



(10) **DE 10 2015 214 198 B4** 2022.02.24

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2015 214 198.5**
 (22) Anmeldetag: **27.07.2015**
 (43) Offenlegungstag: **04.02.2016**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **24.02.2022**

(51) Int Cl.: **C09D 11/322 (2014.01)**
C09D 11/326 (2014.01)

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:
14/451,317 04.08.2014 US

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

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

(72) Erfinder:
**Moore, Kelley A., Salem, Oreg., US; Banning,
 Jeffery H., Cedar Rapids, Ia., US; Yao, Jian,
 Portland, Oreg., US; Thomas jun., Jule W., West
 Linn, Oreg., US; Gonzalez jun., Jesus, Salem,
 Oreg., US**

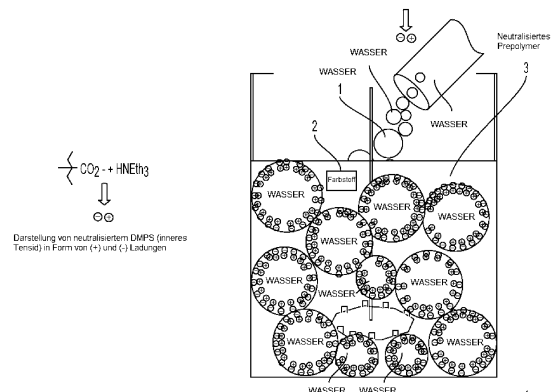
(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2011 / 0 269 901	A1
US	2012 / 0 321 863	A1
US	2014 / 0 011 941	A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung einer verkapselten Pigmentdispersion**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung einer verkapselten Pigmentdispersion, das Folgendes umfasst: Herstellung eines Urethan-Prepolymers; In-Reaktion-Bringen des Urethan-Prepolymers mit einem Neutralisierungsmittel; Zugabe einer wässrigen Dispersion zum neutralisierten Prepolymer zur Bildung einer wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers; und In-Reaktion-Bringen der wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers mit einem Chain-Extender ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylendiamin, 1,2-Propandiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Isophorondiamin, 4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, 1,4-Cyclohexandiamin, N-Hydroxymethylaminoethylamin, N-Hydroxyethylaminoethylamin, N-Hydroxypropylaminoethylamin, N-Ethylaminoethylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin und Triethylentetramin, wobei eine verkapselte Pigmentdispersion hergestellt wird; wobei das Verfahren weiterhin einen Schritt der Zugabe eines Pigments umfasst, der vor dem In-Reaktion-Bringen der wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers mit einem Chain-Extender stattfindet; wobei ein Schritt der Zugabe eines Pigments nach der

Zugabe einer wässrigen Dispersion zum neutralisierten Prepolymer zur Bildung einer wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers und vor dem In-Reaktion-Bringen der wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers mit einem Chain-Extender stattfindet; wobei die ...



Beschreibung

EINLEITUNG

[0001] Polyurethan-Dispersionen kommen bisher als Trägerstoffe in wässrigen Tintenstrahl-Druckfarben, zum Beispiel in der US 5,700,851 A, und wässrigen Schreibtinten, zum Beispiel in der US 5,637,638 A, zur Anwendung. Bei den in diesen Patenten beschriebenen Dispersionen wurden reaktive polymere Farbstoffe verwendet, die in das Polyurethan-Grundgerüst des Moleküls durch kovalente Bindung eingebaut sind und als Quelle für die Einfärbung der endgültigen Druckfarbe fungieren.

[0002] Handelsübliche „unstabilisierte“ Pigmente, wie TiO_2 -Pigmente, fluoreszierende Pigmente bzw. phosphoreszierende Pigmente sind zur Anwendung in Druckfarben und Beschichtungen sehr gefragt. Es ist jedoch nicht gerade einfach, diese „unstabilisierten“ Pigmente in einer Emulsionspolymerisation in Latex zu verkapseln oder einzubauen. Dies liegt daran, dass bei einer Emulsionspolymerisation die handelsüblichen TiO_2 -, fluoreszierenden bzw. phosphoreszierenden Pigmente folgende Voraussetzungen erfüllen müssen: (1) Sie müssen in den bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Monomeren löslich sein, (2) in einer Monomer-Micelle verkapselt sein, da die Emulsionspolymerisation in der Micelle stattfindet, (3) und müssen stabil gegenüber der Umgebung der freien radikalischen Polymerisation sein. Zahlreiche handelsübliche TiO_2 -, fluoreszierende bzw. phosphoreszierende Pigmente sind gegenüber derartigen Umgebungen nicht stabil, und ihre Farben werden anschließend zerstört. Typischerweise sind die verkapselten handelsüblichen TiO_2 -, fluoreszierenden bzw. phosphoreszierenden Pigmente, selbst wenn sie den gesamten Polymerisationsprozess überstehen, häufig nicht stabil gegenüber der freien radikalischen Umgebung am Ende des Prozesses, wenn alle überschüssigen Monomere unter oxidativen oder reduktiven Bedingungen zerstört werden. Durch Verkapselung von handelsüblichen TiO_2 -, fluoreszierenden bzw. phosphoreszierenden Pigmenten in einer Polyurethan-Dispersion können alle diese Probleme umgangen werden.

[0003] US 2014/0011941 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines verkapselten Pigments, umfassend die Schritte des Dispergierens eines Pigments unter Verwendung eines polymeren Dispergiermittels in einem wässrigen Träger, wobei das polymere Dispergiermittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus acrylischem Dispergiermittel, umfassend Acryl- und Acrylatmonomere, und ein Polyurethandispergiermittel und Mischungen davon, und

wobei das polymere Dispergiermittel ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 9.500 Dalton aufweist, gefolgt von der Zugabe mindestens eines Verkapselungsmonomers und mindestens einer wässrigen Polyurethandispersion zu dem wässrigen Träger des vorhergehenden Schrittes, um eine erste dispergierte Pigment/Verkapselungsmonomer/Polyurethandispersion/wässrige Mischung zu bilden, und wobei das Verkapselungsmonomer aus Acrylatmonomeren besteht, gefolgt von dem Schritt des Dispergierens des Verkapselungsmonomers/wässrigen Gemisches, um eine zweite dispergierte Pigment/Verkapselungsmonomer/wässrige Polyurethandispersion/wässrige Mischung zu bilden, und Polymerisieren des Verkapselungsmonomers.

[0004] US 2011/0269901 A1 offenbart ein ionisch geladenes, verkapseltes Farbmittel-Nanopartikel, umfassend einen Farbmittel-Nanopartikel-Kern und eine ionisch geladene Verkapselungsschicht, die chemisch an einer Oberfläche des Farbmittel-Nanopartikel-Kerns gebunden ist, wobei die ionisch geladene Verkapselungsschicht ein polymerisiertes oder vernetztes, ionisch geladenes Polyurethanmonomer enthält.

[0005] US 2012/0321863 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer Dispersion von verkapselten, festen Teilchen in einem flüssigen Medium, umfassend das Zerkleinern einer Zusammensetzung, die einen Feststoff, ein flüssiges Medium und ein Polyurethandispergiermittel mit einer Säurezahl von 0,55 bis 3,5 mmol/g Dispergiermittel umfasst, wobei die Zusammensetzung 5 bis 40 Gew.-Teile Polyurethandispergiermittel pro 100 g Feststoff umfasst, und das Vernetzen des Polyurethandispergiermittels in Gegenwart des Feststoffes und des flüssigen Mediums, um die Feststoffteilchen einzukapseln, wobei das Polyurethandispergiermittel weniger als 10 Gew.-% Wiederholungseinheiten aus polymeren Alkoholen enthält, wobei jeder polymere Alkohol ein zahlenmittleres Molekulargewicht von mehr als 500 Dalton aufweist.

