoberflächenspannung zu modifizieren, die Tintenviskosität zu modifizieren, das Färbemittel aufzulösen oder zu dispergieren und/oder die Trocknungseigenschaften der Tinte zu beeinflussen. In Ausführungsformen wird die Tinte mehr von Papiersubstraten angezogen als von Plastikmedien, wie das bei lösungsmittelbasierten Tinten der Fall ist.

[0109] Die wasserlöslichen oder wassermischbaren organischen Stoffe, die in der Tintenformulierung verwendet werden, können in Bezug auf Oberflächenspannung, Trocknung, Nivellierung usw. hilfreich sein. Wasser bildet von 60 bis 70 % der Tintenzusammensetzung. Damit sind die hier offenbarten Tintenzusammensetzungen hauptsächlich wässrig.

[0110] In bestimmten Ausführungsformen ist das Co-Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe, welche umfasst: Sulfolan, Methylethylketon, Isopropanol, 2-Pyrrolidinon, Polyethylenglycol sowie Mischungen von diesen.

[0111] Der Gesamtanteil des flüssigen Trägers kann in jedem geeigneten oder gewünschten Anteil bereitgestellt werden. In Ausführungsformen ist der flüssige Träger in der Tintenzusammensetzung in einem Anteil von 75 bis 97 Massenprozent, von 80 bis 95 Massenprozent, von 85 bis 95 Massenprozent vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung.

[0112] Färbemittel.

[0113] Die hier offenbare Tintenzusammensetzung kann auch ein Färbemittel enthalten. In den hier offenbarten Ausführungsformen kann jedes geeignete oder gewünschte Färbemittel verwendet werden, einschließlich Pigmente, Farbstoffe, Farbstoffdispersionen, Pigmentdispersionen sowie Mischungen und Kombinationen von diesen.

[0114] Das Färbemittel kann in Form einer Färbemitteldispersion bereitgestellt werden. In Ausführungsformen hat die Färbemitteldispersion eine durchschnittliche Partikelgröße von 20 bis 500 Nanometer (nm) oder von 20 bis 400 nm oder von 30 bis 300 nm. In Ausführungsformen ist das Färbemittel ausgewählt aus der Gruppe, welche umfasst: Farbstoffe, Pigmente und Kombinationen von diesen, und optional ist das Färbemittel eine Dispersion, die ein Färbemittel, ein optionales Tensid und ein optionales Dispersionsmittel umfasst.

[0115] Wie bereits erwähnt, kann jedes geeignete oder gewünschte Färbemittel in den hier offenbarten Ausführungsformen ausgewählt sein. Das Färbemittel kann ein Farbstoff, ein Pigment oder eine Mischung von diesen sein. Zu Beispielen für geeignete Farbstoffe zählen anionische Farbstoffe, kationische Farbstoffe, nichtionische Farbstoffe, zwitterionische Farbstoffe und dergleichen. Zu spezifischen Beispielen für geeignete Farbstoffe zählen Lebensmittelfarbstoffe wie z. B. Food Black Nr. 1, Food Black Nr. 2, Food Red Nr. 40, Food Blue Nr. 1, Food Yellow Nr. 7 und dergleichen, FD- und C-Farbstoffe, Acid Black-Farbstoffe (Nr. 1, 7, 9, 24, 26, 48, 52, 58, 60, 61, 63, 92, 107, 109, 118, 119, 131, 140, 155, 156, 172, 194 und dergleichen), Acid Red-Farbstoffe (Nr. 1, 8, 32, 35, 37, 52, 57, 92, 115, 119, 154, 249, 254, 256 und dergleichen), Acid Blue-Farbstoffe (Nr. 1, 7, 9, 25, 40, 45, 62, 78, 80, 92, 102, 104, 113, 117, 127, 158, 175, 183, 193, 209 und dergleichen), Acid Yellow-Farbstoffe (Nr. 3, 7, 17, 19, 23, 25, 29, 38, 42, 49, 59, 61, 72, 73, 114, 128, 151 und dergleichen), Direct Black-Farbstoffe (Nr. 4, 14, 17, 22, 27, 38, 51, 112, 117, 154, 168 und dergleichen), Direct Blue-Farbstoffe (Nr. 1, 6, 8, 14, 15, 25, 71, 76, 78, 80, 8fi, 90, 106, 108, 123, 163, 165, 199, 226 und dergleichen), Direct Red-Farbstoffe (Nr. 1, 2, 16, 23, 24, 28, 39, 62, 72, 236 und dergleichen), Direct Yellow-Farbstoffe (Nr. 4, 11, 12, 27, 28, 33, 34, 39, 50, 58, 86, 100, 106, 107, 118, 127, 132, 142, 157 und dergleichen), Reaktivfarbstoffe, wie z. B. Reactive Red-Farbstoffe (Nr. 4, 31, 56, 180 und dergleichen), Reactive Black-Farbstoffe (Nr. 31 und dergleichen), Reactive Yellow-Farbstoffe (Nr. 37 und dergleichen); Anthrachinonfarbstoffe, Monoazofarbstoffe, Disazofarbstoffe, Phthalocyaninderivate, einschließlich verschiedener Phthalocyaninsulfonatsalze, Aza(18)annulene, Formazan-Kupferkomplexe, Triphenodioxazine und dergleichen, sowie Mischungen von diesen.

