



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 25 156 T2** 2009.03.19

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 427 787 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 25 156.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/06308**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 754 642.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/102905**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.06.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **27.12.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **20.02.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **19.03.2009**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 11/00** (2006.01)
C09D 11/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
107901 14.06.2001 CH

(73) Patentinhaber:
Ciba Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:
**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
**BUJARD, Patrice, CH-4153 Reinach, CH; MURPHY,
Gerald Anthony, 4132 MuttENZ, CH;
HALL-GOULLE, Veronique, CH-4153 Reinach, CH;
STRAHM, Ulrich, CH-4147 Aesch, CH;
MENEHINI, Marco, CH-4132 MuttENZ, CH;
KÄNZIG, Alex, CH-4106 Therwil, CH**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM DRUCKEN UNTER VERWENDUNG EINER WÄSSRIGEN TINTENZUSAMMEN-
SETZUNG**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Bedrucken flacher Substrate, zum Beispiel von Papier, in dem eine wässrige Tintenzusammensetzung verwendet wird, die höhere aliphatische Carbonsäuresalze basischer Farbstoffe als Färbemittel umfaßt.

[0002] Sowohl Pigmente als auch Farbstoffe sind bisher als Färbemittel in Drucktinten verwendet worden. Farbstoff-basierende Tinten haben jedoch im Vergleich zu Pigmenttinten bestimmte Nachteile. Beispielsweise sind Farbstoffe wasserlöslich und behalten diese Fähigkeit auch, wenn sie auf dem Substrat getrocknet sind. Wenn daher die Farbstoffe auf dem Substrat mit Wasser in Kontakt kommen, lösen sie sich wieder auf und verschmieren oder bluten aus. Das Ergebnis der mangelnden Wasserbeständigkeit von Farbstoffen ist, daß bedruckte Produkte, die unter Verwendung dieser erzeugt wurden, beim Kontakt mit Wasser oder Feuchtigkeit unlesbar und/oder unansehnlich werden. Obgleich Pigmente wasserunlöslich sind, und die bedruckten Produkte, die unter Verwendung von Pigmenttinten erzeugt wurden, demgemäß eine gute Beständigkeit gegen Wasser aufweisen, sind Pigmente gegenüber Farbstoffen deutlich besser hinsichtlich der Farbstärke und -sättigung. Im Vergleich zu Farbstoffen verfügen Pigmente auch über einen höheren Lichtechtheitsgrad, mit dem Ergebnis, daß die bedruckten Produkte, die unter Verwendung von Pigmenttinten hergestellt wurden, wesentlich langsamer verblassen. In der Praxis waren daher Tintenzusammensetzungen, in denen die Färbemittel sowohl die Vorteile von Farbstoffen als auch die Vorteile von Pigmenten aufweisen, wünschenswert.

[0003] Überdies sollte die Verwendung umweltfreundlicher und zeitgemäßer Drucktintenzusammensetzungen, die auf Wasser basieren, möglich sein, ohne daß dies schädigende Wirkungen auf die anwendungsbezogenen Eigenschaften hat. Wasser-basierende Tinten sollten als Zusammensetzungen verstanden werden, in denen die Wasserkomponente 5 bis 100 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht aller flüchtigen Komponenten in der Tinte, beträgt. Der bevorzugte untere Grenzwert sind 20 Gew.-%, bevorzugt 50 Gew.-%, Wasser.

[0004] EP-A-0 921 166 offenbart wässrige Drucktinten, die Polymer/Farbstoff-Komplexe umfassen und sich durch eine gute Beständigkeit gegen Wasser, eine bessere Stabilität gegen Licht und eine gute Farbsättigung auszeichnen, zur Verwendung in Tintenstrahldruckverfahren.

[0005] US 2580205 offenbart eine nicht-wässrige Drucktinte, die im wesentlichen Kohlenstoffpigment in einem flüssigen Tintenvehikel, Farbstoff in einer höheren Fettsäure und ein Carbonsäurezinksalz umfaßt.

[0006] US 6110266 offenbart ein Pigmentpräparat, das ein Pigment, ein Dispergiermittel mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht größer als 1.000 und Wasser enthält. Das Pigmentpräparat kann ferner Färbemittel wie unter anderem basischen Farbstoff enthalten. Das Pigmentpräparat kann ferner Additive wie unter anderem Fettsäuren enthalten.

[0007] WO 97/09387 betrifft Tintenzusammensetzungen, die Wasser, oberflächenaktive Sole und Färbemittel, die unter anderem ein kationischer (basischer) Farbstoff sein können, enthalten.

