



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 479 T2 2005.10.27**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 277 811 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C09D 11/00**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 479.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 015 790.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **15.07.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **06.10.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.10.2005**

(30) Unionspriorität:
2001215372 16.07.2001 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH, DE, FR, GB, LI

(73) Patentinhaber:
Orient Chemical Industries, Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:
**Imanishi, Keishi, Minoh-shi, Osaka-fu, JP;
Yamasaki, Yasuhiro, Neyagawa-shi, Osaka-fu, JP**

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: **Rot leuchtende Tintenzusammensetzung**

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 betrifft rot leuchtende Tintenzusammensetzungen, die einen Europiumkomplex enthalten, dessen Absorptionswellenlänge innerhalb des ultravioletten Bereichs liegt und dessen Fluoreszenz-Lumineszenz-Bereich innerhalb des roten Bereichs liegt.

[0002] In den letzten Jahren kam der Begriff „funktionelle organische Verbindung“ in Gebrauch und organische Substanzen zur Verwendung in elektronischen oder optischen Geräten wurden rege untersucht. Unter derartigen Substanzen sind leuchtende Verbindungen (selbstleuchtende Verbindungen) bekannt, die in der Lage sind, ein Photolumineszenz-(PL)-Phänomen zu zeigen.

[0003] Eine Anwendung der leuchtenden Verbindungen ist Sicherheitstinte. Die Sicherheitstinte ist eine Tinte, bei der die Schrift unter sichtbarem Licht unsichtbar ist, jedoch emittiert die Schrift Licht, wenn sie mit ultravioletten Strahlen, z. B. einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wird, und man kann die aufgezeichnete Information lesen.

[0004] Die Sicherheitstinte wird zur Verhinderung von Fälschung oder zur Verhinderung von Kopieren oder der Aufzeichnung einer geheimen Information verwendet. Zum Beispiel, wenn Chargennummern oder Artikelcodierungen mit einer Sicherheitstinte aufgezeichnet werden, wird es einfach, die Verteilungswege der Waren zu verfolgen oder die Herstellung oder Verteilung von gefälschten Produkten zu verhindern, und die Gefahr der Manipulation oder Beschädigung der aufgezeichneten Informationen wird verringert, da die Information unter sichtbarem Licht unsichtbar ist.

[0005] In der Japanischen Offenlegungsschrift Nr. 2000-144029 wird eine Tintenzusammensetzung mit den folgenden Merkmalen vorgeschlagen: innerhalb des sichtbaren Bereichs des Lichts im Wesentlichen unsichtbar zu sein; einen Europium-(Eu)-Komplex zu enthalten, der bei einer Wellenlänge von $615 \pm 20 \mu\text{m}$ ein Emissionszentrum aufweist, wenn er ultravioletten Strahlen ausgesetzt wird; ein Polyvinylharz zu enthalten; als einen neutralen Liganden mindestens eine Verbindung vom Phosphorsäuretyp zu enthalten, der aus einer Phosphinoxid-Verbindung, einer Phosphinsulfid-Verbindung und einer Phosphin-Verbindung ausgewählt ist; und nicht weniger als 94% Wasser und/oder Ethanol in einem Lösungsmittel zu enthalten.

[0006] In der Japanischen Offenlegungsschrift Nr. 2000-160083 wird eine Tintenzusammensetzung für das Tintenstrahldrucken vorgeschlagen, die als ein leuchtendes Material 0,001 bis 5 Gew.-% der 4,4,4-Trifluor-1-(2-thienyl)-1,3-butandionat-Europium-Chelatverbindung enthält und auch nicht weniger als 70 Gew.-% eines alkoholischen Lösungsmittels als Lösungsmittel enthält.

[0007] Mit Bezug auf die Tintenzusammensetzung, die einen Europiumkomplex als leuchtende Verbindung verwendet, sind bekannt: eine wässrige Tinte, die sichtbar wird, wenn sie mit ultravioletten Strahlen bestrahlt wird (Japanische Patentveröffentlichung Nr. S54(1979)-22336), ein fluoreszierender Europiumkomplex für thermischen Transfer (Japanische Patentveröffentlichung Nr. H6(1994)-15269), eine leuchtende Tintenzusammensetzung, die einen Europiumkomplex enthält, wobei ein zweizähliger Ligand, z. B. ein Bipyridinderivat oder ein Phenantrolinderivat, das Europiumatom komplex bindet (Japanische Offenlegungsschrift Nr. H3(1991)-50291) und eine Tintenzusammensetzung, die einen Tetra(benzoyltrifluoracetat)Europium-Komplex mit einem Ammoniumsalz als Gegenion enthält (Japanische Offenlegungsschriften Nr. S64(1989)-6085 und Nr. S64 (1989)-26583).

[0008] US-A-5,837,042 und WO-A-97/10307 beschreiben Tintenstrahlzusammensetzungen, die einen fluoreszierenden farbgebenden Stoff, einen Trägerstoff für die Tinte und gegebenenfalls ein oder mehrere Bindemittelharze umfassen. Der farbgebende Stoff umfasst ein Seltenerdmetall und einen Chelatliganden, ist durch ultraviolettes Licht mit einer Wellenlänge von etwa 275 nm bis etwa 400 nm anregbar und fluoresziert bei einer Wellenlänge von etwa 550 nm bis etwa 700 nm.

[0009] US-A-5,693,693 offenbart unsichtbare Tinten auf Wachsbasis, die Licht bei verschiedenen Wellenlängen im sichtbaren Bereich emittieren, wenn sie durch UV-Licht angeregt werden.

[0010] US-A-5,542,971 betrifft Tinten, die bei verschiedenen Wellenlängen der einfallenden Strahlung selektiv anregbar sind.

[0011] US-A-4,833,311 beschreibt ein Sicherheits-Markierungsverfahren, ein Gerät zum Detektieren einer Sicherheits-Markierung, Treuhand-Dokumente, die mit Sicherheits-Markierungen bereitgestellt werden, indem

auf Seltenerdmetalle-Komplexbildner zurückgegriffen wird, die aus mindestens zwei seltenen Erden bestehen und bei denen die Fluoreszenz-Wellenlängen als Funktionen der Temperatur variieren, und ein Treuhand-Dokument, das einen solchen Komplexbildner (solche Komplexbildner) enthält.

[0012] JP-A-01 026 583 offenbart Lumineszenzverbindungen der Formel I, wie definiert, sowie Tintenzusammensetzungen und Polymerzusammensetzungen, die diese Verbindung enthalten. Die Lumineszenzverbindung von JP-A-01 026 583 ist ein Ammoniumsalz eines Europiumkomplexes mit Thenoyltrifluoracetat-Liganden.

[0013] JP-A-01 006 085 offenbart Lumineszenzverbindungen der Formel I, wie definiert, sowie Tintenzusammensetzungen und Polymerzusammensetzungen, die diese Verbindung enthalten. Die Lumineszenzverbindung von JP-A-01 006 085 ist ein Ammoniumsalz eines Europiumkomplexes mit Benzoyltrifluoracetat-Liganden.

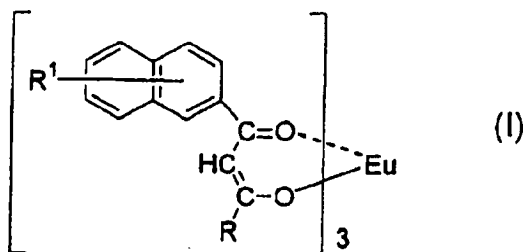
[0014] US-A-3,473,027 offenbart ein Verfahren zur Aufzeichnung und zum Gewinnen von Informationen unter Verwendung von Photolumineszenz-Tinten, die unter ultravioletter Beleuchtung lumineszieren.

[0015] Betrachtet man die praktische Verwendung als Sicherheitstinte, ist es erforderlich, dass eine Schrift oder eine Sicherheits-Information, die mit der Tinte aufgezeichnet ist, Licht in solch einem Ausmaß emittiert, dass die Tinte deutlich sichtbar ist, wenn sie mit ultravioletten Strahlen, z. B. einer Schwarzlichtlampe (365 nm-Licht) bestrahlt wird. Jedoch weisen die herkömmlichen leuchtenden Verbindungen oder Tintenzusammensetzungen eine unbefriedigende Emissionsintensität auf oder haben ein Stabilitätsproblem, wenn die Tinte Alkohol als Lösungsmittel enthält.

[0016] Deshalb besteht Bedarf nach der Bereitstellung einer rot leuchtenden Tintenzusammensetzung, die eine ausgezeichnete Emissionsintensität zeigt, so dass eine aufgezeichnete Schrift oder ein aufgezeichnetes Bild, das im Wesentlichen im Bereich des sichtbaren Lichts unsichtbar ist, visuell deutlich erkannt werden kann.