[0006] Es ist wichtig, dass Druckfarbenzusammensetzungen, die Pigmentdispersion umfassen, nicht nur bei der Lagerung, sondern auch über wiederholte Strahlzyklen stabil bleiben. Es wird daher ein Verfahren zur Verkapselung von handelsüblichen Pigmenten in Latex und für die Bereitstellung einer hochstabilen Pigment-Polyurethan-Dispersion, die für Tintenstrahlanwendungen eingesetzt werden kann, benötigt.

Figurenliste

Fig. 1 stellt eine Wasser-in-Öl-Dispersion eines Gemischs aus Wasser und einem neutralisierten Prepolymer dar, die einen sichtbaren Farb-

stoff nach bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält.

Fig. 2 stellt eine Öl-in-Wasser-Dispersion eines Gemischs aus Wasser und einem neutralisierten Prepolymer dar, die nach Schleudern mit hoher Drehzahl einen sichtbaren Farbstoff nach bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält.

Fig. 3 stellt eine Großansicht eines einzelnen sichtbaren Farbstoff-Dispersionspartikels in Wasser nach bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

Fig. 4 stellt eine Großansicht eines einzelnen sichtbaren Farbstoff-Dispersionspartikels nach Zugabe einer Chain-Extender-Dispersion nach bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0007] Die Offenlegung bietet Verfahren zur Herstellung einer verkapselten Pigmentdispersion, die Folgendes umfasst:

Herstellung eines Urethan-Prepolymers;
In-Reaktion-Bringen des Urethan-Prepolymers mit einem Neutralisierungsmittel;
Zugabe einer wässrigen Dispersion zum neutralisierten Prepolymer zur Bildung einer wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers;
und
In-Reaktion-Bringen der wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers mit einem Chain-Extender ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylendiamin, 1,2-Propandiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Isophorondiamin, 4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, 1,4-Cyclohexandiamin, N-Hydroxymethylaminoethylamin, N-Hydroxyethylaminoethylamin, N-Hydroxypropylaminopropylamin, N-Ethylaminoethylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin und Triethylentetramin, wobei eine verkapselte Pigmentdispersion hergestellt wird;
wobei das Verfahren weiterhin einen Schritt der Zugabe eines Pigments umfasst, der vor dem In-Reaktion-Bringen der wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers mit einem Chain-Extender stattfindet;
wobei ein Schritt der Zugabe eines Pigments nach der Zugabe einer wässrigen Dispersion zum neutralisierten Prepolymer zur Bildung einer wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers und vor dem In-Reaktion-Bringen der wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers mit einem Chain-Extender stattfindet;

wobei die Polyurethan-Dispersion ein Reaktionsprodukt ist aus:

(a) einem Urethan-Prepolymer, wobei das Urethan-Prepolymer das katalytische Reaktionsprodukt darstellt aus: (i) einem Polyol, (ii) einem Polyisocyanat; und (iii) einem inneren Tensid;

(b) einem Neutralisierungsmittel; und

(c) einem Chain-Extender ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylendiamin, 1,2-Propandiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Isophorondiamin, 4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, 1,4-Cyclohexandiamin, N-Hydroxymethylaminoethylamin, N-Hydroxyethylaminoethylamin, N-Hydroxypropylaminopropylamin, N-Ethylaminoethylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin und Triethylentetramin; sowie

ein Pigment, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus TiO₂-Pigmenten, fluoreszierenden Pigmenten, phosphoreszierenden Pigmenten und Gemischen davon, wobei das Pigment gegenüber dem Polyisocyanat nicht reaktiv ist, wobei der Pigmentgehalt im Bereich von 0,1 bis 30 Prozent liegt, bezogen auf das Gewicht der verkapselten Pigmentdispersion;

wobei das stöchiometrische Äquivalent für das Molverhältnis des inneren Tensids zum Polyol 0,5 bis 2 beträgt und das stöchiometrische Äquivalent für das Molverhältnis der NCO-Gruppen zur Gesamtheit der OH-Gruppen im Prepolymer 1 bis 3 beträgt;
wobei die Menge des Neutralisierungsmittels im Bereich von 50% bis 110 % der Menge des inneren Tensids liegt;
wobei die Menge des Wassers von 20 bis 80 % beträgt, basierend auf dem Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion;
wobei die stöchiometrisch äquivalente Menge des Chain-Extenders von 60 bis 100 Prozent der Menge des Prepolymers beträgt;
wobei die Dispersion eine durchschnittliche Dispersionspartikelgröße von 50 nm bis 100 nm aufweist, und wobei das Pigment in der Polyurethan-Dispersion verkapselt ist.

DETAILLBESCHREIBUNG

[0008] Der Begriff „Dispersion“, so wie er in diesem Schriftstück verwendet wird, bezeichnet ein zweiphasiges System, in dem eine Phase aus fein zerteilten Partikeln besteht (häufig in der Größenordnung von Kolloiden), die in einem makroskaligen Stoff verteilt sind, wobei die Partikel die dispergierte oder innere Phase darstellen und der makroskalige Stoff die kontinuierliche oder äußere Phase darstellt. Bei dem

Bulksystem handelt es sich häufig um ein wässriges System.

[0009] Der Begriff „PUD“, so wie er in diesem Schriftstück verwendet wird, bezeichnet die darin beschriebenen Polyurethan-Dispersionen.

[0010] Der Begriff „DMPA“, so wie er in diesem Schriftstück verwendet wird, bezeichnet Dimethylol-Propionsäure.

[0011] Die Offenlegung bietet eine verkapselte Pigmentdispersion einschließlich einer Polyurethan-Dispersion und einer wässrigen Pigmentdispersion, die Folgendes einschließen: ein Pigment, das ausgewählt ist aus TiO_2 -Pigmenten, fluoreszierenden Pigmenten, phosphoreszierenden Pigmenten und Gemischen davon, das nicht reaktiv ist gegenüber irgendeinem Reagens / oder einer Vorstufe des Urethan-Prepolymers (d. h., dem Polyol, dem Polyisocyanat bzw. dem inneren Tensid). Die Polyurethandispersion der Offenlegung ist ein Reaktionsprodukt aus (a) einem Urethan-Prepolymer, (b) einem Neutralisierungsmittel, und (c) einem Chain-Extender, wobei das Urethan-Prepolymer hergestellt wird aus (i) einem Polyol, (ii) einem Polyisocyanat und (iii) einem inneren Tensid.

[0012] Bei der Herstellung der verkapselten Pigmentdispersion nach dieser Offenlegung kann das Pigment in der Polyurethan-Dispersion eingeschlossen oder verkapselt werden durch Zugabe des Pigments während der Bildung der Polyurethan-Dispersion, z. B. vor der Zugabe eines Chain-Extenders.

[0013] Bei der Herstellung der verkapselten Pigmentdispersion ist zuerst die Bildung eines viskosen Prepolymers erforderlich, bevor anschließend an die Bildung des Prepolymers die handelsüblichen TiO_2 -, fluoreszierenden bzw. phosphoreszierenden Pigmente zugegeben werden.