[0116] Zu Beispielen für geeignete Pigmente zählen Schwarz-Pigmente, WeißPigmente, Cyan-Pigmente, Magenta-Pigmente, Gelb-Pigmente und dergleichen. Des Weiteren können die Pigmente organische oder anorganische Partikel sein. Zu den geeigneten anorganischen Pigmenten zählt Kohlenstoffschwarz. Allerdings können auch andere anorganische Pigmente geeignet sein, wie z. B. Titanoxid, Cobaltblau ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), Chromgelb (PbCrO_4) und Eisenoxid. Zu den geeigneten organischen Pigmenten zählen, zum Beispiel, Azopigmente einschließlich Diazopigmente und Monoazopigmente, polyzyklische Pigmente (z. B. Phthalocyaninpigmente wie etwa Phthalocyanin-Blaue und Phthalocyanin-Grüne), Perylenpigmente, Perinonpigmente, Anthrachinonpigmente, Chinacridonpigmente, Dioxazinpigmente, Thioindigopigmente, Isoindolinonpigmente, Pyranthronepigmente und Chinophthalonpigmente), unlösliche Farbstoffchelate (z. B. basische Farbstofftypchelate und saure Farbstofftypchelate), Nitropigmente, Nitrosopigmente, Anthranthronepigmente wie etwa PR 168 und dergleichen. Zu repräsentativen Beispielen für Phthalocyanin-Blaue und -Grüne zählen Kupferphthalocyanin-Blau, Kupferphthalocyanin-Grün und Derivate davon (Pigment Blue 15, Pigment Green 7 und Pigment Green 36). Zu repräsentativen Beispielen für Chinacridone zählen Pigment Orange 48, Pigment Orange 49, Pigment Red 122, Pigment Red 192, Pigment Red 202, Pigment Red 206, Pigment Red 207, Pigment Red 209, Pigment Violet 19 und Pigment Violet 42. Zu repräsentativen Beispielen für Anthrachinone zählen Pigment Red 43, Pigment Red 194, Pigment Red 177, Pigment Red 216 und Pigment Red 226. Zu repräsentativen Beispielen für Perylene zählen Pigment Red 123, Pigment Red 149, Pigment Red 179, Pigment Red 190, Pigment Red 189 und Pigment Red 224. Zu repräsentativen Beispielen für Thioindigoide zählen Pigment Red 86, Pigment Red 87, Pigment Red 88, Pigment Red 181, Pigment Red 198, Pigment Red 36 und Pigment Violet 38. Zu repräsentativen Beispielen für heterozyklische Gelbe zählen Pigment Yellow 1, Pigment Yellow 3, Pigment Yellow 12, Pigment Yellow 13, Pigment Yellow 14, Pigment Yellow 17, Pigment Yellow 65, Pigment Yellow 73, Pigment Yellow 74, Pigment Yellow 90, Pigment Yellow 110, Pigment Yellow 117, Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 138, Pigment Yellow 150, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 155 und Pigment Yellow 213. Solche Pigmente sind handelsüblich entweder als Pulver oder Presskuchen von einer Reihe von Quellen erhältlich, darunter BASF Corporation, Engelhard Corporation und Sun Chemical Corporation. Zu Beispielen für Schwarzpigmente, die verwendet werden können, zählen Kohlenstoffpigmente. Das Kohlenstoffpigment kann so gut wie jedes handelsüblich erhältliche Kohlenstoffpigment sein, das akzeptable optische Dichte und Druckeigenschaften liefert. Zu den Kohlenstoffpigmenten, die sich zur Verwendung im vorliegenden System und Verfahren eignen, zählen unter

anderem Kohlenstoffschwarz, Graphit, Glaskohlenstoff, Holzkohle und Kombinationen von diesen. Solche Kohlenstoffpigmente können durch eine Vielfalt bekannter Verfahren hergestellt werden, etwa mit einem Kanalverfahren, einem Kontaktverfahren, einem Ofenverfahren, einem Acetylenverfahren oder einem thermischen Verfahren, und sind handelsüblich erhältlich von solchen Anbietern wie Cabot Corporation, Columbian Chemicals Company, Evonik und E.I. DuPont de Nemours and Company. Zu geeigneten Kohlenstoffschwarz-pigmenten zählen unter anderem Cabot-Pigmente wie MONARCH 1400, MONARCH 1300, MONARCH 1100, MONARCH 1000, MONARCH 900, MONARCH 880, MONARCH 800, MONARCH 700, CAB-O-JET 200, CAB-O-JET 300, REGAL, BLACK PEARLS, ELFTEX, MOGUL und VULCAN-Pigmente; Columbian-Pigmente wie RAVEN 5000 und RAVEN 3500; Evonik-Pigmente wie Color Black FW 200, FW 2, FW 2V, FW 1, FW18, FW S160, FW S170, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4, PRINTEX U, PRINTEX 140U, PRINTEX V und PRINTEX 140V. Die obige Liste von Pigmenten enthält unmodifizierte Pigmentpartikel, an kleinen Molekülen haftende Pigmentpartikel und Polymerdispergierte Pigmentpartikel. Es können auch andere Pigmente sowie Mischungen von diesen ausgewählt werden. Die Pigmentpartikelgröße soll vorzugsweise möglichst gering sein, um eine stabile kolloidale Suspension der Partikel in dem flüssigen Träger zu ermöglichen und um das Verstopfen der Tintenkanäle zu vermeiden, wenn die Tinte in einem thermischen Tintenstrahldrucker oder einem piezoelektrischen Tintenstrahldrucker verwendet wird.

[0117] Das Färbemittel kann in der Tintenzusammensetzung in jedem gewünschten oder wirksamen Anteil vorhanden sein; in Ausführungsformen kann das Färbemittel in einem Anteil von 0,05 bis 15 Masseprozent oder von 0,1 bis 10 Masseprozent oder von 1 bis 5 Masseprozent vorhanden sein, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung.

[0118] Tenside.