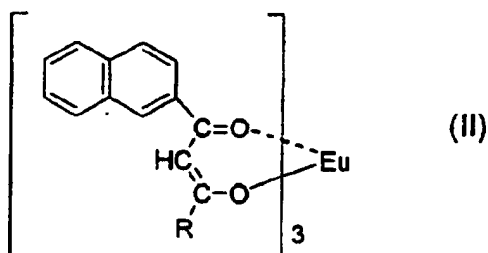
[0017] Die vorliegende Erfindung beabsichtigt die vorstehend beschriebenen, üblichen Probleme bezüglich der Emissionsintensität, der Stabilität der Tinten in Lösung und der Beständigkeit der Sicherheitsinformation zu lösen. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine rot leuchtende Tintenzusammensetzung bereitzustellen, die im Wesentlichen unter sichtbarem Licht farblos ist, jedoch eine Absorption innerhalb einer Wellenlänge im ultravioletten Bereich aufweist, wenn sie durch ultraviolettes Licht angeregt wird, die eine intensive Emission bei einer Wellenlänge nahe einer roten Farbe (600–635 nm) erzeugt.

[0018] Diese Aufgabe wurde durch eine rot leuchtende Tintenzusammensetzung gelöst, umfassend einen Europiumkomplex der folgenden Formel:



wobei R^1 ein Wasserstoffatom oder ein aus einem Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einem Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und einem Halogenatom ausgewählter Substituent ist, R ein aus einem Alkylrest, der Fluor umfasst, mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einem substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einem substituierten oder unsubstituierten Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ausgewählter Rest ist. Dieser kann die vorstehend erwähnte Aufgabe lösen.

[0019] Von den rot leuchtenden Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung ist eine rot leuchtende Tintenzusammensetzung, umfassend 0,001 bis 5,0 Gew.-% eines Europiumkomplexes der Formel:



bevorzugt,

wobei R ein aus einem Alkylrest, der Fluor umfasst, mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einem substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einem substituierten oder unsubstituierten Aralkylrest mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen und einem substituierten oder unsubstituierten Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ausgewählter Rest ist, und nicht weniger als 60 Gew.-% eines alkoholischen Lösungsmittels.

[0020] Es ist möglich eine Tintenzusammensetzung bereitzustellen, die auf den Gebieten der Bürodokumente, des verdeckten Drucks, wie Markierungen und Strichcodes auf verschiedenen Typen von Behältern, und auf dem Gebiet gedruckter Materialien mit Sicherheitsfunktionen nützlich ist, da sie im Wesentlichen unter sichtbarem Licht unsichtbar ist, jedoch unter ultraviolettem Licht eine intensive Emissionsfarbe im roten Bereich zeigt.

[0021] Bisher waren β -Diketon-Komplexe vom Seltenerdmetall-, d. h. vom Europium-Typ als rot leuchtende Verbindungen für eine Tintenzusammensetzung bekannt. Zu derartigen Europiumkomplexen gibt es viele Vorschläge bezüglich Europiumkomplexen vom Thenoyltrifluoracetone- oder Benzotrifluoracetone-Typ, die als neutralen Liganden einen einzähnigen oder zweizähnigen Liganden aufweisen. Jedoch ist keine Tintenzusammensetzung bekannt, die einen Europiumkomplex vom Naphthoyltrifluoracetone-Typ enthält, der frei von einem neutralen Liganden ist.

[0022] [Fig. 1](#) zeigt die Emissionsspektren der leuchtenden Verbindungen 1 bis 3 und der Verbindungen der Vergleichsbeispiele 1 bis 4, die in den Synthesebeispielen erhalten wurden;

[0023] [Fig. 2](#) zeigt die Emissionsspektren der Tintenzusammensetzungen der Beispiele 2, 3 und 4 und der Vergleichsbeispiele 1, 2, 3 und 4, unter Verwendung eines Polyvinylpyrrolidon-Harzes;

[0024] [Fig. 3](#) zeigt die Emissionsspektren der Tintenzusammensetzungen der Beispiele 5, 6 und 7 und der Vergleichsbeispiele 5, 6, 7 und 8, unter Verwendung eines Polyvinylbutyral-Harzes; und

[0025] [Fig. 4](#) zeigt die Emissionsspektren der Tintenzusammensetzungen der Beispiele 8, 9 und 10 und der Vergleichsbeispiele 9, 10, 11 und 12, unter Verwendung eines Polyacrylat-Harzes.

[0026] Die leuchtenden Verbindungen der Formel (I) oder (II), die in den rot leuchtenden Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten sind, sind Europiumkomplexe von einem Typ, die im ultravioletten Licht anregbar sind, wobei drei Moleküle des bestimmten β -Diketon-Derivats mit einer daran gebundenen 2-Naphthylgruppe an ein dreiwertiges Europiumatom (Seltenerdmetall) koordinieren.

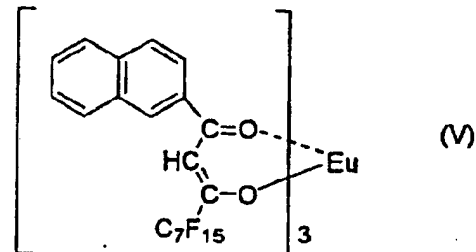
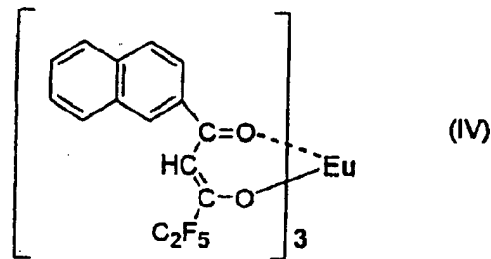
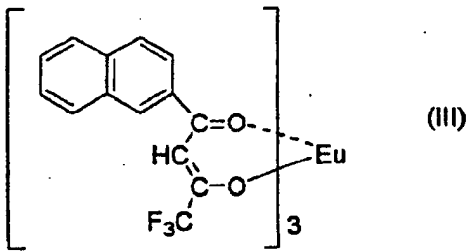
[0027] In Formel (I) kann der Substituent R^1 in dem 2-Naphthylrest ein Alkylrest, ein Alkoxyrest oder ein Halogenatom sein. Genauer ist der Substituent R^1 in dem 2-Naphthylrest ausgewählt aus einem Alkylrest mit 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, einem Alkoxyrest mit 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und einem Halogenatom.

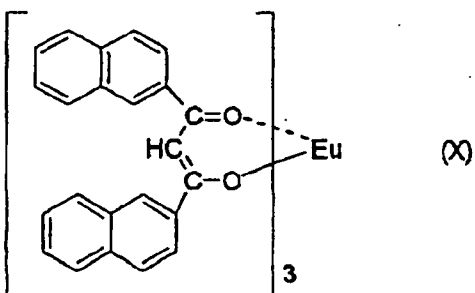
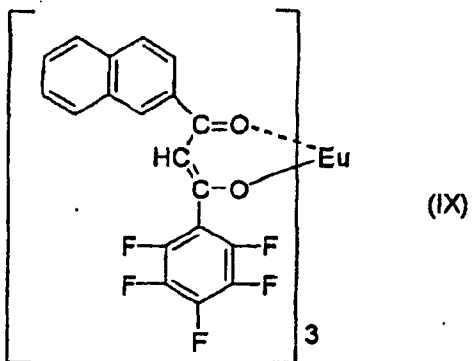
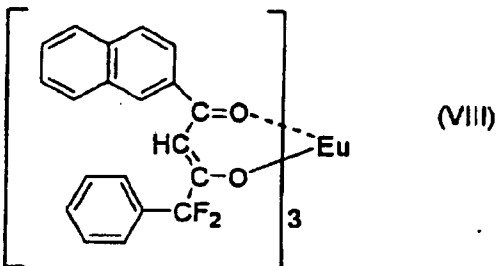
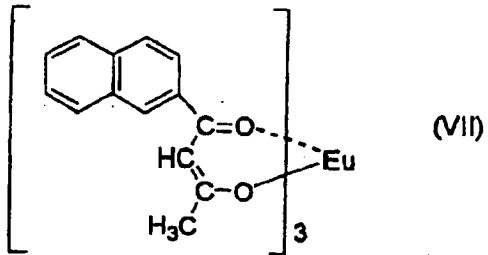
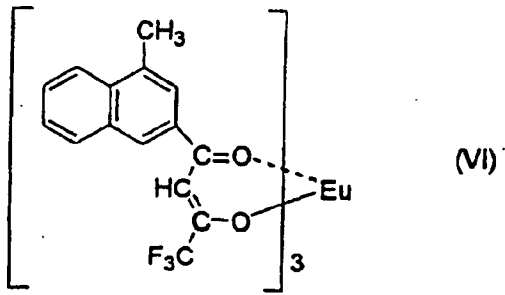
[0028] Bestimmte Beispiele des 2-Naphthylrests schließen eine 2-Naphthylgruppe, einen 2-Naphthylrest, der mit einem Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, wie einer 1-Methyl-2-naphthylgruppe, 3-Methyl-2-naphthylgruppe, 4-Methyl-2-naphthylgruppe, 5-Methyl-2-naphthylgruppe, 6-Methyl-2-naphthylgruppe, 7-Methyl-2-naphthylgruppe, 8-Methyl-2-naphthylgruppe und einer 4-Ethyl-2-naphthylgruppe; einen 2-Naphthylrest mit einem Alkoxyrest, der 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, substituiert ist, wie eine 1-Methoxy-2-naphthylgruppe, 3-Methoxy-2-naphthylgruppe, 4-Methoxy-2-naphthylgruppe, 5-Methoxy-2-naphthylgruppe, 6-Methoxy-2-naphthylgruppe, 7-Methoxy-2-naphthylgruppe, 8-Methoxy-2-naphthylgruppe und eine 6-Ethoxy-2-naphthylgruppe; und einen mit Halogen substituierten 2-Naphthylrest ein.