[0014] Diese handelsüblichen Pigmente sind „unstabilisiert“ und können nicht in Wasser dispergiert werden. Würden diese Pigmente nach ihrer Herstellung zu den Polyurethan-Dispersionen zugegeben werden, so würden die Pigmente einfach im Wasseranteil des Latex „schweben“. In der vorliegenden Offenlegung werden die handelsüblichen TiO_2 -, fluoreszierenden bzw. phosphoreszierenden Pigmente zum Prepolymer oder zu den Komponenten, aus denen in einer Reaktion das Prepolymer hergestellt wird, zugegeben (z. B. Polyisocyanat, Polyol & inneres Tensid), da diese Pigmente in diesen organischen Stoffen löslich sind.

[0015] Da Urethan-Prepolymer kann hergestellt werden durch In-Reaktion-Bringen eines Polyols, eines Polyisocyanats und eines inneren Tensids in Gegenwart eines Katalysators. Das innere Tensid

kann vor der Zugabe zum Polyol und Polyisocyanat in einem organischen Lösemittel wie NMP, DMF oder anderen polaren aprotischen Lösemitteln gelöst werden.

[0016] Das stöchiometrische Äquivalent für das Molverhältnis des inneren Tensids zu Polyol beträgt 0,5 bis 2, 0,75 bis 1,75 bis 1 bis 1,5; das stöchiometrische Äquivalent für das Molverhältnis der NCO-Gruppen zur Gesamtheit der OH-Gruppen im Prepolymer beträgt 1,0 bis 3,0; 1,25 bis 2,5 bis 1,5 bis 2,0. Es ist ein hohes Verhältnis des inneren Tensids zum Polyol und ein niedriges Verhältnis der NCO-Gruppe zur OH-Gruppe erwünscht. Typischerweise wird die Urethan-Prepolymer-Reaktion bei 70°C bis 100 °C über 1 bis 5 Stunden durchgeführt, bis der theoretische Isocyanat-Gehalt, der z. B. durch das Di-n-Butylamin-Titrationsverfahren bestimmt werden kann, zur Bildung eines (isocyanat-terminierten) Urethan-Prepolymers, das ein inneres Tensid enthält, erreicht ist.

[0017] Dieses Urethan-Prepolymer (isocyanat-terminiertes Prepolymer, das ein inneres Tensid enthält) kann mittels eines Neutralisierungsmittels wie Trialkylamin, z. B. Triethylamin, neutralisiert werden. Die Menge des verwendeten Neutralisierungsmittels kann von der Menge des vorhandenen inneren Tensids im Urethan-Prepolymer abhängig sein und liegt im Bereich von 50 % bis 110 %, oder von 90 % bis 105 % der Menge des inneren Tensids. Der Neutralisierungsschritt ermöglicht die Dispergierbarkeit des Urethan-Prepolymers durch Neutralisierung der funktionalen Gruppen des Urethan-Prepolymers. In einer Ausführungsform können die carboxylischen Säurestellen auf den inneren Tensiden durch Bildung eines Salzes wie $-\text{CO}_2 - \text{HN}^+\text{R}_3$ neutralisiert werden, wobei R eine niedere Alkylgruppe darstellt.

[0018] Da neutralisierte Prepolymer weist typischerweise ein durchschnittliches Molekulargewicht (MW) von 5.000 bis 10.000, von 1.000 bis 20.000, von 3.000 bis 15.000, oder von 5.000 bis 10.000 auf. Wasser 1, z. B. deionisiertes (DI-) Wasser, kann zum neutralisierten Prepolymer 3 zugegeben werden, das Farbstoff 2 enthält, der während der Bildung des Prepolymers oder nach der Bildung des Prepolymers, jedoch vor der Zugabe des Neutralisierungsmittels zugegeben werden kann. Die Menge des Wassers in der wässrigen Dispersion basiert auf dem gewünschten Anteil an Feststoffen in der fertigen Polyurethan-Dispersion, der mengenmäßig 20 bis 80 % oder 35 bis 60 %, basierend auf dem Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion beträgt. Die wässrige Dispersion wird ab dem Zeitpunkt der Zugabe von Wasser unter Dispersionsbedingungen zu einer „Wasser-in-Öl“-Dispersion. **Fig. 1** stellt eine „Wasser-in-Öl“-Dispersion dar, wenn Wasser erstmalig dem neutralisierten Prepolymer 3 zugegeben wird. Während des Dispergierungsprozesses kann

das Gemisch (d. h. Wasser und das neutralisierte Prepolymer 3) bei hoher Geschwindigkeit (z. B. 5.000 - 10.000 U/min) geschleudert und die „Wasser-in-Öl“-Dispersion in eine „Öl-in-Wasser“-Dispersion umgewandelt werden. Die Dispersion kann durch Rotieren eines Rührflügels, z. B. eines Dispergierflügels 4, erreicht werden. Die Wirkung der Verwendung eines Dispergierflügels bei hoher Geschwindigkeit bringt Energie in das System ein, die eher dispergierend als mischend wirkt. Zu diesem Zeitpunkt kann die Partikelgröße der endgültigen verkapselten Farbstoffdispersion bestimmt werden.

Fig. 2 stellt eine „Öl-in-Wasser“-Dispersion dar, wobei das neutralisierte Prepolymer 3 im Wasser suspendiert wird. Im Inneren eines Tröpfchens des neutralisierenden Prepolymers 3 befinden sich die Endgruppen (d. h., die freien -NCO-Gruppen) des neutralisierten Prepolymers an der Innenfläche des Tröpfchens. In einer Ausführungsform der Offenlegung stellt **Fig. 3** eine Großansicht eines einzelnen Dispersionspartikels in Wasser dar, wobei DMPA als das innere Tensid verwendet wird. Ein Chain-Extender wie ein geeignetes Diamin, Triamin, Diol oder Triol wird anschließend zugegeben, um das durchschnittliche gewichtsbezogene Molekulargewicht der Polyurethan-Dispersion durch Verwendung einer stöchiometrisch äquivalenten Menge von 60 bis 100 Prozent der Menge des Prepolymers oder von 85 bis 95 Prozent der Menge des Prepolymers zu erhöhen. Das durchschnittliche gewichtsbezogene Molekulargewicht des verwendeten Polyols und der spezifische verwendete Chain-Extender kann die Haftung der Druckfarbe auf dem endgültigen aufnehmenden Substrat beeinflussen. Der Chain-Extender kann in die Partikel der Dispersion diffundieren oder migrieren und mit den terminierten freien Isocyanat-Gruppen des neutralisierten Prepolymers reagieren und damit das Molekulargewicht des Polyurethanpolymers (korrekt?) vergrößern und in dem Prozess Harnstoffe bilden. In einer Ausführungsform der Offenlegung stellt **Fig. 4** eine Großansicht eines einzelnen Dispersionspartikels nach Zugabe eines Chain-Extenders, z. B. Ethylendiamin in Wasser, dar, wobei DMPA als inneres Tensid verwendet wird.

[0019] Der Chain-Extender ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylendiamin, 1,2-Propandiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Isophorondiamin, 4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, 1,4-Cyclohexandiamin, N-Hydroxymethylaminoethylamin, N-Hydroxyethylaminoethylamin, N-Hydroxypropylaminopropylamin, N-Ethylaminoethylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin und Triethylentetramin. In einer Ausführungsform umfasst der Chain-Extender Ethylendiamin.

[0020] Jede geeignete Menge von Prepolymer, Neutralisierungsmittel, Wasser und Chain-Extender

kann dem Urethan-Prepolymer zugegeben werden, solange eine stabile pigmentierte Polyurethandispersion gebildet wird.