[0008] Das Problem, das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, ist demgemäß die Bereitstellung eines neuen Druckverfahrens, in dem Wasser-basierende Tinten mit guten anwendungsbezogenen Eigenschaften verwendet werden. Das Verfahren gemäß der Erfindung sollte bevorzugt Drucke erzeugen, die sich durch eine gute Beständigkeit gegen Wasser und eine hohe Farbstärke und hohe Farbsättigung auszeichnen.

[0009] Die vorliegende Erfindung bezieht sich daher auf ein Verfahren zum Bedrucken flacher Substrate, wobei das Substrat unter Verwendung einer Tintenzusammensetzung, die

- a) einen basischen Farbstoff zusammen mit
- b) einer aliphatischen Carbonsäure mit mindestens vier Kohlenstoffatomen,

und Wasser umfaßt, bedruckt wird.

[0010] Die basischen Farbstoffe a) im Sinne von Färben, sind die, die sich während des Färbens kationisch verhalten und die mit anionischen Gruppen des zu färbenden Substrats, zum Beispiel einem Gewebe, unter Bildung von Salzen reagieren. Solche Farbstoffe sind zum Beispiel Xanthen-, Azin-, Oxazin-, Thiazin-, Methin- und Di- und Tri-arylmethan-Farbstoffe. Basische Farbstoffe umfassen einerseits die, in denen das Molekül ein Kation bildet, zum Beispiel die Triphenylmethane und die Azine, und andererseits auch die, die beispielsweise Amino- oder Alkylaminingruppen enthalten. Die basischen Farbstoffe liegen im allgemeinen in Form von löslichen Salzen, zum Beispiel Chloriden, Oxalaten, Zinkchloriddoppelsalzen, Carbonaten oder Sulfaten, vor. Der

Ausdruck „basische Farbstoffe“ soll auch ein strukturelles Merkmal anzeigen, und in diesem engeren Sinn einfach Farbstoffe kennzeichnen, in denen das Molekül ein Kation ist.

[0011] Geeignete basische Farbstoffe werden beispielsweise in Colour Index, 3. Aufl., Bd. 1, The Society of Dyers and Colourists (1971), 1607–1688 und auch in den jüngeren Auflagen des Colour Index oder in The Chemistry of Synthetic Dyes, Bd. II, K. Venkataraman, Academic Press Inc., Publishers, New York (1952), 705–795 beschrieben.

[0012] Bevorzugt beträgt die Menge an basischem Farbstoff a) in der Tintenzusammensetzung 0,01 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% und stärker bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Drucktinte.

[0013] Aliphatische Carbonsäuren mit mindestens vier Kohlenstoffatomen b), die für die gemäß der Erfindung verwendete Tinte geeignet sind, umfassen beispielsweise gesättigte oder einfach oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren, die unverzweigt linear oder verzweigt sind, zum Beispiel n-Buttersäure (C_4), n-Valeriansäure (C_5), verzweigte Isovaleriansäure (C_5), n-Hexansäure (C_6), Octansäure (C_8), Nonansäure (C_9), Decansäure (C_{10}), Laurinsäure (C_{12}), Myristinsäure (C_{14}), Palmitinsäure (C_{16}), Stearinsäure (C_{18}), einfach ungesättigte Ölsäure (C_{18}), zweifach ungesättigte Linolsäure (C_{18}), dreifach ungesättigte Linolensäure (C_{18}), Erucasäure (C_{22}) und Cerotinsäure (C_{26}); Carbonsäure, die auf Terpenen basieren, zum Beispiel acyclischen, monocyclischen oder bicyclischen C_{10} -Terpenen, acyclischen, monocyclischen, bicyclischen oder tricyclischen C_{15} -Sesquiterpenen, acyclischen, monocyclischen oder tricyclischen C_{20} -Diterpenen, bevorzugt tricyclischen C_{20} -Diterpenen, z. B. Abietinsäure, Dihydroabietinsäure und Tetrahydroabietinsäure; Carbonsäuren mit einem Steroidgerüst wie die Gallensäuren, zum Beispiel Cholansäure oder die entsprechenden Derivate, substituiert durch Hydroxy am Steroidgerüst, Cholsäure, Desoxycholsäure, Chenodesoxycholsäure und Lithocholsäure; und Carbonsäuren mit einem unsubstituierten oder C_1 - C_4 -Alkyl-substituierten C_5 - C_7 -Cycloalkylgerüst, zum Beispiel 4-Cyclohexylbuttersäure, 3-Cyclohexylpropionsäure, Cyclohexylelessigsäure, Cyclohexancarbonsäure, 4-Methylcyclohexancarbonsäure und Cyclopentancarbonsäure.