[0029] Der Rest R in der Formel (I) oder (II) kann ein Fluor-haltiger Alkylrest, ein substituiertes oder unsub-

tituierter Alkylrest, ein substituierter oder unsubstituierter Aralkylrest oder ein substituierter oder unsubstituierter Arylrest sein. Genauer ist R ein Fluor-haltiger Alkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie eine CF_3 -Gruppe, CHF_2 -Gruppe, CH_2F -Gruppe, C_2F_5 -Gruppe, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ -Gruppe, $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ -Gruppe, C_7F_{15} -Gruppe oder eine $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ -Gruppe (wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist); ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie eine Methylgruppe, Ethylgruppe und Isopropylgruppe; ein Aralkylrest mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie eine Benzylgruppe und ein Benzylrest, der mit mindestens einem Fluoratom substituiert ist; eine Phenylgruppe; ein Phenylrest mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, der mit einem Fluoratom oder einem Alkylrest substituiert ist; und ein Arylrest mit 10 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie eine Naphthylgruppe. Der Rest R ist im Allgemeinen bevorzugt eine CF_3 -Gruppe und ist insbesondere bevorzugt ein Perfluoralkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie eine $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ -Gruppe (wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist) und ein Perfluoralkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen.

[0030] Bestimmte Beispiele der Europiumkomplexe (I) oder (II), die in den Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten sind, sind wie folgt:





[0031] Die Europiumkomplexe (I) oder (II), die in den Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten sind, können ohne weiteres durch Erhitzen und Mischen von beispielsweise 4,4,4-Trifluor-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion (3 mol) als ein β -Diketon-Derivat und dreiwertigem Europiumchlorid (1 mol) in Gegenwart von 1 N NaOH in einem organischen Lösungsmittel (z. B. Ethanol) erhalten werden.

[0032] Der so erhaltene Europiumkomplex ist ein farbloses Pulver und wird für die Tintenzusammensetzun-

gen der vorliegenden Erfindung als Fluoreszenz-Lumineszenz-Entwickler (leuchtende Verbindungen) verwendet, die im ultravioletten Licht anregbar sind. Die Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können erhalten werden durch Lösen dieses Europiumkomplexes in einem flüssigen Medium, vorzugsweise einem alkoholischen Lösungsmittel und gegebenenfalls durch Vermischen dessen mit Bestandteilen, die üblicherweise in Tintenzusammensetzungen enthalten sind, wie einem Bindemittelharz und verschiedenen Typen von grenzflächenaktiven Mitteln. Das alkoholische Lösungsmittel bezieht sich auf ein Lösungsmittel, das Alkohol als Hauptkomponente enthält. Zum Beispiel umfasst das alkoholische Lösungsmittel ein Gemisch aus Alkohol und Wasser, wenn das Gemisch den Alkohol als Hauptkomponente enthält. Die Hauptkomponente bezieht sich auf die Komponente, die in dem Lösungsmittel in einer Menge von nicht weniger als 60 Gew.-%, vorzugsweise nicht weniger als 80 Gew.-%, enthalten ist.

[0033] Die Menge an Europiumkomplex, die gemischt wird, wird auf eine Menge festgesetzt, so dass die Konzentration des Europiumkomplexes in der Gesamtmenge der Tintenzusammensetzung auf 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise auf 0,1 bis 3 Gew.-%, kommt. Wenn die Konzentration des Europiumkomplexes in einer Tintenzusammensetzung weniger als 0,001 Gew.-% beträgt, wird die Menge der Lichtemission gering und es wird schwierig, die Emission zu lesen. Wenn die Konzentration an Europium 5 Gew.-% übersteigt, kann Selbstabsorption auftreten und die Emissionsintensität wird verringert.

[0034] Bestimmte Beispiele für das alkoholische Lösungsmittel, das in den Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden soll, schließen einen aliphatischen Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol und Gemische davon, ein. Das alkoholische Lösungsmittel kann bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 10 Gew.-%, Wasser enthalten. Die Kombinationsmenge des alkoholischen Lösungsmittels, das mit den Tintenzusammensetzungen gemischt werden soll, beträgt vorzugsweise nicht weniger als 60 Gew.-%, mit anderen Worten, von 60 Gew.-% bis zum Gesamtrest, bezogen auf die Gesamtgewichte der Tintenzusammensetzungen. Stärker bevorzugt beträgt die Kombinationsmenge des alkoholischen Lösungsmittels 80 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtgewichte der Tintenzusammensetzungen.

[0035] Ferner kann zum Zwecke der Verbesserung der Stabilität der Tinte oder zur Vermeidung, dass Tinte an der Stiftspitze oder einer Düse trocknet, ein Ether-Lösungsmittel, wie Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether und Propylenglykolmonomethylether, ein Glykol-Lösungsmittel (ein zweiwertiges alkoholisches Lösungsmittel), wie Ethylenglykol, Diethylenglykol und Propylenglykol, oder ein Polyol, wie 1,2-Hexandiol und 2,4,6-Hexantriol, den Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung zugesetzt werden. Die Zugabemenge davon beträgt vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtgewichte der Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung.

[0036] Die Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls ein Keton-Lösungsmittel, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon und 4-Methoxy-4-methylpentanon, ein Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel, wie Cyclohexan, Methylcyclohexan, n-Pentan, n-Hexan und n-Heptan, ein Ester-Lösungsmittel, wie Ethylacetat und n-Propylacetat, Dimethylsulfoxid, n-Methyl-2-pyrrolidon, γ -Butyrolacton, Toluol, Xylol und ein hochsiedendes Erdöl-Lösungsmittel enthalten. Diese Lösungsmittel werden allein oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet.

[0037] Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist ein alkoholisches Lösungsmittel, das eine leuchtende Europium-Verbindung, die in den Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten ist, stabil bei einer relativ hohen Konzentration lösen kann, so dass die Emissionsintensität der Verbindung maximal wird.

[0038] Das Bindemittelharz, das für die Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist ein Bestandteil, der zum guten Fixieren der leuchtenden Verbindung an ein Aufzeichnungsmaterial verwendet wird. Als Bindemittelharz wird ein Harz verwendet, dessen Löslichkeit in dem vorstehend erwähnten Lösungsmittel befriedigend ist und mit dem die Viskosität der Tintenzusammensetzungen in geeigneter Weise eingestellt werden kann.

[0039] Bestimmte Beispiele der bevorzugten Bindemittelharze schließen Harze ein, die nachstehend aufgelistet sind: ein Polyvinylharz, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylbutyral, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymere; ein Polyaminharz, wie Polyallylamin, Polyvinylamin und Polyethylenimin; ein Polyacrylharz, wie Polymethylacrylat, Polyethylenacrylat, Polymethylmethacrylat und Polyvinylmethacrylat; und ein Aminoharz, ein Alkydharz, ein Epoxyharz, ein Phenolharz, ein Polyesterimid-Harz, ein Polyamidharz, ein Polyamidimid-Harz, ein Siliconharz, ein Phenolharz, ein Ketonharz, Kolophonium, ein Kolophonium-modifiziertes Harz (Phenol-, Maleinsäure-, Fumarsäure-Harz, etc.), ein Erdöl-Harz, ein Cellulose-Harz, wie Ethylcellulose und Nitrocellulose, und ein natürliches Harz (Gummi arabicum, Gelatine, etc.).

[0040] Besonders bevorzugte Bindemittelharze schließen ein Polyvinylharz, ein Polyacrylat-Harz, ein Polyamin-Harz, etc. ein, die üblicherweise als Tinte für Schreibgeräte, als Tintenstrahl-Tinte und Druckertinte verwendet werden.

[0041] Die Kombinationsmenge des Bindemittelharzes, das gemischt werden soll, beträgt beispielsweise 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtgewichte der Tintenzusammensetzungen. Wenn die Menge weniger als 0,5 Gew.-% beträgt, ist es unmöglich die leuchtenden Verbindungen befriedigend auf nichtpermeablen Aufzeichnungsmaterialien zu fixieren. Andererseits kann sich, wenn die Menge über 30 Gew.-% liegt, die Injektionsstabilität der Tintenzusammensetzungen verschlechtern. Ferner wird als Folge eine Bindemittelschicht eine leuchtende Verbindung ringsherum dick bedecken, was möglicherweise zur Verschlechterung der Emission der leuchtenden Verbindung führt. Darüber hinaus bereitet die durch das Harz verursachte Emission bei der Verwendung von zu viel Bindemittelharz möglicherweise einige Probleme.