[0021] Als Rühr-/Dispergiergerät zum Dispergieren von Pigmenten können zum Beispiel verschiedene bekannte Dispenser wie eine Hochgeschwindigkeits-Rührflügel-Scheibe, ein Ultraschall-Homogenisierer, ein Hochdruck-Homogenisierer, ein Farb-Schüttelapparat, eine Kugelmühle, eine Walzenmühle, eine Sandmühle, ein Sand-Mahlwerk, eine Dyno-Mühle, ein Dispermat, eine SC-Mühle, ein Nanomizer oder Ähnliches verwendet werden.

[0022] Die verkapselte Pigment-Polyurethan-Dispersion wird anschließend mit einem wässrigen Medium, mindestens einem Feuchthaltemittel und optional mindestens einem Weichmacher kombiniert.

[0023] Die verkapselte Pigmentdispersion nach der vorliegenden Offenlegung weist eine durchschnittliche Dispersionspartikelgröße (d. h. Partikeldurchmesser) von 50 nm bis 100 nm auf. Die Größenordnung ermöglicht, dass die Partikel und die daraus resultierende Druckfarbe, in der sie dispergiert werden, keine Probleme im Zusammenhang mit Absetzen und Stabilität/Dispergieren zeigen. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser kann mit verschiedenen Verfahren gemessen werden, zum Beispiel können sie unter Verwendung eines Partikelanalyzers UPA 150 des Herstellers Nikkiso Co., Ltd. gemessen werden.

[0024] Die verkapselte Pigmentdispersion nach der vorliegenden Offenlegung kann bei Raumtemperatur eine Viskosität von $2 \cdot 10^{-3}$ bis 0,15 Pa·s (2 bis 150 cps), von 0,01 bis 0,1 Pa·s 10 bis 100 cps, oder von 0,02 bis 0,08 Pa·s 20 bis 80 cps aufweisen. Die verkapselte Pigmentdispersion nach der vorliegenden Offenlegung kann bei Raumtemperatur eine Oberflächenspannung von 0,015 bis 0,065 N/m (15 bis 65 dyn/cm), von 0,025 bis 0,06 N/m (25 bis 60 dyn/cm), oder von 0,035 bis 0,055 N/m (35 bis 55 dyn) aufweisen.

[0025] Der Pigmentgehalt der verkapselten Pigmentdispersion nach der vorliegenden Offenlegung liegt im Bereich von 0,1 bis 30 Prozent, von 1,0 bis 15 Prozent oder von 2,0 bis 5,0 Prozent bezogen auf das Gewicht der verkapselten Pigmentdispersion. Das Pigment weist im Allgemeinen eine durchschnittliche Pigmentpartikelgröße (d. h. einen Partikeldurchmesser) von 20 nm bis 900 nm, von 50 nm bis 500 nm oder von 100 nm bis 250 nm auf.

[0026] Die Pigmente der vorliegenden Offenlegung sind nicht reaktiv gegenüber irgendeinem Reagens / oder irgendeiner Vorstufe des Urethan-Prepolymers (d. h. dem Polyol, dem Polyisocyanat und dem inne-

ren Tensid). Insbesondere enthalten die Pigmente keine nicht-phenolische Hydroxylgruppe oder aliphatische primäre oder sekundäre Amine, können jedoch eine phenolische Hydroxylgruppe bzw. ein tertiäres Amin enthalten, in dem eine der drei Substituenten ein aromatischer Ring ist.

[0027] Die in der vorliegenden Offenlegung verwendeten Pigmente können TiO_2 -, fluoreszierende, phosphoreszierende Pigmente oder beliebige Gemische davon enthalten.

[0028] Nach der vorliegenden Offenlegung zweckmäßiges Titandioxid- (TiO_2)-Pigment kann in Rutil- oder kristalliner Anatas-Form vorliegen. Es wird im Allgemeinen entweder in einem Chloridverfahren oder einem Sulfatverfahren hergestellt. Im Chloridverfahren wird TiCl_4 zu TiO_2 -Partikeln oxidiert. Im Sulfatverfahren werden Schwefelsäure und Titan enthaltendes Eisenerz gelöst und die daraus entstehende Lösung durchläuft eine Reihe von Schritten zur Gewinnung von TiO_2 . Das Sulfat- sowie das Chloridverfahren sind ausführlicher in „The Pigment Handbook“, Band 1 und 2, Verlag John Wiley & Sons, NY (1988) beschrieben. Die Titandioxidpartikel können eine durchschnittliche Größe, zum Beispiel von 50 bis 950 nm, von 75 bis 750 Nanometer, oder von 100 bis 500 Nanometer aufweisen. Das Titandioxid-Pigment selbst ist weiß.

[0029] Fluoreszierende Pigmente absorbieren und reflektieren mehr Licht als konventionelle Farben, was hellere und kräftigere Farbtöne zur Folge hat. Konventionelle Farbe absorbiert einen Teil des sichtbaren Spektrums, das seiner Hauptwellenlänge entspricht, und emittiert ihn wieder, während die übrigen Farben absorbiert und in Form von Wärme dissipiert werden. Fluoreszierende Pigmente nutzen im Vergleich zu konventionellen Farben eine größere Menge sowohl des sichtbaren Spektrums als auch der niedrigeren Wellenlängen. Fluoreszierende Pigmente absorbieren und konvertieren nicht nur Lichtenergie der Hauptwellenlänge, sondern auch die Wellenlängen von ultravioletten Strahlen und anderen Farben mit niedrigerer Wellenlänge im sichtbaren Spektrum. In der vorliegenden Offenlegung können beliebige fluoreszierende Pigmente verwendet werden. Ein Partikel des fluoreszierenden Pigments kann eine Größe von 100 nm bis 2000 nm, von 200 nm bis 1500 nm oder von 300 nm bis 250 nm aufweisen. Beispiele von fluoreszierenden Pigmenten umfassen die von der Day-Glo Color Corporation unter den Handelsnamen Splash Colors™ SPL-N und Echo Colors™ ECX vermarkteten Pigmente. Die fluoreszierenden Pigmentpartikel Day-Glo™ SPL-N und Day-Glo™ ECX werden als Dispersionen mit einem spezifischen Gewicht von 1,0 bis 1.1 geliefert. Day-Glo™ SPL-N-Dispersionen werden mit 46-50% Feststoffanteil mit einer Partikelgröße im Bereich von 0,25 - 0,40 Mikron geliefert. Day-Glo™

ECX-Dispersionen werden mit 42-46% Feststoffanteil mit einer Partikelgröße im Bereich von weniger als 0,20 Mikron geliefert.