[0014] Die aliphatische Carbonsäure mit mindestens vier Kohlenstoffatomen b) in der gemäß der Erfindung verwendeten Tintenzusammensetzung ist bevorzugt eine C_4 - C_{24} -Carbonsäure, bevorzugt eine C_8 - C_{24} -Carbonsäure und stärker bevorzugt eine C_{12} - C_{24} -Carbonsäure. Die genannten Carbonsäuren sind unsubstituiert oder ferner substituiert, zum Beispiel durch Hydroxy oder Chlor, bevorzugt Hydroxy. Bevorzugt sind die genannten Carbonsäuren unsubstituiert.

[0015] Die als Komponente b) verwendete aliphatische Carbonsäure enthält eine oder mehrere, zum Beispiel zwei Carboxylgruppen, zum Beispiel Azelainsäure (C_9) oder Camphersäure (C_{10}), bevorzugt eine Carboxylgruppe, zum Beispiel die oben als Beispiel genannten aliphatischen Carbonsäuren.

[0016] Die aliphatische Carbonsäure b) in der gemäß der Erfindung verwendeten Tintenzusammensetzung ist stärker bevorzugt eine gesättigte oder einfach- oder mehrfach-ungesättigte C_{12} - C_{24} -Fettsäure, bevorzugt eine gesättigte oder einfach-ungesättigte C_{12} - C_{18} -Fettsäure.

[0017] Bevorzugt beträgt die Menge der aliphatischen Carbonsäure b) in der Tintenzusammensetzung 0,01 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% und stärker bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Drucktinte.

[0018] Die genaue Menge der als Komponente b) verwendeten aliphatischen Carbonsäure wird durch die vorherrschenden Bedingungen geregelt und beträgt zum Beispiel 0,01 bis 1 Moläquivalent(e), basierend auf dem basischen Farbstoff a). Sie wird vorteilhafterweise so ausgewählt, daß ein nennenswerter Teil des basischen Farbstoffes in der Tintenzusammensetzung in Form eines wasserunlöslichen Carbonsäuresalzes vorliegt. Es kann ein Überschuß der Carbonsäure b) verwendet werden, das heißt, mehr als ein Moläquivalent, basierend auf dem basischen Farbstoff a). In diesem Fall dient die überschüssige Carbonsäure, die nicht in Salzform gebunden ist, als Lösungsmittel oder Dispergiermittel für die Färbemittel in der Tinte.

[0019] Die überschüssige Carbonsäure, die nicht in Salzform gebunden ist, kann mit der in Salzform gebundenen Carbonsäure identisch oder eine andere sein.

[0020] Das Verfahren zur Herstellung der Drucktinten umfaßt vorteilhafterweise zunächst die separate Her-

stellung des Carbonsäuresalzes des basischen Farbstoffes, und dann das Dispergieren dieses in der wässrigen Tintenformulierung, die bereits alle verbleibenden Komponenten enthalten kann. Das Carbonsäuresalz wird zum Beispiel durch Auflösen des Farbstoffes in Wasser, Zugabe der erforderlichen Menge Carbonsäure und Isolieren des gebildeten wasserunlöslichen Salzes oder bevorzugt durch Auflösen des Farbstoffes in der flüssigen Carbonsäure hergestellt.

[0021] Bevorzugt umfaßt die gemäß der Erfindung verwendete wässrige Tintenzusammensetzung neben den oben angegebenen Komponenten a) und b) ein Pigment als eine weitere Komponente c).

[0022] Pigmente c), die für die gemäß der Erfindung verwendete Tinte geeignet sind, umfassen zum Beispiel anorganische Pigmente, z. B. Ruß, Titandioxid oder Eisenoxide; und organische Pigmente, z. B. die der Phthalocyanin-, Anthrachinon-, Perinon-, Indigoid-, Thioindigoid-, Diaoxazin-, Diketopyrrolopyrrol-, Isoindolinon-, Perylen-, Azo-, Chinacridon- und Metallkomplex-Reihe, wie Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, sowie herkömmliche Azofarbstoffe der β -Oxynaphthoesäure- und Acetoacetylid-Reihe und Metallsalze von Azofarbstoffen. Gemische aus verschiedenen Pigmenten oder Gemische aus einem anorganischen Pigment mit einem organischen Pigment können auch verwendet werden.

[0023] Geeignete organische Pigmente c) werden beispielsweise in Industrial Organic Pigments, W. Herbst, K. Hunger, 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997, 187 ff beschrieben. Im Prinzip kann irgendein gewünschtes Pigment als Komponente c) in der Tintenzusammensetzung, die gemäß der Erfindung verwendet wird, eingesetzt werden. Bevorzugt wird die Wahl des Pigments durch den Farbton, der geschaffen werden soll, festgelegt.

[0024] Bevorzugt beträgt die Menge an Pigment c) in der Tintenzusammensetzung 0,1 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% und stärker bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Drucktinte.