[0042] Falls ein Gemisch aus Alkohol und Wasser als alkoholisches Lösungsmittel verwendet wird, können einige Zusatzstoffe zugegeben werden, wie verschiedene Typen an grenzflächenaktiven Mitteln (z. B. anionische, nicht ionische und kationische grenzflächenaktive Mittel, wie Alkylsulfat, Phosphat und Polyoxyethylenalkylether und Alkylaminsalz; ampholytische grenzflächenaktive Mittel, Fluor-haltige grenzflächenaktive Mittel oder grenzflächenaktive Mittel vom Acetylglykol-Typ), ein Dispersionsmittel (z. B. Kollophoniumsäureseife, Stearinsäureseife, Ölsäureseife, Natriumdi- β -naphthylmethandisulfat, Natriumlaurylsulfat und Natriumdiethylhexylsulfosuccinat) oder Cyclodextrin (CD) (z. B. β -CD, Dimethyl- β -CD, Methyl- β -CD, Hydroxyethyl- β -CD und Hydroxypropyl- β -CD), Entschäumungsmittel. Diese Zusätze können in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Tintenzusammensetzungen verwendet werden.

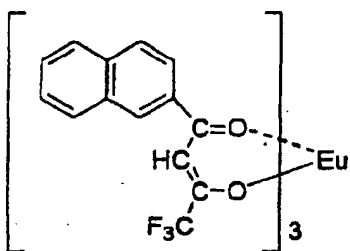
[0043] Die leuchtende Europiumverbindung, die in den Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten ist, zeigt im Allgemeinen Löslichkeit oder gute Dispergierbarkeit in einem Lösungsmittel und/oder Harz, wie in denen, die vorstehend erwähnt wurden, und emittiert Licht innerhalb des roten Bereichs (610 bis 630 nm) (siehe Beispiele), wenn sie mit ultravioletten Strahlen angeregt wird. Zum Beispiel ist es möglich, einen Europiumkomplex der vorliegenden Erfindung durch Bestrahlung einer Lösung des Europiumkomplexes in einem organischen Lösungsmittel (z. B. Ethanol-Lösung) mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Ultraviolettlampe, wie einer Schwarzlichtlampe, anzuregen, so dass Licht innerhalb des roten Bereichs emittiert wird. Demgemäß emittiert eine geheime Information, die mit einer Tintenzusammensetzung der vorliegenden Erfindung aufgezeichnet wurde, kein Licht unter sichtbarem Licht, emittiert jedoch rotes Licht unter ultraviolettem Licht und ist deshalb als eine Sicherheitstinte nützlich.

[0044] Die vorliegende Erfindung wird insbesondere mit Bezugnahme auf die nachstehenden Synthesebeispiele und Beispiele beschrieben werden, jedoch ist die Erfindung nicht auf diese beschränkt.

BEISPIELE

Synthesebeispiel 1

[0045] 7,98 g (0,03 mol) 4,4,4-Trifluor-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion (hergestellt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 3,66 g (0,01 mol) Europium(III)chlorid-Hexahydrat (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) und 30 ml 1 N Natriumhydroxid wurden in 100 ml Ethanol gemischt und das Gemisch wurde unter Erwärmen (bei etwa 40°C für etwa 1 Stunde) gerührt, um 8,5 g der leuchtenden Verbindung 1 (NTFA-Eu) der nachstehend veranschaulichten Struktur zu erhalten.

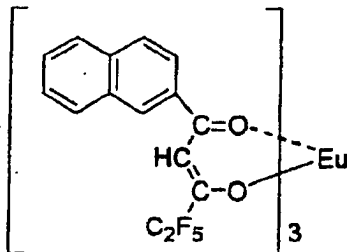


Synthesebeispiel 2

[0046] Man ließ 21,4 g (0,12 mol) Methylpentafluorpropionat (hergestellt von Lancaster Co.) und 17 g (0,10 mol) 2-Acetylnaphthalin (hergestellt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) in Gegenwart von 16,2 g (0,30 mol) Natriummethylat (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) in 50 ml trockenem Ether sich umsetzen,

um 30 g 4,4,5,5,5-Pentafluor-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion zu erhalten.

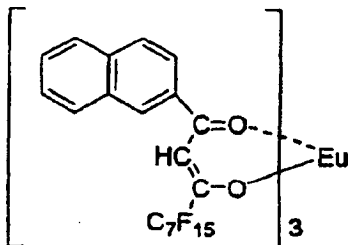
[0047] 9,48 g (0,03 mol) 4,4,5,5,5-Pentafluor-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion, wie vorstehend erhalten, 3,66 g (0,01 mol) Europium(III)chlorid-Hexahydrat (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) und 30 ml 1 N Natriumhydroxid wurden in 100 ml Ethanol gemischt und das Gemisch wurde unter Erwärmen (bei etwa 40°C für etwa 2 Stunden) gerührt, um 10 g der leuchtenden Verbindung 2 (NEFA-Eu) der nachstehend veranschaulichten Struktur zu erhalten.



Synthesebeispiel 3

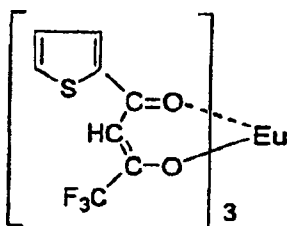
[0048] Man ließ 51,4 g (0,12 mol) Methylperfluorooctanat (hergestellt von Lancaster Co.) und 17 g (0,10 mol) 2-Acetylnaphthalin (hergestellt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.) in Gegenwart von 16,2 g (0,30 mol) Natrium-methylat (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) in 50 ml trockenem Ether sich umsetzen, um 50 g 4,4-Difluor-4-perfluorhexyl-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion zu erhalten.

[0049] 17 g (0,03 mol) 4,4-Difluor-4-perfluorhexyl-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion, wie vorstehend erhalten, 3,66 g (0,01 mol) Europium(III)chlorid-Hexahydrat (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) und 30 ml 1 N Natriumhydroxid wurden in 100 ml Ethanol gemischt und das Gemisch wurde unter Erwärmen (bei etwa 40°C für etwa 2 Stunden) gerührt, um 17 g der leuchtenden Verbindung 3 (NHFA-Eu) der nachstehend veranschaulichten Struktur zu erhalten.



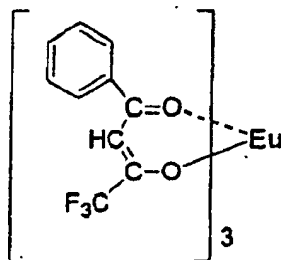
Verbindung 1 der Vergleichsbeispiele

[0050] Mit Bezugnahme auf die Japanische Patentveröffentlichung Nr. S54(1979)-22336 wurden eine wässrige Lösung, hergestellt durch Lösen von Europium(III)chlorid-Hexahydrat [3,66 g, 0,01 mol (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)] in 100 ml Wasser, und eine Lösung, hergestellt durch Lösen von Thionyltrifluoracetone (4,4,4-Trifluor-1-(2-thienyl)-1,3-butandion) [7,98 g, 0,03 mol (hergestellt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)] in 150 ml Ether, gemischt. Das Gemisch wurde mit wässrigem Ammoniak auf einen pH-Wert von 8 bis 9 eingestellt und wurde bei Raumtemperatur für 30 Minuten gerührt. Nach dem Abtrennen der Wasserschicht wurde die Etherschicht mit Wasser gewaschen, unter wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet und filtriert. Der Ether in dem Filtrat wurde durch Verdampfen entfernt, um 7,0 g der Zielverbindung der nachstehend gezeigten Struktur zu erhalten, die die Verbindung 1 der Vergleichsbeispiele (TTFA-Eu) ist.



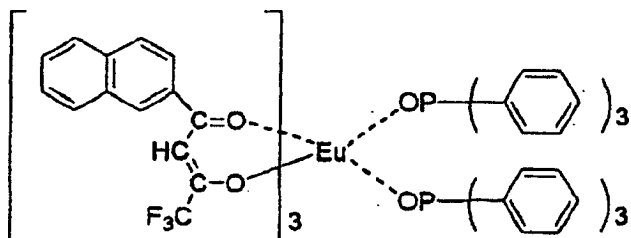
Verbindung 2 der Vergleichsbeispiele

[0051] Mit Bezugnahme auf die Japanische Offenlegungsschrift Nr. H4(1992)-220395 wurden Europium(III)nitrat-Hexahydrat [4,46 g, 0,01 mol (hergestellt von Kishida Chemical Co., Ltd.)] und Benzoyltrifluoraceton (4,4,4-Trifluor-1-phenyl-1,3-butandion) [6,48 g, 0,03 mol (hergestellt von Tokyo Kagaku K. K.)] in 150 ml Ethanol gelöst und das Gemisch wurde unter Erwärmen gerührt. Die Lösung wurde unter Verwendung von Tetramethylammoniumhydroxid auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt und für 15 Minuten gerührt. Wasser (200 ml) wurde tropfenweise zugegeben, um einen Niederschlag zu bilden und dieser wurde abfiltriert, um 6,2 g der Zielverbindung der nachstehend gezeigten Struktur zu erhalten, die die Verbindung 2 der Vergleichsbeispiele (BTFA-Eu) ist.