[0030] Phosphoreszierende Pigmente werden im Allgemeinen als im Dunkeln leuchtende Pigmente bezeichnet, die Energie absorbieren und speichern können. Sobald die Lichtquelle entfernt ist, beginnen die phosphoreszierenden Pigmente, diese gespeicherte Energie in Form von Licht abzugeben. Phosphoreszierende Pigmente zur Verwendung nach der vorliegenden Offenlegung schließen beliebige derartige Pigmente innerhalb des fachkundigen Personen bekannten Geltungsbereichs ein. Geeignete Pigmente in Ausführungsformen umfassen ZnS-Pigmente einschließlich optional mit Mn bzw. Cu dotiertem ZnS. Diese ZnS-Pigmente umfassen mit Cu dotiertes ZnS wie 2330, das im Handel erhältlich ist bei USR Optonix Inc., in Größen von 12 Mikron bis 20 Mikron verfügbar ist und grün leuchtet, sowie $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$, das im Handel erhältlich ist als P170 SPS BLUE von USR Optonix Inc., eine Partikelgröße von 18 Mikron aufweist und blau leuchtet. Andere Beispiele geeigneter phosphoreszierender Pigmente umfassen alkalische Erd-Aluminate und alkalische Erd-Silikate. Zum Beispiel umfasst ein geeignetes alkalisches Erd-Aluminat LUMINOVA®, das im Handel erhältlich ist von Nemoto & Co., Ltd. und blau leuchtet. Andere geeignete LUMINOVA®-Pigmente, im Handel erhältlich von Nemoto & Co., Ltd., umfassen mit Eu und Dy dotiertes SrAl_2O_4 , wie das als G-300 verkaufte mit Partikelgrößen von 2 bis 60 Mikron und das als GLL-300 verkaufte mit Partikelgrößen von 2 bis 40 Mikron, mit Eu und Dy dotiertes $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}$ mit Partikelgrößen von 2 bis 40 Mikron, wie die als BG-300 und BGL-300 verkauften, und mit Eu und Nd dotiertes CaAl_2O_4 mit Partikelgrößen von 20 bis 60 Mikron, wie das als V-300 verkaufte, oder Pigmentgemische wie die als B-300 verkauften, die mit Eu und Nd dotiertes CaAl_2O_4 in Kombination mit mit Eu und Dy dotiertem $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}$ umfassen. Ebenfalls geeignet sind mit Cu dotiertes 14-Mikron NG-15- oder 20-Mikron-NG-20-ZnS, die gelb/orange leuchten, mit Mn und Cu dotiertes 18-Mikron NG-25-ZnS, das orange leuchtet; 26-Mikron NGX-19-Sr $_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (dotiert mit Dy und Eu), das blau leuchtet; und 23-Mikron NGX-6Y-SrAl $_2\text{O}_4$ (dotiert mit Dy und Eu), das gelbgrün leuchtet. alle im Handel erhältlich von Dayglo.

[0031] Der Begriff „Polyol“, wie er in diesem Schriftstück verwendet wird, umfasst Materialien, die zwei oder mehr Hydroxylgruppen beinhalten, z. B. Diol, Triol, Tetraol, usw. Das durchschnittliche gewichtsbezogene Molekulargewicht des Polyols kann im Bereich von 60 bis 10.000, von 500 bis 5000 oder von 1000 bis 2000 liegen. Nicht einschränkende Beispiele für Polyole umfassen Diole, Triole, Polyether-Polyole, Polyacrylat-Polyole, Polyester-Polyole, Polycarbonat-Polyole und Kombinationen davon.

Geeignete Polyether-Polyole umfassen unter anderem Polytetramethylenetherglycol (PTMEG), Polyethylenpropylenglycol, Polyoxypropylenglycol und Gemische davon. Die Kohlenwasserstoffkette kann gesättigte oder ungesättigte Bindungen und substituierte oder nicht substituierte aromatische und zyklische Gruppen aufweisen. Geeignete Polyacrylat-Polyole umfassen unter anderem Glycerol-1,3-Diglycerolatdiacrylat. Geeignete Polyester-Polyole umfassen unter anderem Polyethylenadipatglycol; Polybutylenadipatglycol, Polyethylenpropylenadipatglycol; o-phthalate-1,6-Hexanediol; Poly(hexamethylenadipat)glycol und Gemische davon. Geeignete Polycarbonat-Polyole umfassen unter anderem Poly(-PolyTHFcarbonat-)Diol.

[0032] Der Begriff „Polyisocyanat“, wie er in diesem Schriftstück verwendet wird, soll Materialien umfassen, die zwei oder mehr Isocyanat-Gruppen umfassen. Das durchschnittliche gewichtsbezogene Molekulargewicht von Polyisocyanat kann im Bereich von 140 bis 1000, von 168 bis 262, oder von 222 bis 680 liegen. Geeignete Polyisocyanate umfassen Diisocyanate, Triisocyanate, Copolymere eines Diisocyanats, Copolymere eines Triisocyanats, Polyisocyanate (mit mehr als drei funktionellen Isocyanat-Gruppen) und dergleichen, sowie Gemische davon. Beispiele für Diisocyanate umfassen Isophorondiisocyanat (IPDI); Toluoldiisocyanat (TDI); Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI); hydriertes Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (H12MDI); Tetramethylxylen-diisocyanat (TMXDI); Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI); Hexamethylen-1,6-diisocyanat; Naphthyl-1,5-diisocyanat; 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenyldiisocyanat; 3,3'-Dimethyl-4,4'-bimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat; Phenylendiisocyanate 4,4'-Biphenyldiisocyanat; Trimethylhexamethylendiisocyanat; Tetramethylxylenendiisocyanat; 4,4'-Methylen-bis-(2,6-diethylphenylisocyanat); 1,12-Diisocyanatododecan; 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan; 1,4-Diisocyanatobutan; Dimerdiisocyanat und Cyclohexylendiisocyanat und dessen Isomere; Uretidiondimere von HDI und dergleichen, sowie Gemische davon. Beispiele für Triisocyanate oder deren Äquivalente umfassen das Trimethylolpropan-Trimer von TDI und dergleichen, Isocyanurat-Trimere von TDI, HDI, IPDI und dergleichen, und Biuret-Trimere von TDI, HDI, IPDI und dergleichen, sowie Gemische davon. Beispiele für höhere Isocyanat-Funktionalitäten umfassen Copolymere von TDI/HDI und dergleichen, und MDI-Oligomere, sowie Gemische davon.

[0033] Geeignete innere Tenside umfassen anionische und kationische innere Tenside. Diese umfassen Sulfonatdiamine und -diole und Dihydroxycarboxylsäuren. In einer Ausführungsform ist das innere Tensid α,α -dimethylolpropionsäure (DMPA).

[0034] Jeder konventionelle Urethan bildende Katalysator kann in der Prepolymer bildenden Reaktion

verwendet werden. Geeignete Katalysatoren für die Urethan-Reaktion umfassen unter anderem Dibutylzinnndilaurat, Bismuth-tris-neodecanoat, Cobaltbenzoat, Lithiumacetat, Zinnoctoat, Triethylamin oder dergleichen.

[0035] Die verkapselten Pigmentdispersionen nach der vorliegenden Offenlegung können als Tintenstrahl-Druckfarben verwendet werden. Die Tintenstrahl-Druckfarben können hergestellt werden durch Verdünnen der verkapselten Pigmentdispersion nach der vorliegenden Erfindung mit Wasser oder einem wässrigen wasserhaltigen Lösemittel und Zugabe anderer optionaler Zusätze, z. B. Feuchthaltemittel, Weichmacher, Leitfähigkeitsmittel, Entschäumer, Antioxidanzien, Korrosionshemmer, Bakteriozide, pH-Regler falls erforderlich.

[0036] Die Tintenstrahl-Druckfarben-Zusammensetzungen können ein Feuchthaltemittel umfassen. Beispiele für Feuchthaltemittel umfassen unter anderem Alkohole, z. B. Glycole wie 2,2'-Thiodiethanol, Glycerol, 1,3-Propandiol, 1,5-Pentandiol, Polyethylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol und Tetraethylenglycol; Pyrrolidone wie 2-Pyrrolidon; N-methyl-2-pyrrolidon; N-methyl-2-oxazolidinon; and Monoalkohole wie n-Propanol and Isopropanol. Das Feuchthaltemittel kann in einer Menge von 2 % bis 20 % oder von 4 % bis 10 % bezogen auf das Gewicht der Druckfarbenzusammensetzung vorliegen.

[0037] Die Tintenstrahl-Druckfarben-Zusammensetzungen können einen Weichmacher enthalten. Beispiele für Weichmacher umfassen unter anderem aliphatische Polyole, Phthalatester (wie 1,6-Hexandiol and Dioctylphthalat), und andere mit Urethan kompatible Weichmacher.