[0025] Günstige Färbemittelkombinationen des basischen Farbstoffes a) und des Pigments c) umfassen z. B. C.I. Basic Blue 145 mit C.I. Pigment Black 7 (0,1 bis 3 Gew.-% Maxilon® Blue TRL mit 30 bis 35 Gew.-% Unisperse® Black B-PI); C.I. Basic Blue 3 mit C.I. Pigment Blue 15:3 (1 bis 10 Gew.-% Maxilon® Blue 5G mit 20 bis 30 Gew.-% Unisperse® Blue G-PI); C.I. Basic Violet 16 mit C.I. Pigment Red 57 (1 bis 10 Gew.-% Maxilon® Red 2B mit 20 bis 30 Gew.-% Unisperse® Rubine 4BA-PA); C.I. Basic Red 46 mit C.I. Pigment Red 57 (1 bis 10 Gew.-% Maxilon® Red GRL mit 20 bis 30 Gew.-% Unisperse® Rubine 4BA-PA); C.I. Basic Red 51 mit C.I. Pigment Red 57 (1 bis 10 Gew.-% Maxilon® Red SL mit 20 bis 30 Gew.-% Unisperse® Rubine 4BA-PA); C.I. Basic Red 12 mit C.I. Pigment Red 57 (1 bis 10 Gew.-% Astraphloxin mit 20 bis 30 Gew.-% Unisperse® Rubine 4BA-PA); C.I. Basic Yellow 13 mit C.I. Pigment Yellow 13 (1 bis 10 Gew.-% Maxilon® Yellow 5GL mit 20 bis 30 Gew.-% Unisperse® Yellow BAW-PI); C.I. Basic Yellow 29 mit C.I. Pigment Yellow 13 (1 bis 10 Gew.-% Maxilon® Yellow GRL mit 20 bis 30 Gew.-% Unisperse® Yellow BAW-PI); C.I. Basic Yellow 92 mit C.I. Pigment Yellow 13 (1 bis 10 Gew.-% Maxilon® Yellow GRL mit 20 bis 30 Gew.-% Unisperse® Yellow BAW-PI). Maxilon® und Unisperse® sind eingetragene Markennamen der Ciba Spezialitätenchemie.

[0026] Bevorzugt enthält die gemäß der Erfindung verwendete Tintenzusammensetzung auch ein polymeres Bindemittelharz als eine Komponente d), das unter anderem als Dispergiermittel für die in der Drucktinte verwendeten Färbemittel und als ein Film-bildendes Mittel agiert. Das polymere Bindemittelharz d) ist zum Beispiel ein anionisches Polymer, bevorzugt ein Carbonsäuregruppen enthaltendes Polymer, erhalten durch Polymerisation oder Copolymerisation geeigneter Vinylmonomere, zum Beispiel jener der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Butylacrylat, Butylmethacrylat, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethacrylamid, Styrol, Butadien, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, Vinylpropionat, Maleinsäureanhydrid und Maleinsäure.

[0027] Das polymere Bindemittelharz d) kann aus den Monomeren durch irgendein geeignetes Polymerisationsverfahren, zum Beispiel durch Radikalpolymerisation in Lösung oder durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden.

[0028] Die folgenden Copolymere können als Beispiele für geeignete Bindemittelharze d) genannt werden: Styrol/Acrylsäurecopolymer, Styrol/Methacrylsäurecopolymer, Styrol/Acrylsäure/Methacrylatcopolymer, Styrol/Methacrylsäure/Methacrylatcopolymer, Styrol/Maleinsäurecopolymer, Styrol/Maleinsäure/Methacrylatcopolymer. Solche Harze sind auch kommerziell in Säureform oder in teilweise oder vollständig neutralisierter

Form erhältlich und sind beispielsweise unter den Markennamen Carboset® (BF Goodrich), Acrysol® (Rohm & Haas), Acryloid® (Rohm & Haas), Joncryl® (Johnson), Elvacit® (E.I. du Pont de Nemours) und Vinacryl® (Vinamul Ltd.) erhältlich. Geeignete Bindemittel sind in wässrigem Medium dispergierbar oder, wo geeignet, unter Zugabe von Basen in wässrigem Medium löslich.

[0029] Bevorzugt beträgt die Menge an Bindemittelharz d) in der Tintenzusammensetzung 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-% und stärker bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Drucktinte.

[0030] Die genaue Menge des Bindemittelharzes, das als Komponente d) verwendet wird, wird durch die vorherrschenden Bedingungen geregelt und beträgt zum Beispiel das 1,5-fache der Gesamtmenge, bezogen auf das Gewicht, oder mehr an Färbemittel in der Tinte.

[0031] Die Pigmente c) werden vorteilhafterweise in Drucktinten, die bereits in dispergierter Form vorliegen, verwendet.