[0119] Die offebarten Tinten können auch ein Tensid enthalten. Zu Beispielen für geeignete Tenside zählen ionische Tenside, anionische Tenside, kationische Tenside, nichtionische Tenside, zwitterionische Tenside und dergleichen sowie Mischungen von diesen. Zu Beispielen für geeignete Tenside zählen Alkylpolyethylenoxide, Alkylphenylpolyethylenoxide, Polyethylenoxid-Blockcopolymer, acetylenische Polyethylenoxide, Polyethylenoxid(di)ester, Polyethylenoxidamidine, protonierte Polyethylenoxidamidine, protonierte Polyethylenoxidamide, Dimethiconcopolyole, substituierte Aminoxide und dergleichen, wobei zu spezifischen Beispielen primäre, sekundäre und tertiäre Aminsalzverbindungen wie z. B. Chlorwasserstoffsäuresalze, Essigsäuresalze von Laurylamin, Kokosnussamin, Stearylamin, Harzamin; quaternäre Ammoniumsalztypverbindungen wie z. B. Lauryltrimethylammoniumchlorid, Cetyltrimethylammoniumchlorid, Benzyltributylammoniumchlorid, Benzalkoniumchloride usw.; Pyridiniumsalztypverbindungen wie z. B. Cetylpyridiniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid usw.; nichtionische Tenside wie z. B. Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylester, Acetylenalkohole, Acetylenglycole; und andere Tenside wie z. B. 2-Heptadecenyl-hydroxyethylimidazolin, Dihydroxyethylstearylamin, Stearyldimethylbetaein und Lauryldihydroxyethylbetaein; Fluortenside; und dergleichen sowie Mischungen von diesen. Weitere Beispiele für nichtionische Tenside umfassen Polyacrylsäure, Methalose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Propylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Polyoxyethylencetylether, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenoctylether, Polyoxyethylenoctylphenylether, Polyoxyethylenoleylether, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat, Polyoxyethylenstearylather, Polyoxyethylenonnonylphenylether, Dialkyl-phenoxy poly(ethylenoxy)ethanol, erhältlich von Rhone-Poulence Inc., wie IGEPAL CA-210™ IGEPAL CA-520™, IGEPAL CA-720™, IGEPAL CO- 890™, IGEPAL CO-720™, IGEPAL CO-290™, IGEPAL CA-21 OTM, ANTAROX 890™ und ANTAROX 897™. Andere Beispiele für geeignete nichtionische Tenside umfassen ein Blockcopolymer von Polyethylenoxid und Polypropylenoxid, einschließlich derer, die handelsüblich als SYNPERONIC™ PE/F erhältlich sind, z. B. SYNPERONIC™ PE/F 108. Andere Beispiele für geeignete anionische Tenside umfassen Sulfate und Sulfonate, Natriumdodecylsulfat (Sodium Dodecylsulfate, SDS), Natriumdodecylbenzensulfonat, Natriumdodecylnaphthalensulfat, Dialkylbenzenalkylsulfate und -sulfonate, Säuren wie z. B. Abietinsäure, erhältlich von Sigma-Aldrich, NEOGEN R™, NEOGEN SC™, erhältlich von Daiichi Kogyo Seiyaku, Kombinationen von diesen und dergleichen. Andere Beispiele für geeignete anionische Tenside umfassen DOWFAX™ 2A1, ein Alkyldiphenyloxiddisulfonat von der Dow Chemical Company, und/oder TAYCA POWER BN2060 von der Tayca Corporation (Japan), welche verzweigte Natriumdodecylbenzensulfonate sind. Andere Beispiele für geeignete kationische Tenside, die zumeist positiv geladen sind, umfassen Alkylbenzyldimethylammoniumchlorid, Dialkylbenzenalkylammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid, Alkylbenzylmethylammoniumchlorid, Alkylbenzyldimethylammoniumbromid, Benzalkoniumchlorid, Cetylpyridiniumbromid, C12-, C15-, C17-Trimethylammoniumbromide, Halogenidsalze von quaternisierten Polyoxyethylalkylaminen, Dodecylbenzyltriethylammoniumchlorid, MIRAPOL™ und ALKAQUAT® (erhältlich von Alkaril Chemical Company), SANIZOL™ (Benzalkoniumchlorid, erhältlich von Kao Chemicals) und dergleichen sowie Mischungen davon. Mischungen von beliebigen zwei oder mehr Tensiden können verwendet werden.

[0120] Das optionale Tensid kann in jedem gewünschten oder wirksamen Anteil vorhanden sein; in Ausführungsformen kann das Tensid in einem Anteil von 0,01 bis 5 Masseprozent vorhanden sein, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung. Es sollte erwähnt werden, dass die Tenside in einigen Fällen als Dispersionsmittel bezeichnet werden.

[0121] Quervernetzer.

[0122] Die Tintenzusammensetzung kann des Weiteren Quervernetzer umfassen. In Ausführungsformen ist der Quervernetzer ein Organoamin, eine dihydroxyaromatische Verbindung, Isocyanat, ein Peroxid, ein Metalloxid oder dergleichen sowie Mischungen von diesen. Die Quervernetzung kann die physischen Eigenschaften der aus der Tintenzusammensetzung erzeugten Bilder weiter verbessern. Der Quervernetzer kann in jedem gewünschten oder wirksamen Anteil vorhanden sein; in Ausführungsformen von 0,1 bis 20 Masseprozent oder von 5 bis 15 Masseprozent vorhanden sein, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tintenzusammensetzung.

[0123] Zusatzstoffe.