[0038] Die Tintenstrahl-Druckfarbenzusammensetzungen können auch andere Komponenten umfassen, um ihnen die für die Tintenstrahl-Druckanwendungen gewünschten Eigenschaften zu verleihen. Diese optionalen Komponenten umfassen Leitfähigkeitsmittel, Entschäumer, Antioxidanzien und Korrosionshemmer, die die Herstellung der Druckfarbe und die Leistung des Druckers verbessern; Bakteriozide, die Angriffe von Bakterien, die zur Kontamination von Druckfarbenherstellungsausrüstungen und Druckern führen, verhindern; und pH-Steuerungsmittel, die sicherstellen, dass die Komponenten der Druckfarbenzusammensetzung bei jedem geeigneten Wassergehalt über die gesamte Lager- und Nutzungsdauer löslich bleiben.

[0039] Die Tintenstrahl-Druckfarbenzusammensetzungen nach der vorliegenden Offenlegung weisen einen hohen Grad von Transparenz und Leuchtkraft auf. Die Druckfarben nach der vorliegenden Offenlegung können bei Raumtemperatur eine Oberflächenspannung im Bereich von 0,02 bis 0,07 N/m (20

dyn/cm bis 70 dyn/cm), oder im Bereich von 0,03 bis 0,05 N/m (30 dyn/cm bis 50 dyn/cm) eine Viskosität im Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ bis 0,01 Pa·s (1,0 bis 10,0 Centipoise) oder $1 \cdot 10^{-3}$ bis $5 \cdot 10^{-3}$ Pa·s (1,0 bis 5,0 Centipoise) aufweisen.

[0040] Die Partikel der verkapselten Pigmentdispersion bleiben in einem flüssigen Trägermedium in der Druckfarbe mit einem pH-Wert von 4 bis 10, von 5 bis 9 oder von 6 bis 8 stabilisiert oder dispergiert.

BEISPIELE

[0041] Die nachfolgenden Beispiele veranschaulichen die vorliegende Erfindung weiter. Alle Anteile und Prozentangaben sind gewichtsbezogen und alle Temperaturangaben lauten in Grad Celsius, wenn nicht ausdrücklich etwas Anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Herstellung von neutralisiertem, pigmentiertem Prepolymer

Vorgelöste DMPA/NMP-Lösung:

[0042] In einem 50-ml-Kolben, der mit einem teflonbeschichteten Rührstab ausgerüstet war, wurden 9,75 g 2,2-bis(hydroxylmethyl)propionsäure (DMPA, MW=134, erhältlich von Adrich Chemical, Milwaukee, Wis.) und 15,64 g N-Methylpyrrolidon (NMP) zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren auf 70°C erwärmt, bis die DMPA vollständig gelöst war.

Prepolymer-Bildung:

[0043] Ein 1-l-Kessel, der mit einem Trubore-Rührer sowie mit einem Teflon-Rührblatt, Temperaturregler, 100-ml-Zugabetrichter bei konstantem Druck und N₂-Einlass ausgestattet war, wurde mit 72,76 g vorgeschmolzenes Terathane® 2000 (Durchschnitt Mn=2000 Poly(tetrahydrofuran), erhältlich von Sigma-Aldrich) befüllt. Der Kessel wurde in einem Halter gesichert und bis in 1/3 seiner Höhe in ein Ölbad bei 70°C getaucht und der Inhalt 15 Minuten lang gerührt. Die vorgelöste DMPA/NMP-Lösung wurde dem Kessel zugegeben. Nach Rühren des Inhalts über 15 Minuten wurden dem Kessel 42,4 g Isophorondiisocyanat (IPDI, MW=222, erhältlich von Huls America, Inc. of Piscataway, N.J.) tropfenweise durch einen Zugabetrichter über 30 Minuten zugegeben. Es wurde eine leichte exotherme Reaktion beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde weiterhin unter Rühren über 3 Stunden und 45 Minuten bei 70°C gehalten.

Neutralisieren und Einschluss der Pigmente in die Polyurethan-Dispersion:

[0044] Beispiel 1a): Dem entstandenen Gemisch wurden 3,0 g Corona-Magenta-Pigmentprobe A-21 [Day-Glo magenta] von der Day-Glo Color Corp. zugegeben und für einige Minuten gerührt; danach wurden 7,35 g Triethylenamin (MW=101) unter kontinuierlichem Rühren und Erwärmen bei 70°C zugegeben. Nach Rühren und Erwärmen über 15 Minuten war das neutralisierte Prepolymer bereit zum Dispergieren. Der Kessel, der das neutralisierte, pigmentierte Prepolymer enthielt, wurde zur Dispergiervorrichtung verbracht, wobei sich der Dispergierflügel 0,25 Zoll (0,635 cm) unterhalb der Oberfläche des neutralisierten Prepolymers befand.

[0045] Beispiel 1b): Dem entstandenen Gemisch wurden 7,35 g Triethylenamin, anschließend 7,6 g festes Titandioxid (TiO₂, Anatase, Nanopulver, 15 nm APS, von Nanostructured & Amorphous Material, Inc.) unter kontinuierlichem Rühren und Erwärmen auf 70°C beigegeben. Nach Rühren und Erwärmen über 15 Minuten war das neutralisierte Prepolymer bereit zum Dispergieren. Der Kessel, der das neutralisierte, pigmentierte Prepolymer enthielt, wurde zur Dispergiervorrichtung verbracht, wobei sich der Dispergierflügel 0,25 Zoll (0,635 cm) unterhalb der Oberfläche des neutralisierten Prepolymers befand.

[0046] Beispiel 1c): Dem entstandenen Gemisch wurden 7,5 g Triethylenamin unter kontinuierlichem Rühren und Erwärmen bei 70°C zugegeben ein neutralisiertes Prepolymer erhalten wurde. Inzwischen wurde in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben 7,6 g festes Titandioxid (TiO₂, Anatase, Nanopulver, 15 nm APS, von Nanostructured & Amorphous Material, Inc.) und 245 ml Aceton gefüllt, und das TiO₂/Aceton wurde bei höchster Geschwindigkeit (~10,000 U/min) über 10 Sekunden mit einem IKA Crushing Disperser (T50 basic ULTRA-TURRAX) dispergiert. Das vordispergierte TiO₂/Aceton wurde dem neutralisierten Prepolymer zugegeben. Aceton wurde bei 80 °C durch Durchblasen von Stickstoff abdestilliert. Nach einer Stunde Destillationsdauer wurde für 20 Minuten ein Vakuum hergestellt, um den letzten Rest des Acetons abzudestillieren. Zu diesem Zeitpunkt war das neutralisierte Prepolymer bereit zum Dispergieren. Der Kessel, der das neutralisierte, pigmentierte Prepolymer enthielt, wurde zur Dispergiervorrichtung verbracht, wobei sich der Dispergierflügel 0,25 Zoll (0,635 cm) unterhalb der Oberfläche des neutralisierten Prepolymers befand.

[0047] Den in den Beispielen 1a, 1b oder 1c gewonnenen neutralisierten pigmentierten Prepolymeren wurden jeweils 245 ml gekühltes (~5 °C) deionisiertes Wasser zugegeben. Die entstehenden Gemische wurden bei höchster Geschwindigkeit (7,500 U/min) mit einem IKA® Crushing Disperser über 15 Sekun-

den dispergiert. Ein langer Holz-Zungenspatel wurde verwendet, um das an den Kesselwänden haftende nicht dispergierte Prepolymer abzuschaben. Das nicht dispergierte Prepolymer wurde auf den unteren Teil des Flügels des IKA® Crushing Dispersers gegeben und erneut über 10 Sekunden mit höchster Umdrehungszahl dispergiert. Es wurden wässrige Pigmentdispersionen des neutralisierten Prepolymers gewonnen.