[0032] In diesem Fall werden die Pigmente vorteilhafterweise so mit dem Dispergiermittel vermahlen, daß eine durchschnittliche Teilchengröße von 1 µm oder kleiner, bevorzugt eine durchschnittliche Teilchengröße von 0,05 bis 0,5 µm, erhalten wird. Ein definiertes Teilchenspektrum kann erhalten werden, wenn zum Beispiel die Pigmente naßgemahlen werden und das Teilchenspektrum kontinuierlich durch Laserteilchengrößenanalyse überwacht wird. Die üblichen Dispergiermittel wie zum Beispiel das oben beschriebene Bindemittelharz d) können zur Erzeugung von Pigmentdispersionen verwendet werden.

[0033] Vorteilhafterweise kann die wässrige Drucktinte außerdem eine Base zur Einstellung des pH-Wertes, zum Beispiel ein organisches Amin oder ein Alkalimetallhydroxid wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Lithiumhydroxid umfassen. Bevorzugt ist ein organisches Amin, z. B. Ammoniak, Aminomethylpropanol, Dimethylaminomethylpropanol, Dimethylethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Piperazin oder Piperidin oder Gemische davon, so daß sich beim Trocknen der Drucktinte die Base verflüchtigt und der daraus resultierende Film wasserunlöslich wird. Die Konzentration der Base ist so berechnet, daß die freien Carboxylgruppen des Bindemittelharzes und der aliphatischen Carbonsäure b), die gegebenenfalls in einem Überschuß zum basischen Farbstoff a) in der Drucktinte verwendet wird, in Form eines Aminsalzes vorliegen. Vorteilhafterweise ist die Drucktinte neutral bis schwach alkalisch und hat einen pH von beispielsweise 7,5 bis 10.

[0034] Die Drucktinten, die gemäß der Erfindung verwendet werden, können einen Löslichmacher oder ein Feuchthaltemittel, wie ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel, zum Beispiel einen C₁-C₄-Alkohol, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol oder Isobutanol; ein Amid, z. B. Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; ein Keton oder Ketonalkohol, z. B. Aceton, Methylisobutylketon, Diacetonalkohol; einen Ether, z. B. Tetrahydrofuran oder Dioxan; eine Stickstoff enthaltende, heterocyclische Verbindung, z. B. N-Methyl-2-pyrrolidon oder 1,3-Dimethyl-2-imidazolidon; ein Polyalkylenglycol, bevorzugt ein Polyethylenglycol mit niedrigem Molekulargewicht, mit einem Molekulargewicht von 100 bis 800, z. B. Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Polyethylenglycol 200, Polyethylenglycol 300, Polyethylenglycol 400 oder Polyethylenglycol 600, bevorzugt mit einem Molekulargewicht von 150 bis 400, oder ein Polypropylenglycol mit niedrigem Molekulargewicht, z. B. Dipropylenglycol, Tripropylenglycol, Polypropylenglycol P 400 oder Polypropylenglycol P 425; einen C₁-C₄-Alkylether eines Polyalkylenglycols, z. B. Diethylenglycolmonobutylether, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethanol oder 2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethanol; ein C₂-C₆-Alkylenglycol oder ein Thioglycol, z. B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, 1,5-Pentandiol, Thiodiglycol, Hexylenglycol; ferner ein Polyol, z. B. Glycerol oder 1,2,6-Hexantriol; oder einen C₁-C₄-Alkylether eines mehrwertigen Alkohols, z. B. 2-Methoxyethanol oder 1-Methoxypropan-2-ol; beispielsweise in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 25 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Drucktinte, umfassen.

[0035] Die Drucktinten, die gemäß der Erfindung verwendet werden, können Verdickungsmittel natürlichen oder synthetischen Ursprungs unter anderem zur Einstellung der Viskosität umfassen.

[0036] Beispiele für Verdickungsmittel, die genannt werden können, umfassen kommerziell erhältliche Alginatverdickungsmittel, Stärkeether und Johannisbrotmehlether, bevorzugt Natriumalginat allein oder in Beimischung mit modifizierter Cellulose, besonders bevorzugt mit 20 bis 25 Gew.-% Carboxymethylcellulose. Ferner können als synthetische Verdickungsmittel beispielsweise jene, die auf Poly(meth)acrylsäuren oder Poly(meth)acrylamiden basieren, genannt werden.

[0037] Die Tinten können solche Verdickungsmittel in einer Menge von beispielsweise 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Tinte, enthalten.

[0038] Weitere Additive, die in den Drucktinten, die gemäß der Erfindung verwendet werden, vorliegen können, umfassen oberflächenaktive Mittel und Benetzungsmittel in einer Menge von beispielsweise 0 bis 1 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Tinte. Geeignete oberflächenaktive Mittel und Benetzungsmittel umfassen die kommerziell erhältlichen anionischen oder nicht-ionischen oberflächenaktiven Mittel.