[0124] Die Tintenzusammensetzung kann des Weiteren Zusatzstoffe umfassen. Optionale Zusatzstoffe, die in die Tintenzusammensetzungen einbezogen werden können, umfassen Biozide, Fungizide, pH-kontrollierende Mittel wie z. B. Säuren oder Basen, Phosphatsalze, Carboxylatsalze, Sulfitsalze, Aminsalze, Pufferlösungen und dergleichen, Sequestermittel wie z. B. EDTA (Ethylendiamintetraessigsäure), Viskositätsmodifizierer, Egalisierungsmittel und dergleichen sowie Mischungen von diesen.

[0125] In Ausführungsformen ist die Tintenzusammensetzung eine Zusammensetzung mit niedriger Viskosität. Der Begriff „niedrige Viskosität“ wird im Gegensatz zu konventionellen Tinten mit hoher Viskosität wie z. B. Siebdrucktinten verwendet, die tendenziell eine Viskosität von mindestens 1.000 mPa·s (1.000 Centipoise, cps) aufweisen. In spezifischen Ausführungsformen hat die hier offenbarte Tinte bei einer Temperatur von 30 °C eine Viskosität von nicht mehr als 10 mPa·s (10 cps), nicht mehr als 50 mPa·s (50 cps) oder nicht mehr als 20 mPa·s (20 cps) oder von 2 bis 30 mPa·s (2 bis 30 cps), obwohl die Viskosität auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Bei Verwendung in Tintenstrahl-Druckanwendungen haben die Tintenzusammensetzungen im Allgemeinen eine Viskosität, die für die Verwendung in den Tintenstrahl-Druckverfahren geeignet sind. Zum Beispiel beträgt die Tintenviskosität für thermische Tintenstrahl-Druckanwendungen bei Raumtemperatur (d. h. 25 °C) mindestens 1 mPa·s (1 Centipoise), nicht mehr als 10 mPa·s (10 Centipoise), nicht mehr als 7 mPa·s (7 Centipoise), oder nicht mehr als 7 mPa·s (7 Centipoise), obwohl die Viskosität auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Für das piezoelektrische Tintenstrahl-Drucken beträgt die Tintenviskosität bei Ausstoßtemperatur mindestens 2 mPa·s (2 Centipoise), mindestens 3 mPa·s (3 Centipoise), nicht mehr als 20 mPa·s (20 Centipoise), nicht mehr als 15 mPa·s (15 Centipoise), oder nicht mehr als 10 mPa·s (10 Centipoise), obwohl die Viskosität auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann. Die Ausstoßtemperatur kann so niedrig wie 20 bis 25 °C sein und kann so hoch wie 70 °C, so hoch wie 50 °C oder so hoch wie 40 °C sein, obwohl die Ausstoßtemperatur auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0126] In bestimmten Ausführungsformen haben die hier offenbarten Tintenzusammensetzungen bei einer Temperatur von 30 °C eine Viskosität von 2 bis 20 mPa·s (2 bis 20 Centipoise).

[0127] Die hier offenbarten Tintenzusammensetzungen haben ausgewählte Oberflächenspannungsmerkmale, welche die Benetzung ermöglichen, und Freisetzungseigenschaften, die für indirekte Druckanwendungen geeignet sind. In Ausführungsformen ist die Tintenzusammensetzung so ausgewählt, dass sie eine Oberflächenspannung, Viskosität und Partikelgröße bietet, die für die Verwendung in einem piezoelektrischen Tintenstrahl-Druckkopf geeignet sind.

[0128] In Ausführungsformen hat die hier offenbarte Tintenzusammensetzung eine Oberflächenspannung von 15 bis 50 mN/m (15 bis 50 Dyn pro Zentimeter) oder von 18 bis 38 mN/m (18 bis 38 Dyn pro Zentimeter) oder von 20 bis 35 mN/m (20 bis 35 Dyn pro Zentimeter), obwohl die Oberflächenspannung auch außerhalb dieser Bereiche liegen kann.

[0129] Die Tintenzusammensetzungen können durch jedes geeignete Verfahren hergestellt werden, z. B. durch einfaches Mischen der Inhaltsstoffe. Ein Verfahren umfasst das Vermischen aller Tinteninhaltsstoffe miteinander und das Filtern der Mischung, um eine Tinte zu gewinnen. Tinten können hergestellt werden durch Mischen der Inhaltsstoffe, Erhitzen falls erwünscht und Filtern, gefolgt von der Hinzugabe jeglicher gewünschten zusätzlichen Zusatzstoffe bei Raumtemperatur mit mäßigem Schütteln, bis eine homogene

Mischung erzielt wird, in Ausführungsformen von 5 bis 10 Minuten. Alternativ können die optionalen Tintenzusatzstoffe mit den anderen Tinteninhaltsstoffen während des Tintenherstellungsverfahrens gemischt werden, das entsprechend einem gewünschten Verfahren erfolgt, z. B. durch Mischen aller Inhaltsstoffe, Erhitzen falls erwünscht und Filtern.

[0130] In einer spezifischen Ausführungsform werden die Tinten wie folgt hergestellt: 1) Herstellen eines ionischen Polymer-Metall-Nanopartikel-Komposit; 2) Herstellen einer Dispersion eines Färbemittels, das optional mit einem Tensid stabilisiert ist; 3) Mischen des Komposit mit der Färbemitteldispersion; 4) optionales Filtern der Mischung; 5) Hinzugeben anderer Komponenten wie z. B. Wasser, optionalen Co-Lösungsmitteln und optionalen Zusatzstoffen; und 6) optionales Filtern der Zusammensetzung.