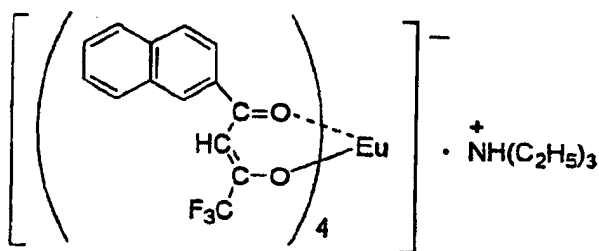
Verbindung 3 der Vergleichsbeispiele

[0052] Mit Bezugnahme auf die Japanische Offenlegungsschrift Nr. 2000-144029 wurden 200 Teile Ethanol zu Naphthoyltrifluoraceton (4,4,4-Trifluor-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion) [7,98 g, 0,03 mol (hergestellt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)] und Triphenylphosphinoxid [5,56 g, 0,02 mol (hergestellt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)] zugegeben, und das Gemisch wurde zum Lösen erwärmt. 30 ml 1 N wässrige Natriumhydroxid-Lösung wurden der Lösung zum Neutralisieren zugegeben, und 10 Teile einer 1 mol/l wässrigen Lösung des Europium(III)-Salzes wurden unter Rühren tropfenweise zugegeben, während die Lösung auf 40°C gehalten wurde. Die Lösung wurde dann gekühlt und filtriert, um 10 g der Zielverbindung der nachstehend gezeigten Struktur zu erhalten, die die Verbindung 3 der Vergleichsbeispiele (NTFA-TPO-Eu) ist.



Verbindung 4 der Vergleichsbeispiele

[0053] Mit Bezugnahme auf die Japanische Offenlegungsschrift Nr. H8(1996)-67775 wurden 28 ml einer wässrigen Lösung, die Europiumperoxid [7,2 g, 0,02 mol] enthielt, zu 500 ml Aceton-Lösung, die Naphthoyltrifluoraceton (4,4,4-Trifluor-1-(2-naphthyl)-1,3-butandion) [42,6 g, 0,16 mol (hergestellt von Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.)], Natriumhydroxid [6,4 g, 0,16 mol] und 10 ml Wasser enthielt, tropfenweise zugegeben. Nach dem Rühren für 1 Stunde wurde das Aceton durch Verdampfen unter vermindertem Druck entfernt. Zu dem Rückstand wurden 100 ml Ethanol und 500 ml Wasser zugegeben. Das Gemisch wurde gut vermischt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der so erhaltene Feststoff wurde in 370 ml Ethanol gelöst und dann wurde Triethylamin [4,0 g, 0,04 mol] dazugegeben. Nachdem man das Gemisch für 1 Stunde stehen ließ, wurde es filtriert, und der so erhaltene Feststoff wurde mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet, um 42 g der Zielverbindung der nachstehend gezeigten Struktur zu erhalten, die die Verbindung 4 der Vergleichsbeispiele (NTFA-TEA-Eu) ist.



Beispiel 1

[0054] In diesem Beispiel wurde eine Bewertung für die leuchtenden Europiumverbindungen 1 bis 3, die in den vorstehend beschriebenen Synthesebeispielen erhalten worden waren, für die Verwendung in Tintenzusammensetzungen der vorliegenden Erfindung und für die Verbindungen 1 bis 4 der Vergleichsbeispiele durchgeführt. In der Bewertung wurden 25 mg jeder leuchtenden Verbindung in 100 ml Ethanol gelöst und die Fluoreszenzintensität (Photolumineszenzintensität) wurde mit einem Spektrofluorometer (RF-5300PC hergestellt von Shimadzu Corp.) gemessen. In Tabelle 1 sind die relativen Werte der Fluoreszenzintensität gezeigt, die dadurch erhalten wurden, dass die Fluoreszenzintensität der Verbindung 1 der Vergleichsbeispiele gleich 1,00 gesetzt wurde.

[0055] Ferner wurden die Verbindungen (leuchtende Verbindungen) in Bezug auf ihre Löslichkeit verglichen. Bei der Messung der Löslichkeit wurde jede leuchtende Verbindung in 100 ml Ethanol unter Erwärmen gelöst, und es wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Dann wurde das unlösliche Material durch Filtration entfernt, und die Löslichkeit (g/100 ml Ethanol) wurde berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Beispiele der leuchtenden Verbindung (Abkürzung)	Fluoreszenzintensität (Wellenlänge des Emissionszentrums)	Relative Fluoreszenzintensität	Löslichkeit
Leuchtende Verbindung 1 (NTFA-Eu)	619 (613 nm)	1,21	5 g oder mehr
Leuchtende Verbindung 2 (NEFA-Eu)	784 (612 nm)	1,54	5 g oder mehr
Leuchtende Verbindung 3 (NHFA-Eu)	849 (612 nm)	1,66	5 g oder mehr
Vergleichsbeispiel Verbindung 1 (TTFA-Eu)	510 (613 nm)	1,00	5 g oder mehr
Vergleichsbeispiel Verbindung 2 (BTFA-Eu)	407 (613 nm)	0,80	5 g oder mehr
Vergleichsbeispiel Verbindung 3 (NTFA-TPO-Eu)	644 (613 nm)	1,25	1,5 g
Vergleichsbeispiel Verbindung 4 (NTFA-TEA-Eu)	547 (613 nm)	1,07	5 g oder mehr

[0056] Fig. 1 zeigt die Emissionsspektren der leuchtenden Verbindungen 1 bis 3 und der Verbindungen 1 bis 4 der Vergleichsbeispiele.

[0057] Die Beispiele 2 bis 4 und die Vergleichsbeispiele 1 bis 4 sind Tintenzusammensetzungen, in denen das Kombinationsverhältnis von Ethanol : Ethylenglykol : Polyvinylpyrrolidinon leuchtende Verbindung 90 : 5 : 4 : 1 (Gewichtsverhältnis) beträgt.

Beispiel 2

[0058] Die leuchtende Verbindung 1 (1 g) wurde in einer Lösung aus 90 g Ethanol und 5 g Ethylenglykol gelöst, und es wurden 4 g Polyvinylpyrrolidon [PVP K-15 (Handelsname) hergestellt von IPS K. K.] dazugegeben, um die Tintenzusammensetzung (A) herzustellen. Unter Verwendung eines Tintenstrahlauzeichnungsgeräts

[HG5130 hergestellt von Seiko Epson Corp.] wurde der Druck eines Strichcodes auf Standardpapier durchgeführt. Als das gedruckte Material mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurde, wurde brillante Rotlichtemission beobachtet (Tabelle 4).

Beispiel 3

[0059] Die leuchtende Verbindung 2 (1 g) wurde in einer Lösung aus 90 g Ethanol und 5 g Ethylenglykol gelöst, und es wurden 4 g Polyvinylpyrrolidon [PVP K-15 (Handelsname) hergestellt von IPS K. K.] dazugegeben, um die Tintenzusammensetzung (B) herzustellen. Unter Verwendung eines Tintenstrahlaufzeichnungsgeräts [HG5130 hergestellt von Seiko Epson Corp.] wurde der Druck eines Strichcodes auf Standardpapier durchgeführt. Als das gedruckte Material mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurde, wurde intensive, brillante Rotlichtemission beobachtet (Tabelle 4).

Beispiel 4

[0060] Die leuchtende Verbindung 3 (1 g) wurde in einer Lösung aus 90 g Ethanol und 5 g Ethylenglykol gelöst, und es wurden 4 g Polyvinylpyrrolidon [PVP K-15 (Handelsname) hergestellt von IPS K. K.] dazugegeben, um die Tintenzusammensetzung (C) herzustellen. Unter Verwendung eines Tintenstrahlaufzeichnungsgeräts [HG5130 hergestellt von Seiko Epson Corp.] wurde der Druck eines Strichcodes auf Standardpapier durchgeführt. Als das gedruckte Material mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurde, wurde intensive, brillante Rotlichtemission beobachtet (Tabelle 4).

Vergleichsbeispiele 1 bis 4

[0061] Die Tintenzusammensetzungen (a), (b), (c) und (d) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Verbindungen 1, 2, 3 beziehungsweise 4 der Vergleichsbeispiele anstelle der in Beispiel 2 verwendeten leuchtenden Verbindung 1 benützt wurden. Unter Verwendung jeder Tintenzusammensetzung wurde das Drucken eines Strichcodes in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt. Als die gedruckten Materialien mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurden, wurde Rotlichtemission beobachtet (Tabelle 4).

[0062] Die Beispiele 5 bis 7 und die Vergleichsbeispiele 5 bis 8 sind Tintenzusammensetzungen, in denen das Kombinationsverhältnis von Ethanol : Ethylenglykol : Polyvinylbutyral leuchtende Verbindung 90 : 5 : 4 : 1 (Gewichtsverhältnis) beträgt.