[0039] Ferner können die Drucktinten außerdem die üblichen Additive, z. B. Entschäumer oder bevorzugt Substanzen, die das Pilz- und/oder Bakterienwachstum hemmen, umfassen. Solche Additive werden für gewöhnlich in Mengen von 0 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Tinte, verwendet.

[0040] Geeignete Konservierungsmittel umfassen Formaldehyd ergebende Mittel, z. B. Paraformaldehyd und Trioxan, bevorzugt wässrige Formaldehydlösungen, zum Beispiel 30- bis 40 gew.-%ige Formaldehydlösungen, Imidazolverbindungen, z. B. 2-(4-Thiazolyl)benzimidazol, Thiazolverbindungen, z. B. 1,2-Benzisothiazolin-3-on oder 2-n-Octylisothiazolin-3-on, Iodverbindungen, Nitrile, Phenole, Halogenalkylthioverbindungen oder Pyridinderivate, bevorzugt 1,2-Benzisothiazolin-3-on oder 2-n-Octylisothiazolin-3-on.

[0041] Die Drucktinten können auf herkömmliche Art und Weise durch Vermischen der einzelnen Komponenten, zum Beispiel mit der gewünschten Menge Wasser, hergestellt werden. Schwebstoffe und unlösliche Komponenten in den Tinten werden beispielsweise durch Filtration durch Filter mit einer Porengröße von 0,5 bis 5 µm entfernt.

[0042] Das Verfahren gemäß der Erfindung ist zum Bedrucken einer breiten Vielzahl von Materialien, z. B. Papier und beschichtete Arten von Papier, wie Tapete, Dekorpapier und bevorzugt Verpackungsmaterialien aus Papier, Metallen und Kunststoffen wie Aluminium, weichem und hartem PVC, Polyamidfilmen und Polystyrolfilmen, Celluloseacetatfilmen, Polyethylen-, Polypropylen- und Polyesterfilmen, Glas, Keramiken, Regeneratcellulosefilm, beschichtete Arten von Regeneratcellulosefilm, und Gewebe beispielsweise aus Cellulose, Seide, Wolle oder synthetischen Polyamiden, Polyester oder Polyacrylnitril geeignet. Gemäß der Erfindung ist das Bedrucken von Papier vorteilhaft.

[0043] Bevorzugt ist ein Verfahren gemäß der Erfindung, in dem Papier mit einer Tintenzusammensetzung, umfassend

- a) einen basischen Farbstoff,
- b) eine C₁₂-C₂₄-Carbonsäure,
- c) ein Pigment,
- d) ein Bindemittelharz

und Wasser bedruckt wird.

[0044] Besonders bevorzugt ist ein Verfahren gemäß der Erfindung, in dem Papier mit einer Tintenzusammensetzung, enthaltend

- a) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, eines basischen Farbstoffes zusammen mit
- b) 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, einer C₁₂-C₂₄-Carbonsäure,
- c) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, eines Pigments und
- d) 0,1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, eines Bindemittelharzes, jeweils basierend auf dem Gesamtgewicht der Drucktinte, und Wasser

bedruckt wird.

[0045] Das Verfahren gemäß der Erfindung wird unter Verwendung von Druckverfahren, die in der Reproduktions- und Duplizierttechnologie üblich sind, zum Beispiel des Hochdruckverfahrens, wie Flexodruck, Holzschnitte oder Linienschnitte, des Flachdruckverfahrens, wie Offsetdruck, Blechdruck, Lithographie und Photo-druck, des Tiefdruckverfahrens, wie Kupferstich, Ätzen, Stahlstich, des Porendruckverfahrens, das auch als Siebdruck bezeichnet wird, oder des Tintenstrahl-druckverfahrens, das insbesondere im Bürosektor in der letzten Zeit immer wichtiger geworden ist, angewendet.

[0046] Die gemäß der Erfindung erzeugten Drucke zeigen eine gute Lichtechtheit und gute Wasserbeständigkeitseigenschaften. Sie zeichnen sich insbesondere durch hohe Farbbrillanz und hohe Farbstärke aus. Die

gemäß der Erfindung verwendeten Drucktinten sind lagerfähig und zeigen über einen längeren Lagerzeitraum keine Agglomeration oder Ausfällung.

[0047] Die folgenden Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung. Sofern nicht etwas anderes angegeben ist, sind die Temperaturen in Grad Celsius angegeben und Prozentsätze beziehen sich auf Gewichtsprozent.