[0131] Außerdem offenbart wird hier ein Verfahren, welches das Aufbringen einer Tintenzusammensetzung gemäß der vorliegenden Offenbarung auf ein Substrat in einem bildlichen Muster umfasst. Außerdem offenbart wird hier ein Verfahren, welches das Aufbringen einer Tintenzusammensetzung gemäß der vorliegenden Offenbarung auf ein Substrat als ein Überzug umfasst, wobei der Überzug durchsichtig, farbig oder eine Kombination aus beidem sein kann. In Ausführungsformen umfasst die Tintenzusammensetzung einen durchsichtigen Überzug.

[0132] Die Tintenzusammensetzungen können in einem Verfahren verwendet werden, welches das Einbringen der Tintenzusammensetzung in eine Tintenstrahl-Druckvorrichtung und das Bewirken des Ausstoßens von Tröpfchen der Tinte in einem bildlichen Muster auf ein Substrat umfasst. In einer spezifischen Ausführungsform verwendet die Druckvorrichtung ein thermisches Tintenstrahlverfahren, wobei die Tinte in den Düsen selektiv in einem bildlichen Muster erhitzt wird, wodurch bewirkt wird, dass Tröpfchen der Tinte in einem bildlichen Muster ausgestoßen werden. In einer anderen Ausführungsform verwendet die Druckvorrichtung ein akustisches Tintenstrahlverfahren, wobei durch akustische Strahlen bewirkt wird, dass Tröpfchen der Tinte in einem bildlichen Muster ausgestoßen werden. In einer wiederum anderen Ausführungsform verwendet die Druckvorrichtung ein piezoelektrisches Tintenstrahlverfahren, wobei durch Schwingungen von piezoelektrischen Vibrationselementen bewirkt wird, dass Tröpfchen der Tinte in einem bildlichen Muster ausgestoßen werden. Jedes geeignete Substrat kann verwendet werden.

[0133] In einer spezifischen Ausführungsform umfasst ein hier offenbartes Verfahren das Einbringen einer gemäß der vorliegenden Offenbarung hergestellten Tinte in eine Tintenstrahl-Druckvorrichtung, das Ausstoßen von Tröpfchen der Tinte in einem bildlichen Muster auf ein Zwischenübertragungselement, das Erhitzen des Bildes zur teilweisen oder vollständigen Entfernung von Lösungsmitteln und das Übertragen der Tinte in dem bildlichen Muster von dem Zwischenübertragungselement auf ein endgültiges Aufzeichnungssubstrat. In einer spezifischen Ausführungsform wird das Zwischenübertragungselement auf eine Temperatur erhitzt, die über der des endgültigen Aufzeichnungsbogens und unter der der Tinte in der Druckvorrichtung liegt. Ein Offset- oder indirektes Druckverfahren ist ebenfalls, zum Beispiel, in der US 5,389,958 A offenbart. In einer spezifischen Ausführungsform verwendet die Druckvorrichtung ein piezoelektrisches Druckverfahren, wobei durch Schwingungen von piezoelektrischen Vibrationselementen bewirkt wird, dass Tröpfchen der Tinte in einem bildlichen Muster ausgestoßen werden.

[0134] Jedes geeignete Substrat oder jeder geeignete Aufzeichnungsbogen kann als endgültiger Aufzeichnungsbogen verwendet werden, einschließlich Normalpapiere wie z. B. XEROX® 4024-Papiere, XEROX® Image Series-Papiere, Courtland 4024 DP-Papier, liniertes Notizblockpapier, Hartpostpapier, mit Siliziumdioxid beschichtete Papiere wie z. B. mit Siliziumdioxid beschichtetes Papier von der Sharp Company, JuJo-Papier, HAMMERMILL LASERPRINTO-Papier und dergleichen, transparente Materialien, Fasern, Textilprodukte, Kunststoffe, Polymerfolien, anorganische Substrate wie Metalle und Holz und dergleichen. In Ausführungsformen umfasst das Substrat ein dreidimensionales Substrat. In Ausführungsformen umfasst das Substrat medizinische Vorrichtungen wie zum Beispiel Katheter, Thermometer Herzstents, programmierbare Herzschrittmacher, andere medizinischen Vorrichtungen, Speisekarten, Lebensmittelverpackungsmaterialien, kosmetische Werkzeuge und Produkte sowie jedes andere gewünschte dreidimensionale Substrat. In weiteren Ausführungsformen umfasst das Substrat anpassbare digital gedruckte ID-Codes, Kleinauflagen-Drucksachen, dreidimensionale medizinische sowie jedes andere gewünschte dreidimensionale Substrat.

[0135] In Ausführungsformen verleiht die Tintenzusammensetzung, nachdem sie gedruckt ist, dem Substrat antibakterielle und antifungale Eigenschaften.

[0136] Die folgenden Beispiele werden eingereicht, um verschiedene Arten der vorliegenden Offenbarung zu veranschaulichen. Diese Beispiele sind nur zur Veranschaulichung vorgesehen und sind nicht dazu vorgese-

hen, den Umfang der vorliegenden Offenbarung einzuschränken. Außerdem beziehen sich alle Teile- und Prozentangaben auf die Masse, sofern nicht anders angegeben.