Beispiel 5

[0063] Die leuchtende Verbindung 1 (1 g) wurde in einer Lösung aus 90 g Ethanol und 5 g Ethylenglykol gelöst, und es wurden 4 g Polyvinylbutyral [Elex BL-1 (Handelsname) hergestellt von Sekisui Chemical Co., Ltd.] dazugegeben, um die Tintenzusammensetzung (D) herzustellen. Unter Verwendung eines Tintenstrahlaufzeichnungsgeräts [HG5130 hergestellt von Seiko Epson Corp.] wurde der Druck eines Strichcodes auf Standardpapier durchgeführt. Als das gedruckte Material mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurde, wurde brillante Rotlichtemission beobachtet (Tabelle 5).

Beispiel 6

[0064] Die leuchtende Verbindung 2 (1 g) wurde in einer Lösung aus 90 g Ethanol und 5 g Ethylenglykol gelöst, und es wurden 4 g Polyvinylbutyral [Elex BL-1 (Handelsname) hergestellt von Sekisui Chemical Co., Ltd.] dazugegeben, um die Tintenzusammensetzung (E) herzustellen. Unter Verwendung eines Tintenstrahlaufzeichnungsgeräts [HG5130 hergestellt von Seiko Epson Corp.] wurde der Druck eines Strichcodes auf Standardpapier durchgeführt. Als das gedruckte Material mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurde, wurde intensive, brillante Rotlichtemission beobachtet (Tabelle 5).

Beispiel 7

[0065] Die leuchtende Verbindung 3 (1 g) wurde in einer Lösung aus 90 g Ethanol und 5 g Ethylenglykol gelöst, und es wurden 4 g Polyvinylbutyral [Elex BL-1 (Handelsname) hergestellt von Sekisui Chemical Co., Ltd.] dazugegeben, um die Tintenzusammensetzung (F) herzustellen. Unter Verwendung eines Tintenstrahlaufzeichnungsgeräts [HG5130 hergestellt von Seiko Epson Corp.] wurde der Druck eines Strichcodes auf Standardpapier durchgeführt.

[0066] Als das gedruckte Material mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurde, wurde intensive, brillante Rotlichtemission beobachtet (Tabelle 5).

Vergleichsbeispiele 5 bis 8

[0067] Die Tintenzusammensetzungen (e), (f), (g) und (h) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Verbindungen 1, 2, 3 beziehungsweise 4 der Vergleichsbeispiele anstelle der in Beispiel 5 verwendeten leuchtenden Verbindung 1 benützt wurden. Unter Verwendung jeder Tintenzusammensetzung wurde das Drucken eines Strichcodes in der gleichen Weise wie in Beispiel 5 durchgeführt. Als die gedruckten Materialien mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurden, wurde Rotlichtemission beobachtet (Tabelle 5).

[0068] Die Beispiele 8 bis 10 und die Vergleichsbeispiele 9 bis 12 sind Tintenzusammensetzungen, in denen das Kombinationsverhältnis von Ethanol : Ethylenglykol : Ethylacetat : Polyacrylat leuchtende Verbindung 60 : 5 : 30 : 4 : 1 (Gewichtsverhältnis) beträgt.

Beispiel 8

[0069] Die leuchtende Verbindung 1 (1 g) wurde in einer Lösung aus 60 g Ethanol, 5 g Ethylenglykol und 30 g Ethylacetat gelöst, und es wurden 4 g Polyacrylat [NeoCry 1B-814 (Handelsname) hergestellt von Avecia Limited] dazugegeben, um die Tintenzusammensetzung (G) herzustellen. Unter Verwendung eines Tintenstrahlauzeichnungsgeräts [HG5130 hergestellt von Seiko Epson Corp.] wurde der Druck eines Strichcodes auf Standardpapier durchgeführt. Als das gedruckte Material mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurde, wurde brillante Rotlichtemission beobachtet (Tabelle 6).

Beispiel 9

[0070] Die leuchtende Verbindung 2 (1 g) wurde in einer Lösung aus 60 g Ethanol, 5 g Ethylenglykol und 30 g Ethylacetat gelöst, und es wurden 4 g Polyacrylat [NeoCry 1B-814 (Handelsname) hergestellt von Avecia Limited] dazugegeben, um die Tintenzusammensetzung (H) herzustellen. Unter Verwendung eines Tintenstrahlauzeichnungsgeräts [HG5130 hergestellt von Seiko Epson Corp.] wurde der Druck eines Strichcodes auf Standardpapier durchgeführt. Als das gedruckte Material mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurde, wurde intensive, brillante Rotlichtemission beobachtet (Tabelle 6).

Beispiel 10

[0071] Die leuchtende Verbindung 3 (1 g) wurde in einer Lösung aus 60 g Ethanol, 5 g Ethylenglykol und 30 g Ethylacetat gelöst, und es wurden 4 g Polyacrylat [NeoCry 1B-814 (Handelsname) hergestellt von Avecia Limited] dazugegeben, um die Tintenzusammensetzung (I) herzustellen. Unter Verwendung eines Tintenstrahlauzeichnungsgeräts [HG5130 hergestellt von Seiko Epson Corp.] wurde der Druck eines Strichcodes auf Standardpapier durchgeführt. Als das gedruckte Material mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurde, wurde intensive, brillante Rotlichtemission beobachtet (Tabelle 6).

Vergleichsbeispiele 9 bis 12

[0072] Die Tintenzusammensetzungen (i), (j), (k) und (l) wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Verbindungen 1, 2, 3 beziehungsweise 4 der Vergleichsbeispiele anstelle der in Beispiel 8 verwendeten leuchtenden Verbindung 1 benützt wurden. Unter Verwendung jeder Tintenzusammensetzung wurde das Drucken eines Strichcodes in der gleichen Weise wie in Beispiel 8 durchgeführt. Als die gedruckten Materialien mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurden, wurde Rotlichtemission beobachtet (Tabelle 6).

Beispiel 13

[0073] Die leuchtende Verbindung 2 (1 g) wurde in 84 g Ethanol gelöst, und es wurden 15 g Polyallylamin [PAA-L (Handelsname), welches eine 20%ige wässrige Lösung mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts von etwa 10000 ist, hergestellt von Nitto Boseki Co., Ltd.] dazugegeben, um die Tintenzusammensetzung (J) herzustellen. Unter Verwendung eines Tintenstrahlauzeichnungsgeräts [HG5130 hergestellt von Sei-

ko Epson Corp.] wurde der Druck eines Strichcodes auf Standardpapier durchgeführt. Als das gedruckte Material mit ultraviolettem Licht (etwa 365 nm) unter Verwendung einer Schwarzlichtlampe bestrahlt wurde, wurde auf die gleiche Weise wie bei Zusammensetzung B aus Beispiel 3 intensive, brillante Rotlichtemission beobachtet.

Beispiel 14

[0074] Die Tintenzusammensetzungen, die in dem Beispiel und den Vergleichsbeispielen erhalten wurden, wurden in Hinblick auf die folgenden Eigenschaften getestet.

[0075] Sichtbarkeit: Ob der gedruckte Strichcode unter ultravioletter Bestrahlung klar sichtbar ist, wurde durch visuelle Begutachtung bewertet. Die Bewertungskriterien sind in Tabelle 2 gezeigt und die Ergebnisse der Bewertung sind in den Tabellen 4 bis 6 gezeigt.

Tabelle 2

◎	Wird bei einer Konzentration von 0,001% visuell erkannt.
○	Wird bei einer Konzentration von 0,01% visuell deutlich erkannt.
Δ	Wird bei einer Konzentration von 0,01% visuell schwer erkannt.

[0076] Stabilität: 100 g von jeder Tintenzusammensetzung, enthalten in einem transparenten Behälter, wurden für einen Monat in einem Inkubator gelagert, der auf 50°C konditioniert war. Dann wurde die gelagerte Tintenzusammensetzung auf Anwesenheit eines Niederschlags durch visuelle Begutachtung bewertet. Die Bewertungskriterien sind in Tabelle 3 gezeigt und die Ergebnisse der Bewertung sind in den Tabellen 4 bis 6 gezeigt.

Tabelle 3

○	Kein Niederschlag wurde gefunden.
Δ	Ein wenig Niederschlag wurde gefunden.
×	Viel Niederschlag wurde gefunden.

[0077] Relative Fluoreszenzintensität: Zur Untersuchung der Emissionsintensität jeder vorstehend beschriebenen Tintenzusammensetzung, wurde jede Tintenzusammensetzung 50fach mit dem Lösungsmittel, das zur Herstellung der Tinte verwendet wurde, verdünnt, und die Fluoreszenzintensität (Photolumineszenzintensität) wurde unter Verwendung eines Spektrofluorometers (RF-5300PC hergestellt von Shimadzu Corp.) auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 gemessen. In den Tabellen 4, 5 und 6 sind die relativen Werte (%) der Fluoreszenzintensitäten gezeigt, die dadurch erhalten wurden, dass die Fluoreszenzintensität, gemessen bei 613 nm, der Tintenzusammensetzung (a) des Vergleichsbeispiels 1 gleich 100 gesetzt wurde.

Tabelle 4

	Beispiel			Vergleichsbeispiel			
	2	3	4	1	2	3	4
Tintenzusammensetzung	A	B	C	a	b	c	d
Leuchtende Verbindung 1 (NTFA-Eu)	1						
Leuchtende Verbindung 2 (NEFA-Eu)		1					
Leuchtende Verbindung 3 (NHFA-Eu)			1				
Vergleichsbeispiel Verbindung 1 (TTFA-Eu)				1			
Vergleichsbeispiel Verbindung 2 (BTFA-Eu)					1		
Vergleichsbeispiel Verbindung 3 (NTFA-TPO-Eu)						1	
Vergleichsbeispiel Verbindung 4 (NTFA-TEA-Eu)							1
Ethanol	90	90	90	90	90	90	90
Ethylenglykol	5	5	5	5	5	5	5
Polyvinylpyrrolidon	4	4	4	4	4	4	4
Sichtbarkeit	0	⊙	⊙	Δ	Δ	0	0
Stabilität	0	0	0	0	0	0	0
Relative Fluoreszenz- intensität (%)	134	149	154	100	80	136	123

Tabelle 5

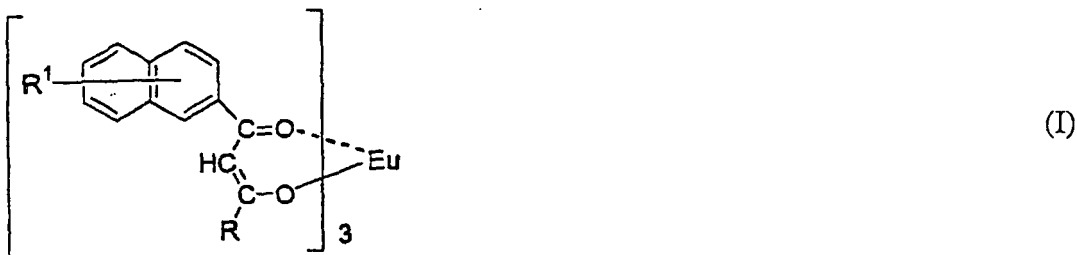
	Beispiel			Vergleichsbeispiel			
	5	6	7	5	6	7	8
Tintenzusammensetzung	D	E	F	e	f	g	h
Leuchtende Verbindung 1 (NTFA-Eu)	1						
Leuchtende Verbindung 2 (NEFA-Eu)		1					
Leuchtende Verbindung 3 (NHFA-Eu)			1				
Vergleichsbeispiel Verbindung 1 (TTFA-Eu)				1			
Vergleichsbeispiel Verbindung 2 (BTFA-Eu)					1		
Vergleichsbeispiel Verbindung 3 (NTFA-TPO-Eu)						1	
Vergleichsbeispiel Verbindung 4 (NTFA-TEA-Eu)							1
Ethanol	90	90	90	90	90	90	90
Ethylenglykol	5	5	5	5	5	5	5
Polyvinylbutyral	4	4	4	4	4	4	4
Sichtbarkeit	0	⊙	⊙	Δ	Δ	0	0
Stabilität	0	0	0	0	0	Δ	0
Relative Fluoreszenz- intensität (%)	130	171	178	100	86	133	121

Tabelle 6

	Beispiel			Vergleichsbeispiel			
	8	9	10	9	10	11	12
Tintenzusammensetzung	G	H	I	i	j	k	l
Leuchtende Verbindung 1 (NTFA-Eu)	1						
Leuchtende Verbindung 2 (NEFA-Eu)		1					
Leuchtende Verbindung 3 (NHFA-Eu)			1				
Vergleichsbeispiel Verbindung 1 (TTFA-Eu)				1			
Vergleichsbeispiel Verbindung 2 (BTFA-Eu)					1		
Vergleichsbeispiel Verbindung 3 (NTFA-TPO-Eu)						1	
Vergleichsbeispiel Verbindung 4 (NTFA-TEA-Eu)							1
Ethanol	60	60	60	60	60	60	60
Ethylenglykol	5	5	5	5	5	5	5
Ethylacetat	30	30	30	30	30	30	30
Polyacrylat	4	4	4	4	4	4	4
Sichtbarkeit	O	⊙	⊙	Δ	Δ	O	O
Stabilität	O	O	O	O	Δ	Δ	O
Relative Fluoreszenz- intensität (%)	135	173	178	100	85	138	121

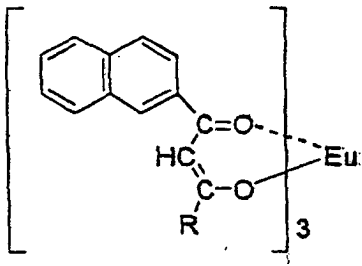
Patentansprüche

1. Rot leuchtende Tintenzusammensetzung, umfassend einen Europiumkomplex der Formel



wobei R¹ ein Wasserstoffatom oder ein aus einem Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, einem Alkoxyrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und einem Halogenatom ausgewählter Substituent ist, R ein aus einem Alkylrest, der Fluor umfasst, mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einem substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einem substituierten oder unsubstituierten Aralkylrest mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen und einem substituierten oder unsubstituierten Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ausgewählter Rest ist.

2. Rot leuchtende Tintenzusammensetzung, umfassend 0,001 bis 5,0 Gew.-% eines Europiumkomplexes der Formel



(II)

wobei R ein aus einem Alkylrest, der Fluor umfasst, mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, einem substituierten oder unsubstituierten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einem substituierten oder unsubstituierten Aralkylrest mit 7 bis 10 Kohlenstoffatomen und einem substituierten oder unsubstituierten Arylrest mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen ausgewählter Rest ist, und nicht weniger als 60 Gew.-% eines alkoholischen Lösungsmittels.

3. Rot leuchtende Tintenzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei R ein Perfluoralkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.

4. Rot leuchtende Tintenzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, weiterhin umfassend ein in einem Lösungsmittel lösliches Harz, ausgewählt aus einem Polyvinylharz, einem Polyaminharz und einem Polyacrylatharz.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

ZEICHNUNGEN

Fig. 1

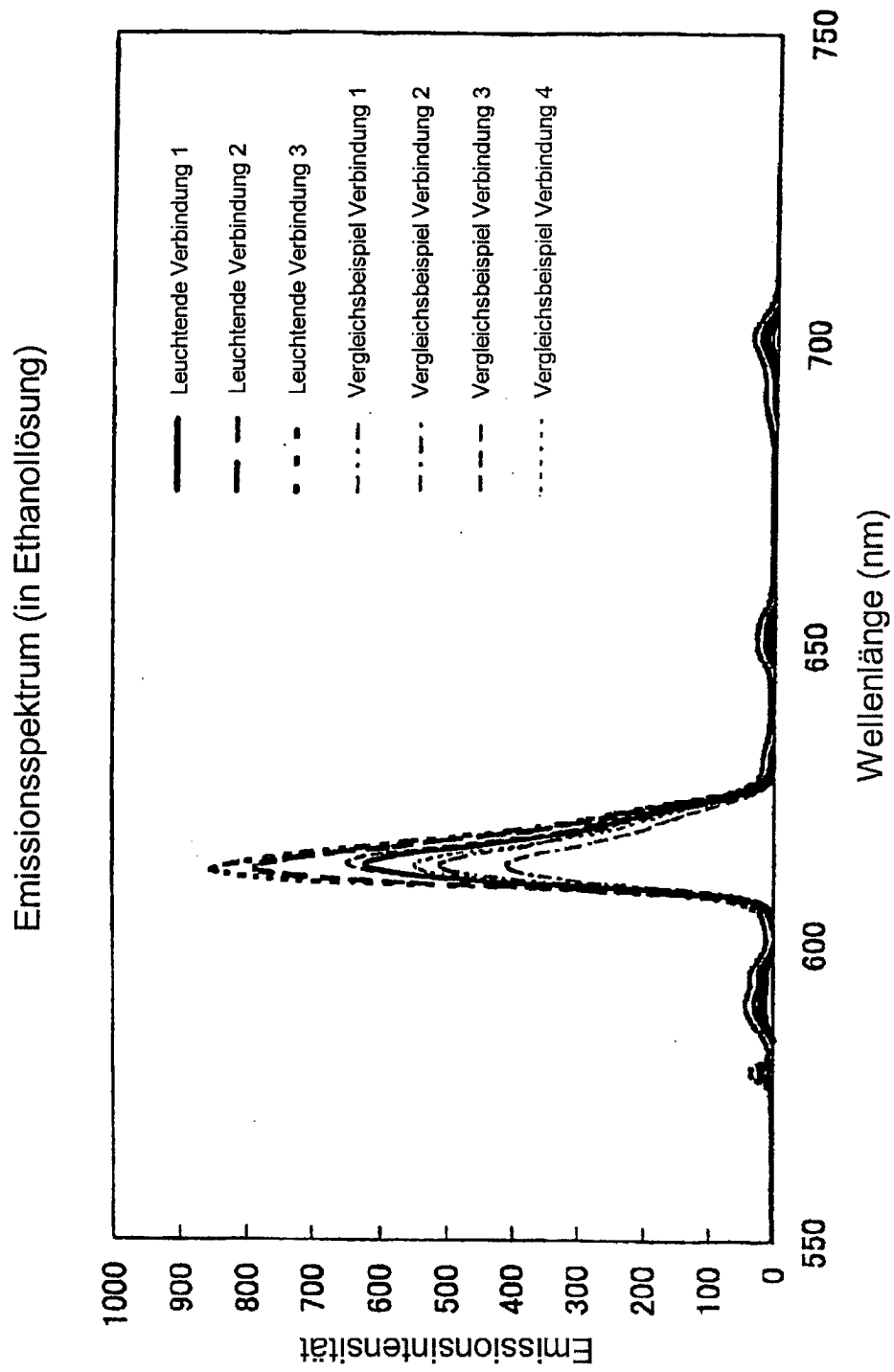


Fig. 2

Emissionsspektrum (Tintenzusammensetzung: Pyrrolidonharz)