Beispiel 1

- (i) Eine klare Lösung wurde durch Vermischen von
50,0 g Vinacryl® 4025 (Vinamul Ltd.)
47,5 g Wasser, deionisiert
1,0 g Tributylphosphat
2,5 g Ammoniak (25%)
hergestellt.
- (ii) 12,5 g Maxilon® Blue TRL-Carbonat, Ciba Spezialitätenchemie (C.I. Basic Blue 145) wurden in 87,5 g Octansäure gelöst.
- (iii) Zur Herstellung einer Drucktinte wurden 40 g der gemäß (i) erhaltenen Lösung mit 1,6 g der gemäß (ii) erhaltenen Lösung und 0,1 g eines Konservierungsmittels (Forafac® D 1110) gemischt.

[0048] Die gemäß (iii) erhaltene Tinte wurde unter Verwendung einer 12 µm-Beschichtungsmaschine auf Kraftpapier gedruckt und die resultierenden Drucke wurden getrocknet.

[0049] Für den Test der Wasserbeständigkeit wurde der getrocknete Druck (2 × 4 cm) zwischen zwei Lagen Filterpapier (5 × 10 cm) gelegt, mit Wasser getränkt und das resultierende Sandwich wurde zwischen zwei Glasplatten geklemmt. Die Anordnung wurde 24 Stunden in feuchter Umgebung gelagert. Es war nur eine leichte Blaufärbung des mit dem Druck in Kontakt gebrachten Papierbogens festzustellen und es war keine Migration des Farbstoffes in den Papierbogen zu beobachten.

[0050] Durch das Fortsetzen der Herstellung der Tinte in der oben unter (iii) genannten Art und Weise, jedoch anstelle von 1,6 g der gemäß (ii) erhaltenen Lösung unter Verwendung einer entsprechenden Menge Maxilon® Blue TRL-Carbonat ohne Octansäure und Testen der Wasserbeständigkeit eines Drucks auf Kraftpapier, erhalten in der oben gezeigten Art und Weise, unter Verwendung der zuvor beschriebenen Anordnung unter identischen Bedingungen, war eine sehr starke Blaufärbung und eine deutliche Migration des blauen Farbstoffes in das Papier, das mit dem Druck in Kontakt gebracht wurde, festzustellen.

Beispiel 2

- (i) 2,0 g Maxilon® Yellow GRL-Carbinolbase, Ciba Spezialitätenchemie (C.I. Basic Yellow 29) wurden in 2,0 g Ölsäure gelöst.
- (ii) 4,0 g der gemäß (i) erhaltenen Lösung wurden mit 3,7 g der gemäß Beispiel 1(i) erhaltenen klaren Lösung gemischt.
- (iii) eine 10%ige Pigmentdispersion wurde durch Mischen von 28,6 g Unisperse® Yellow BAW PI, enthaltend C.I. Pigment Yellow 13, Ciba Spezialitätenchemie, 40,0 g der gemäß Beispiel 1(i) erhaltenen klaren Lösung und 11,4 g deionisiertem Wasser hergestellt.

Beispiel 2a

- (i) 2,0 g C.I. Basic Yellow 92 wurden in 2,0 g Ölsäure gelöst.
- (ii) 4,0 g der gemäß (i) erhaltenen Lösung wurden mit 3,7 g der gemäß Beispiel 1(i) erhaltenen klaren Lösung gemischt.
- (iii) eine 10%ige Pigmentdispersion wurde durch Mischen von 28,6 g Unisperse® Yellow BAW PI, enthaltend C.I. Pigment Yellow 13, Ciba Spezialitätenchemie, 40,0 g der gemäß Beispiel 1(i) erhaltenen klaren Lösung und 11,4 g deionisiertem Wasser hergestellt.

[0051] Die in der folgenden Tabelle 1 aufgelisteten Tinten 1 bis 6 wurden durch das Mischen der in Tabelle 1 in den darin spezifizierten Mengen angezeigten Komponenten erhalten.

Tabelle 1

Tinte Nr.	Pigmentdispersion gemäß (iii), in [g]	Farbstoffgemisch gemäß (ii), in [g]	klare Lösung gemäß Beispiel 1(i), in [g]	deionisiertes Wasser, in [g]
1	10	0	24	15,9
2	15	0	24	10,9
3	25	0	20	4,9
4	30	0	18	1,9
5	10	12,5	12,8	14,6
6	15	12,5	12,8	9,65

[0052] Die Tinten 1 bis 6 gemäß Tabelle 1 wurden auf APCOII/II-Papier unter Verwendung einer 12 µm-Beschichtungsmaschine gedruckt und die erhaltenen Drucke wurden getrocknet.

[0053] Die unter Verwendung der Tinten 1 bis 6 erhaltenen getrockneten Drucke wurden spektrophotometrisch bewertet. Die Farbwerte im L*C*h-Farbsystem und die Tontiefen der Drucke sind in Tabelle 2 angegeben. Die notierten Werte gelten für den Standard-Lichttyp D₆₅ und für den 10°-Standardbeobachter (CIE 1964). Glanz wird ausgeschlossen. Der Gehalt an Färbemittel, der in jeder Tinte vorhanden ist, ist in der zweiten Spalte der Tabelle angegeben. Die Drucktinten 5 und 6, die gemäß der Erfindung verwendet werden, umfassen neben dem Pigment ein Farbstoff/Oleatsalz.