Tabelle 2

Komponente		Beispiel 1 (Gramm)	Beispiel 2 (Gramm)
Ausgangslösung	SLS	2,52	1,89
	dH ₂ O	81,2	85,5
Kern-Monomer	Styrol	41,0	71,75
	n-Butylacrylat	51,25	20,50
	DDT	2,38	2,38
	dH ₂ O	43,53	44,19
	SLS	5,87	4,40
Schalen-Monomer	Ag-Methacrylat	1,00	1,00
	Methylmethacrylat	9,23	9,23
	DDT	0,42	0,42
	dH ₂ O	10,0	10,0
	SLS	1,0	1,0

SLS = Natriumlaurylsulfat

dH₂O = entionisiertes Wasser

DDT = 1-Dodecanthiol

Beispiele 1 und 2

[0137] Herstellung von Styrol/N-Butylacrylat-Kern-Silber/Methylmethacrylat-Schalenlatex unter Verwendung von SLS. Für die Ausgangslösung wurde Natriumlaurylsulfat (SLS) in entionisiertem Wasser (dH₂O) in einem dreihalsigen Rundkolben, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, einem Überkopfrührer und einem Stickstoffaustritt, aufgelöst und auf 70 °C erhitzt (200 U/Min.). Die Kern-Monomermischung wurde hergestellt, indem Styrol, N-Butylacrylat und 1-Dodecanthiol (DDT) in ein Becherglas gegeben wurden. SLS wurde in dH₂O aufgelöst und zu der Kern-Monomermischung hinzugegeben. Das Monomer wurde bei schnellem mechanischem Rühren für 5 Minuten emulgiert, gefolgt von einer Ruhephase von 5 Minuten, das Ganze zweimal wiederholt, also insgesamt dreimal durchgeführt. 7,71 Gramm der Kern-Monomermischung für Beispiel 1 und 4,61 Gramm der Kern-Monomermischung für Beispiel 2 wurden dem Reaktor als ein Samen hinzugegeben. Der Initiator wurde hergestellt, indem 1,38 Gramm Kaliumpersulfat (auch bekannt als Kaliumperoxydisulfat, KPS), und 0,74 Gramm Natriumbicarbonat in 13,0 Gramm dH₂O aufgelöst und tropfenweise zum Reaktor hinzugefügt wurden. Die verbleibende Kern-Monomeremulsion wurde dem Reaktor mit einer Pumpe in einer Rate von 0,7 Gramm/Minute zugeführt. Die Schalen-Monomermischung wurde hergestellt, indem Silbermethacrylat (Ag-Methacrylat) in Methylmethacrylat aufgelöst und DDT hinzugegeben wurde. SLS wurde in H₂O aufgelöst und zu der Schalen-Monomermischung hinzugegeben. Das Schalen-Monomer wurde bei schnellem mechanischem Rühren für 5 Minuten emulgiert, gefolgt von einer Ruhephase von 5 Minuten, das Ganze zweimal wiederholt, also insgesamt dreimal durchgeführt. 2,17 Gramm der Schalen-Monomermischung für Beispiel 1 und 1,00 Gramm der Schalen-Monomermischung für Beispiel 2 wurden dem Reaktor als ein Samen hinzugegeben. Der Initiator wurde hergestellt, indem 0,35 Gramm KPS und 0,184 Gramm Natriumbicarbonat in 3,3 Gramm dH₂O aufgelöst und tropfenweise zum Reaktor hinzugefügt wurden. Die verbleibende Schalen-Monomeremulsion wurde dem Reaktor tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktion konnte über Nacht bei 70 °C weiter ablaufen (200 U/Min.), bevor der Latex auf Zimmertemperatur abgekühlt und durch ein 25-Mikrometer-Sieb (µm) gesiebt wurde. Das endgültige Erscheinungsbild der Latices aus Beispiel 1 und Beispiel 2 war jeweils eine dunkelgraue undurchsichtige Emulsion.

Tabelle 3

Messung	Beispiel 1	Beispiel 2
Feststoffgehalt (%)	29,49	22,01
D50-Partikelgröße (Nanometer)	42,1	43,9
Zeta-Potential (mV)	-82,4	-63,6
Zeta-Abweichung (mV)	10,5	12,8
Silbergehalt laut ICP (ppm)	204,2	310,2
Tg (Eintritt)	93,47 °C	43,26 °C
Molekulargewicht	20.378	14.989

[0138] Die wässrigen Tinten der Beispiele 3 und 4 wurden unter Verwendung der Silbermethacrylatlatexe aus Beispiel 1 bzw. 2 hergestellt. Tabelle 4 zeigt die Tintenkomponenten für die wässrige Tinte von Beispiel 3. Tabelle 5 zeigt die Tintenkomponenten für die wässrige Tinte von Beispiel 4.

Tabelle 4

Komponente	Masseprozent Feststoffe	Prozent Feststoffe	Masseprozent	Hinzugefügte Feststoffe (Gramm)	Gesamt hinzugefügt (Gramm)
Latex Beispiel 1	31,47	29,49	23,04	15,11	51,24
Diethylenglycol	18,08	100	3,90	8,68	8,68
1,5-Pentandiol	24,11	100	5,21	11,58	11,58
Glycerol	16,89	100	3,65	8,11	8,11
2-Ethyl-1-hexanol	5,06	100	1,09	2,43	2,43
PEO	1,02	100	0,22	0,49	0,49
Triethanolamin	1,69	100	0,36	0,81	0,81
A-008	0,50	10	0,11	0,24	0,24
S-761p (34 Active)	0,15	100	0,03	0,07	0,07
104H	1,04	100	0,22	0,5	0,5
Wasser	0	0	62,15	0	138,2
Gesamt	100		100	48,02	222,35
Theoretisch Prozent Feststoffe	21,60				

Tabelle 5

Komponente	Masseprozent Feststoffe	Prozent Feststoffe	Masseprozent	Hinzugefügte Feststoffe (Gramm)	Gesamt hinzugefügt (Gramm)
Latex Beispiel 2	31,47	22,01	30,88	15,11	68,65
Diethylenglycol	18,08	100	3,90	8,68	8,68
1,5-Pentandiol	24,11	100	5,21	11,58	11,58
Glycerol	16,89	100	3,65	8,11	8,11
2-Ethyl-1-hexanol	5,06	100	1,09	2,43	2,43
PEO	1,02	100	0,22	0,49	0,49

Komponente	Masseprozent Feststoffe	Prozent Feststoffe	Masseprozent	Hinzugefügte Feststoffe (Gramm)	Gesamt hinzugefügt (Gramm)
Triethanolamin	1,69	100	0,36	0,81	0,81
A-008	0,50	10	0,11	0,24	0,24
S-761p (34 Active)	0,15	100	0,03	0,07	0,07
104H	1,04	100	0,22	0,5	0,5
Wasser	0	0	54,32	0	120,79
Gesamt	100		100	48,02	222,35
Theoretisch Prozent Feststoffe	21,60				

PEO = Polyethylenoxid, MW 20KDa.