Beispiel 2

Kettenverlängerung

[0048] Der wässrigen Pigmentdispersion des neutralisierten, in Beispiel 1 gewonnenen Prepolymers wurde eine Ethylendiaminlösung (4,91 g Ethylendiamin / 10 g destilliertes Wasser) tropfenweise über 5 Minuten zugegeben. Nach Rühren über 1 Stunde wurde das entstehende Gemisch in ein 32-oz- (946,4 ml)-Glasgefäß verbracht, verschlossen und über mindestens 72 Stunden gelagert. Nach Ablauf der 72 Stunden war eine verkapselte Pigmentdispersion gewonnen (d. h., verkapselte Magenta-PUD-Pigmentdispersion oder verkapselte TiO₂-Pigmentdispersion).

Beispiel 3

Herstellung von wässrigen Tintenstrahl-Druckfarben

[0049] In drei getrennte 2-oz- (59,15 ml)-Gefäße wurde jeweils 10 g von unterschiedlichen verkapselten Pigmentdispersionen, gewonnen aus Beispiel 2, und 2 g 0,1M pH8 K₂HPO₄/KH₂PO₄-Puffer und 8 g deionisiertes Wasser gefüllt. Der Inhalt wurde über 2 Minuten gerührt.

[0050] Die entstandenen Druckfarben wurden in drei getrennte leere Druckfarbentanketten zur Verwendung in einem EPSON WF-3540-Drucker verbracht und es wurden Ausdrücke mit Text und gefüllten Rahmen auf Xerox 4200-Papier sowie auf Xerox Digital-Color-Elite-Gloss-Papier hergestellt.

Beispiel 4

Analysen und Messungen

[0051] 20 g von jeder der in Beispiel 2 gewonnenen verkapselten Pigmentdispersionen wurde in eine Petrischale 100 mm x 10 cm (Ober- oder Unterteil) gegossen und über einen Zeitraum von 48 Stunden zum Trocknen/Koaleszieren stehen gelassen. Die Proben wurden für künftige Analysen aus der Petrischale herausgeschält.

[0052] Bei der verkapselten Magenta-PUD-Pigmentdispersion handelte es sich um eine klare, fluoreszierende pinkfarbene Lösung. Eine kleine Menge

von Feststoffen setzte sich nach mehreren Wochen ab, wobei es sich um nicht verkapselte Pigmente zu handeln schien. Die durchschnittliche Partikelgröße der verkapselten Magenta-PUD-Pigmentdispersionspartikel betrug 25,83 nm, gemessen mit einem Zetasizer 6.34 von Malvern.

[0053] Bei der verkapselten TiO₂-Pigmentdispersion handelte es sich um eine weiße Lösung.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer verkapselten Pigmentdispersion, das Folgendes umfasst:
Herstellung eines Urethan-Prepolymers;
In-Reaktion-Bringen des Urethan-Prepolymers mit einem Neutralisierungsmittel;
Zugabe einer wässrigen Dispersion zum neutralisierten Prepolymer zur Bildung einer wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers; und
In-Reaktion-Bringen der wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers mit einem Chain-Extender ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylendiamin, 1,2-Propandiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Isophorondiamin, 4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, 1,4-Cyclohexandiamin, N-Hydroxymethylaminoethylamin, N-Hydroxyethylaminoethylamin, N-Hydroxypropylaminopropylamin, N-Ethylaminoethylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin und Triethylentetramin, wobei eine verkapselte Pigmentdispersion hergestellt wird;
wobei das Verfahren weiterhin einen Schritt der Zugabe eines Pigments umfasst, der vor dem In-Reaktion-Bringen der wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers mit einem Chain-Extender stattfindet;
wobei ein Schritt der Zugabe eines Pigments nach der Zugabe einer wässrigen Dispersion zum neutralisierten Prepolymer zur Bildung einer wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers und vor dem In-Reaktion-Bringen der wässrigen Dispersion des neutralisierten Prepolymers mit einem Chain-Extender stattfindet;
wobei die Polyurethan-Dispersion ein Reaktionsprodukt ist aus:
(a) einem Urethan-Prepolymer, wobei das Urethan-Prepolymer das katalytische Reaktionsprodukt darstellt aus:
(i) einem Polyol;
(ii) einem Polyisocyanat; und
(iii) einem inneren Tensid;
(b) einem Neutralisierungsmittel; und
(c) einem Chain-Extender ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylendiamin, 1,2-Propandiamin, 1,6-Hexamethylendiamin, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Isophorondiamin, 4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Dicyclohexylmethandiamin, 1,4-Cyclohexandiamin, N-Hydro-

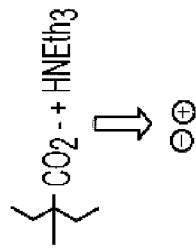
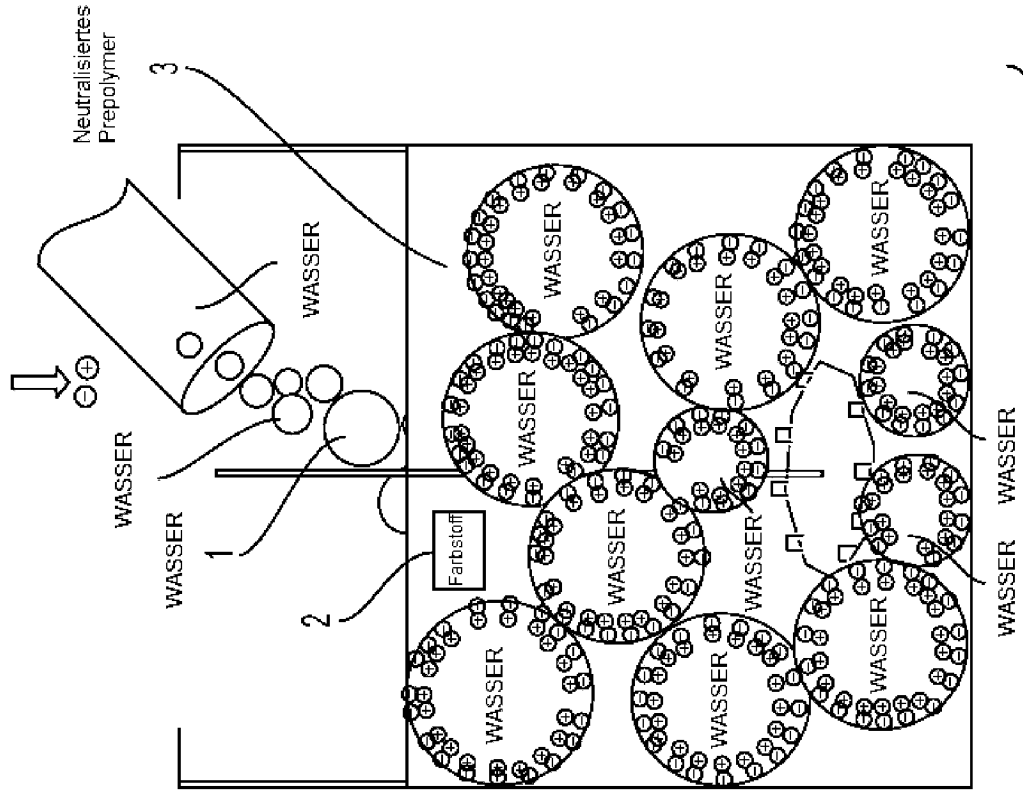
xymethylaminoethylamin, N-Hydroxyethylaminoethylamin, N-Hydroxypropylaminopropylamin, N-Ethylaminoethylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethylentriamin, Dipropylentriamin und Triethylen-tetramin; und ein Pigment, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus TiO_2 -Pigmenten, fluoreszierenden Pigmenten, phosphoreszierenden Pigmenten und Gemischen davon, wobei das Pigment gegenüber dem Polyisocyanat nicht reaktiv ist, wobei der Pigmentgehalt im Bereich von 0,1 bis 30 Prozent liegt, bezogen auf das Gewicht der verkapselten Pigmentdispersion; wobei das stöchiometrische Äquivalent für das Molverhältnis des inneren Tensids zum Polyol 0,5 bis 2 beträgt und das stöchiometrische Äquivalent für das Molverhältnis der NCO-Gruppen zur Gesamtheit der OH-Gruppen im Prepolymer 1 bis 3 beträgt; wobei die Menge des Neutralisierungsmittels im Bereich von 50 % bis 110 % der Menge des inneren Tensids liegt; wobei die Menge des Wassers von 20 bis 80 % beträgt, basierend auf dem Gesamtgewicht der wässrigen Dispersion; wobei die stöchiometrisch äquivalenten Menge des Chain-Extenders von 60 bis 100 Prozent der Menge des Prepolymers beträgt; wobei die Dispersion eine durchschnittliche Dispersionspartikelgröße von 50 nm bis 100 nm aufweist, und wobei das Pigment in der Polyurethan-Dispersion verkapselt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Dispersion bei Raumtemperatur eine Viskosität von $2 \cdot 10^{-3}$ bis 0,15 Pa·s (2 bis 150 cps) aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Dispersion bei Raumtemperatur eine Oberflächenspannung von 0,015 bis 0,065 N/m (15 bis 65 dyn/cm) aufweist.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Darstellung von neutralisiertem DMPS (inneres Tensid) in Form von (+) und (-) Ladungen