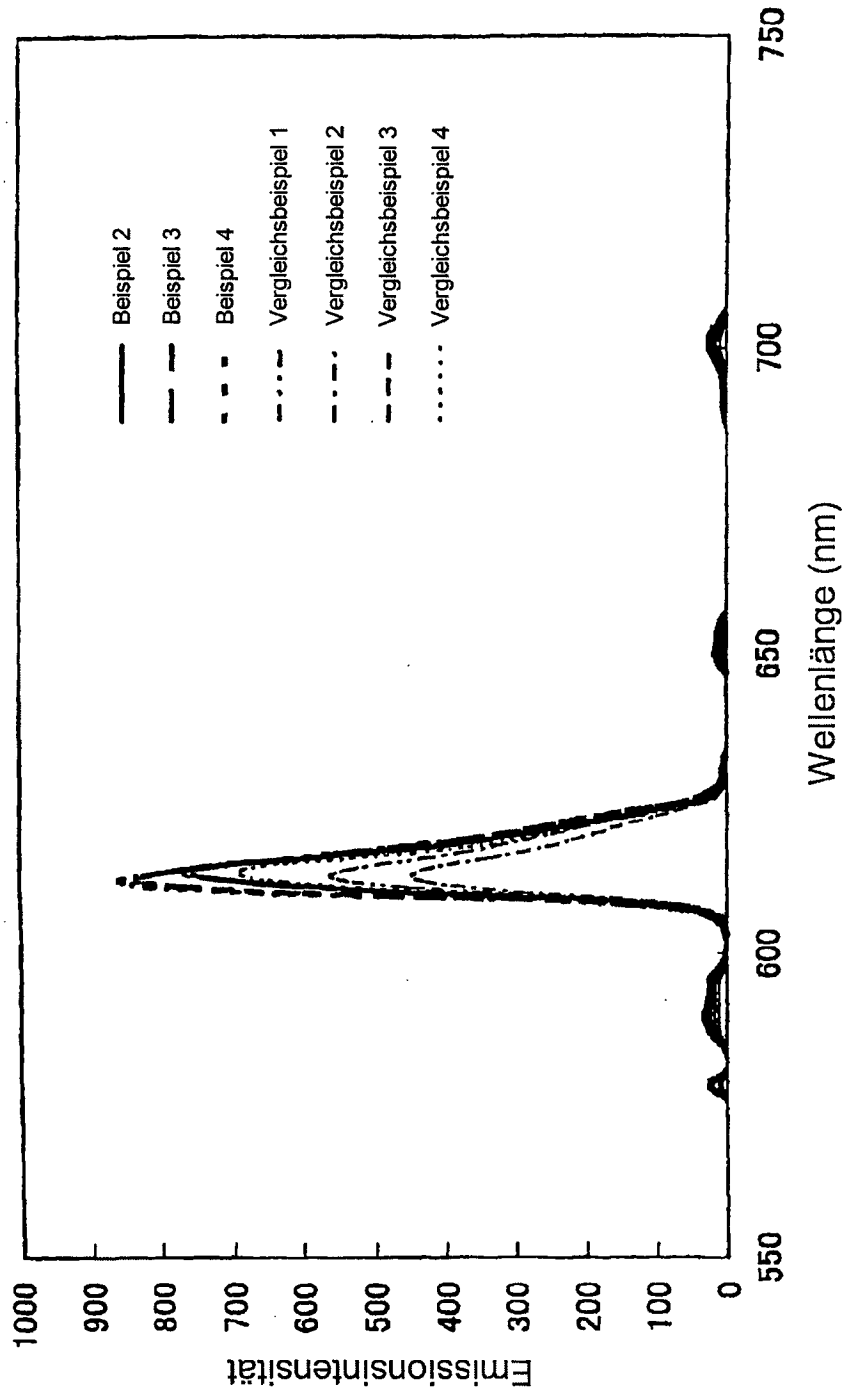


Fig. 3

Emissionsspektrum (Tintenzusammensetzung: Butyralharz)

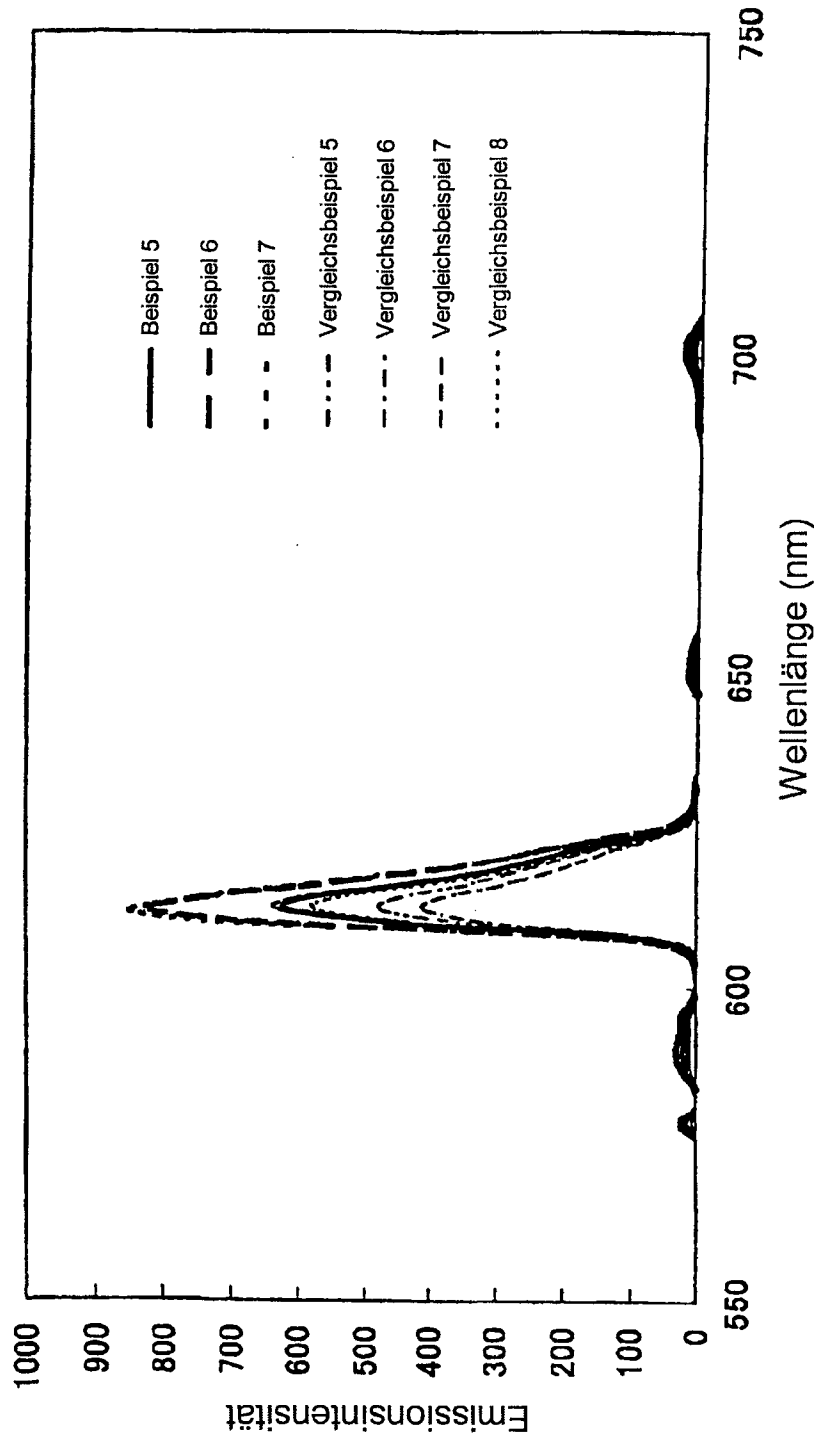


Fig. 4

Emissionsspektrum (Tintenzusammensetzung: Acrylharz)