A-008 = Silsurf®A008, ein ethoxyliertes Polydimethylsiloxan (Silikonpolyether) mit sehr niedrigem Molekulargewicht.

S-761p = Chemguard S-761P, ein kurzkettiges auf Perfluor basierendes anionisches Fluortensid des Phosphatestertyps.

104H = Surfynol® 104 Surfactant von Air Products (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol; ein nichtionisches Tensid, das in wässrigen Systemen multifunktionale Nutzen aufweist, darunter Benetzungs- und Schaumkontrolle. 75 % aktive Flüssigkeit in Ethylenglycol).

Beispiel 3

[0139] Die wässrige Tinte aus Beispiel 3, enthaltend den Latex aus Beispiel 1 mit den in Tabelle 4 gezeigten Komponenten wurde wie folgt hergestellt. Latex, Wasser und Triethanolamin wurden in eine bernsteinfarbene 250-Milliliter-Glasflasche gegeben, gefolgt von Röhren für 2 Minuten bei 300 U/Min. Diethylenglycol, 1,5-Pentandiol und Glycerol wurden hinzugegeben, und die Mischung wurde für 1 Minute mit 500 U/Min. gerührt. Danach wurden 2-Ethyl-1-hexanol und Polyethylenoxid (PEO, MW = 20 kDa) hinzugegeben, und die Mischung wurde für eine weitere Minute mit 500 U/Min. gerührt. Die Tenside A-008, 104H und S761 p (34 % aktive Feststoffe) wurden zur Tinte hinzugegeben, und die Mischung wurde für 45 Minuten mit 500 U/Min. gerührt. Die Tinte wurde dann für 5 Minuten bei 3000 U/Min. homogenisiert und vor dem Testen durch einen 0,45-µm-Filter gefiltert.

Beispiel 4

[0140] Die wässrige Tinte aus Beispiel 4, enthaltend den Latex aus Beispiel 2 mit den in Tabelle 5 gezeigten Komponenten wurde wie für die wässrige Tinte von Beispiel 3 beschrieben hergestellt.

[0141] Zum Testen ihrer antibakteriellen Eigenschaften wurden die wässrigen Tinten der Beispiele 3 und 4 verwendet, um verschiedene Substrate mit einer Tauchbeschichtung zu versehen (VWR410-Qualitätsfilterpapier und Whatman 6-Qualitätsfilterpapier), durften trocknen und wurden auf einer beimpften Petrischale platziert, die Mehrzweckpulvermedium für die Kultivierung weniger anspruchsvoller Mikroorganismen enthielten (Nähragar; N0394 FLUKA). Die Schale wurde über Nacht bei 37 °C inkubiert.

[0142] Fig. 1 zeigt die Silbermethacrylatlatex enthaltende wässrige Tinte aus Beispiel 3 (oben) und die Silbermethacrylatlatex enthaltende wässrige Tinte aus Beispiel 4 (unten) auf VWR410-Filterpapier (links) und Whatman 6-Filterpapier (rechts). Wie aus Fig. 1 ersichtlich wird, wurden nach 24 Stunden Wachstum große Zonen der Inhibition für beide Tinten auf beiden Substraten beobachtet. Überraschend wurde festgestellt, dass die ionische Bindung das Silber nicht an seiner antibakteriellen Wirkung hinderte.

[0143] Somit wurde, in Ausführungsformen, wässriges Tintenstrahl-Material als ein durchsichtiger Tintenstrahl-Überzug oder optional als ein farbiges Tintenstrahl-Bild formuliert, das antibakteriellen und antifungalen Schutz auf verschiedenen Substraten bietet. Die organischen/anorganischen hybriden Partikel, die zur For-

mulierung der Tinte verwendet wurden, bieten Merkmale im Zusammenhang mit der Beschichtungsleistung (Robustheit) und thermischen Stabilität aufgrund der „anorganischen“ Merkmale, die durch das ionische Silber bewirkt wurden. Das Latex-Komposit enthält das Nicht-Halogen-Silbersalz oder den Nicht-Halogen-Silberkomplex. Diese Konfiguration trägt zur Stabilisierung bei, ermöglicht die kontrollierte Freisetzung von Silberionen, während die Polymerhauptkette die Aggregation der Silberionen verhindert, und bietet eine große aktive Oberfläche von Silberionen, die strategisch in der Hauptkette verteilt werden können. In Ausführungsformen umfasst die Tintenzusammensetzung ein selbstdispergierbares Polyester-Ag-Nanokomposit, wobei das Ag in einer Konzentration von 0,5 ppm bis 5.000 ppm, in spezifischen Ausführungsformen in einer Konzentration von 50 bis 500 ppm vorhanden ist. In Ausführungsformen ermöglichen die hier offenbarten Tintenzusammensetzungen anpassbare digital gedruckte Identifizierungscodes (ID-Codes) Kleinauflagen-Drucksachen, das Drucken auf dreidimensionalen medizinischen Komponenten wie z. B. Katheter, Herzstents und programmierbare Herzschrittmacher.

Patentansprüche

1. Wässrige Tintenzusammensetzung, umfassend:

60 bis 70% Wasser, basierend auf der wässrigen Tintenzusammensetzung; ein optionales Co-Lösungsmittel; ein optionales Färbemittel; und einen Komposit-Nanopartikel, der einen Kern und eine Schale umfasst; wobei der Kern ein Styrol/Acrylat-Polymerkernharz umfasst, das optional ein Metall umfasst, wobei das Kernharz aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus Poly(styrol-alkylacrylat), Poly(styrol-1,3-dien), Poly(styrol-alkylmethacrylat), Poly(alkylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(alkylmethacrylat-arylacrylat), Poly(arylmethacrylat-alkylacrylat), Poly(styrol-butadien), Poly(methylstyrol-butadien), Poly(methylmethacrylat-butadien), Poly(ethylmethacrylat-butadien), Poly(propylmethacrylat-butadien), Poly(butylmethacrylat-butadien), Poly(methylacrylat-butadien), Poly(ethylacrylat-butadien), Poly(propylacrylat-butadien), Poly(butylacrylat-butadien), Poly(styrol-isopren), Poly(methylstyrol-isopren), Poly(methylmethacrylat-isopren), Poly(ethylmethacrylat-isopren), Poly(propylmethacrylat-isopren), Poly(butylmethacrylat-isopren), Poly(methylacrylat-isopren), Poly(ethylacrylat-isopren), Poly(propylacrylat-isopren), Poly(butylacrylat-isopren), Poly(styrol-propylacrylat), Poly(styrol-butylacrylat), Poly(styrol-butylacrylat-acrylnitril), Poly(styrol-butadien), Poly(styrol-butylmethacrylat), Poly(butylmethacrylat-butylacrylat), und Kombinationen von diesen; und wobei die Schale ein Metall in Form eines Polymers, umfassend ein Metall-Methacrylat und/oder ein Metall-Acrylat und ein Styrol/Acrylat-Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Styrol, Alkylacrylat, β -Carboxyethylacrylat, Phenylacrylat, Methyl- α -chloracrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, p-Chlorstyrol, und Mischungen davon, umfasst.

2. Wässrige Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei die Komposit-Nanopartikel-Schale ein Harz umfasst.

3. Wässrige Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das optionale Kernmetall, sofern vorhanden, aus der Gruppe ausgewählt ist, welche umfasst: Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel, Gold, Palladium und Kombinationen von diesen; und wobei das Schalenmetall aus der Gruppe ausgewählt ist, welche umfasst: Silber, Cobalt, Kupfer, Nickel, Gold, Palladium und Kombinationen von diesen.

4. Wässrige Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei der Komposit-Nanopartikel ein Acrylat-Silber- oder Methacrylat-Silber-Nanokomposit umfasst, wobei das Silber in einer Konzentration von 0,5 ppm bis 5.000 ppm vorhanden ist.

5. Verfahren, umfassend:

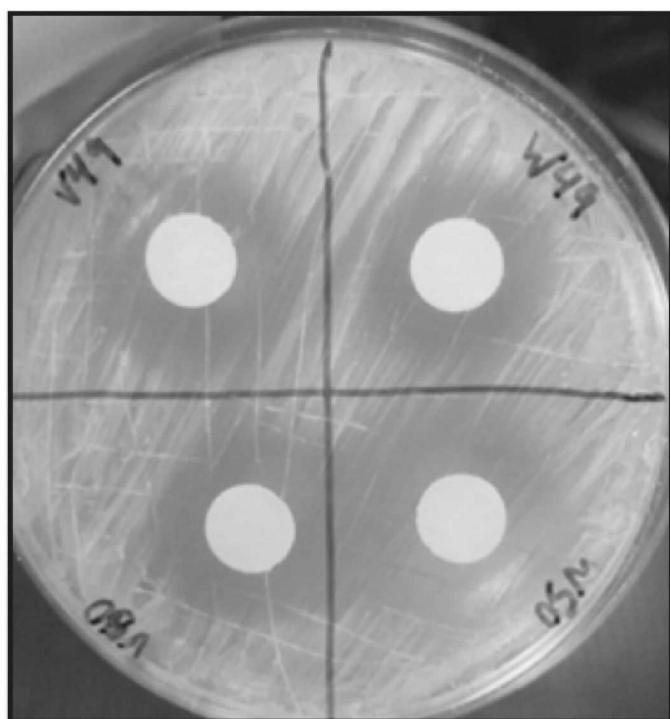
das Einbringen einer wässrigen Tintenzusammensetzung, in eine Tintenstrahl-Druckvorrichtung, wobei die wässrige Tintenzusammensetzung die wässrige Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 1 ist; das Ausstoßen von Tröpfchen der Tinte in einem bildlichen Muster auf ein Zwischenübertragungselement oder direkt auf ein endgültiges Bildempfangssubstrat; optional, das Erhitzen des Bildes zur teilweisen oder vollständigen Entfernung von Lösungsmitteln; und optional, bei Verwendung eines Zwischenübertragungselements, das Übertragen der Tinte in dem bildlichen Muster von dem Zwischenübertragungselement auf ein endgültiges Bildempfangssubstrat.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei das Substrat ein dreidimensionales Substrat umfasst.

7. Verfahren gemäß Anspruch 5, wobei das Komposit als ein Speicher für die Abgabe von Silberionen für antibakterielle, antifungale und antivirale Biozidwirkung agiert.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



FIGUR 1