FIG. 1

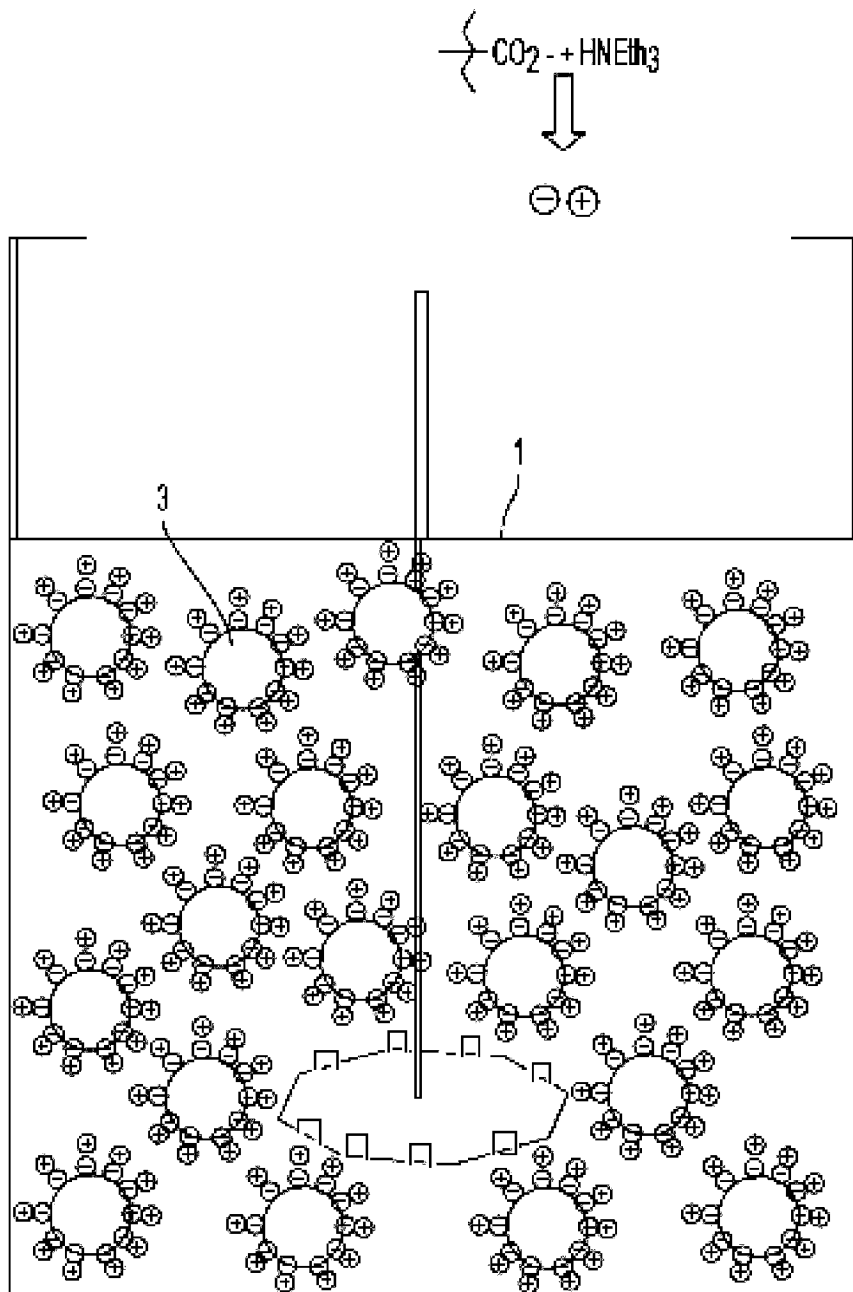


FIG. 2

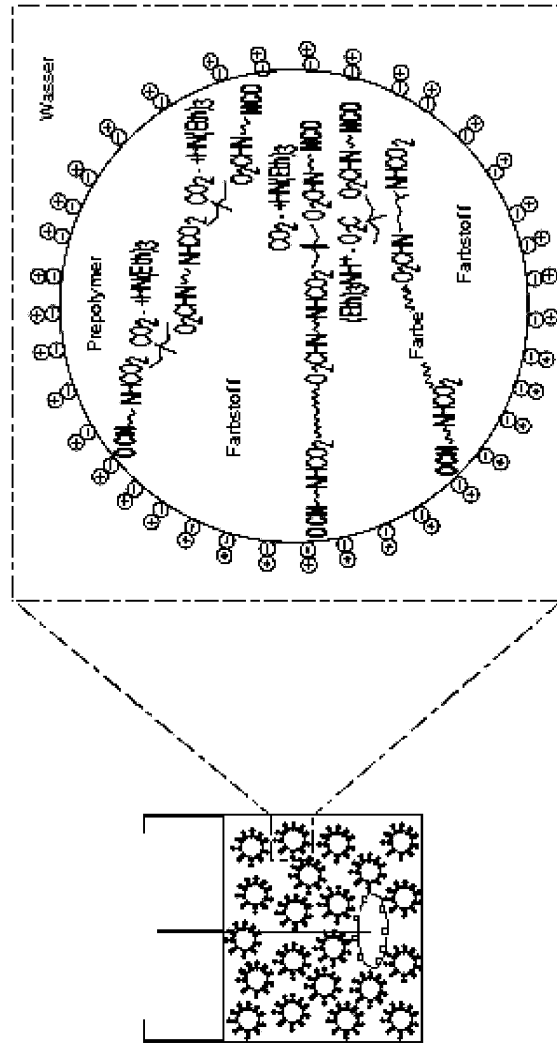


FIG. 3