Tabelle 2

Tinte Nr.	Gehalt an Färbemittel	L*	C*	h*	Tontiefe
1	2 Gew.-% Pigment	87,3	117,2	88,8	3,03
2	3 Gew.-% Pigment	86,9	118,6	88	3,21
3	5 Gew.-% Pigment	85,8	117,2	86,1	2,73
4	6 Gew.-% Pigment	85,4	116,8	85,5	2,64
5	2 Gew.-% Pigment + 0,5 Gew.-% Farbstoff/Oleat	86	122,1	86,7	4,64
6	3 Gew.-% Pigment + 0,5 Gew.-% Farbstoff/Oleat	85,5	121,6	85,8	4,19

[0054] Die Tabelle zeigt, daß die gemäß der Erfindung erhaltenen Drucke eine deutlich höhere Tontiefe und eine höhere Farbsättigung C* im Vergleich zu Druckten, die unter Verwendung von Tinten erzeugt wurden, die nur ein Pigment als Färbemittel umfassen, zeigen.

Beispiel 3:

(i) 2,4 g Maxilon® Red GRL/Oleatsalz (hergestellt durch Auflösen von Maxilon®Red GRL, Ciba Spezialitätenchemie (C.I. Basic Red 46) in Ölsäure) wurden mit 7,6 g der gemäß Beispiel 1(i) erhaltenen klaren Lösung gemischt.

(ii) 2,0 g des gemäß (i) erhaltenen Gemisches wurden mit 7,14 g Unisperse® Rubine 4BA-PA, enthaltend C.I. Pigment Red 57, Ciba Spezialitätenchemie, gemischt.

(iii) Zur Herstellung einer Drucktinte wurde das gemäß (ii) erhaltene Gemisch mit 30,0 g der gemäß Beispiel 1(i) erhaltenen klaren Lösung verdünnt und dann mit deionisiertem Wasser auf 50,0 g gebracht.

[0055] Die gemäß (iii) erhaltene Tinte wurde unter Verwendung einer 12-µm-Beschichtungsmaschine auf Kraftpapier gedruckt, und der resultierende Druck wurde getrocknet.

[0056] Ein Druck, der in entsprechender Art und Weise unter Verwendung einer Tinte, die kein Farbstoff/Oleatsalz enthält, erhalten wurde, hatte eine geringere Tontiefe, wie aus der folgenden Tabelle 3 in bezug auf die spektrophotometrisch bestimmten Tontiefen ersichtlich ist. Der gemäß der Erfindung erhaltene Druck wurde unter Verwendung von Tinte 1 erhalten und der Vergleichsdruck wurde unter Verwendung von Tinte 2 erhalten.

Tabelle 3

Tinte Nr.	Gehalt an Färbemittel	C*	H	Tontiefe
1	3 Gew.-% Pigment + 0,5 Gew.-% Farbstoff/Oleat	68,3	27,8	1,9
2	5 Gew.-% Pigment	68,4	27,0	1,6

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken eines flachen Substrats, wobei das Substrat mit einer Tintenzusammensetzung, umfassend

- a) einen basischen Farbstoff zusammen mit
 - b) einer aliphatischen Carbonsäure mit 4-24 Kohlenstoffatomen,
- und Wasser, bedruckt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Tintenzusammensetzung als eine weitere Komponente

- c) ein Pigment umfaßt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei die Tintenzusammensetzung als eine weitere Komponente

- d) ein Bindemittelharz umfaßt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Tintenzusammensetzung als Komponente b) eine C₈-C₂₄-Carbonsäure, speziell eine C₁₂-C₂₄-Carbonsäure umfaßt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Menge an basischem Farbstoff a) in der Tintenzusammensetzung 0,01 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% und speziell 0,1 bis 5 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Drucktinte, beträgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Menge an aliphatischer Carbonsäure b) in der Tintenzusammensetzung 0,01 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-% und speziell 0,1 bis 5 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Drucktinte, beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Menge an Pigment c) in der Tintenzusammensetzung 0,1 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 Gew.-% und speziell 1 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Drucktinte, beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Menge an Bindemittelharz d) in der Tintenzusammensetzung 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-% und speziell 1 bis 10 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Drucktinte, beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das zu bedruckende flache Substrat Papier ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei Papier mit einer Tintenzusammensetzung, umfassend

- a) einen basischen Farbstoff,
 - b) eine C₁₂-C₂₄-Carbonsäure,
 - c) ein Pigment,
 - d) ein Bindemittelharz
- und Wasser, bedruckt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen