



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 23 482 T2 2005.04.14**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 960 173 B1**

(51) Int Cl.7: **C09D 11/16**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 23 482.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/02710**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 906 355.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/036032**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.02.1998**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **20.08.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **01.12.1999**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.04.2005**

(30) Unionspriorität:
37141 P 14.02.1997 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, ES, FR, GB, IT, PT

(73) Patentinhaber:
Binney & Smith Inc., Easton, Pa., US

(72) Erfinder:
**SANTINI, F., Andree, Easton, US; MILLER, E.,
Richard, Palm coast, US**

(74) Vertreter:
**HOEGER, STELLRECHT & PARTNER
Patentanwälte, 70182 Stuttgart**

(54) Bezeichnung: **WASCHBARE FARBZUSAMMENSETZUNG**

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 nimmt den Vorteil aus der U.S. Provisional Application No. 60/037 141, Tag der Einreichung 14. Februar 1997, in Anspruch.

BEREICH DER ERFINDUNG

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft allgemein den Bereich der auswaschbaren Farbzusammensetzungen zu Zwecken des Zeichnens und Malens. Gemäß einem besonderen Aspekt betrifft die Erfindung Schreibinstrumente, welche auswaschbare flüssige Farbzusammensetzungen enthalten, und betrifft im Besonderen die Formulierungen von Farbzusammensetzungen zur Verwendung in Markern, welche besonders geeignet sind für den Gebrauch durch Kinder.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0003] Farbmarker für Kinder enthalten oftmals Farbzusammensetzungen, die wässrige Lösungen von Farbstoffen sind, welche allgemein als "Säurefarbstoffe" bekannt sind. Der Name "Säurefarbstoff" ist etwas irreführend, denn er beschreibt nicht eine besondere chemische Art von Farbstoff, sondern bezieht sich auf die traditionelle Praxis des Färbens von Textilmaterialien in sauren Lösungen. Diese Farbmarker werden von Kindern zum Schreiben und Malen auf einer breiten Vielfalt von Substraten verwendet, hauptsächlich jedoch auf porösen Oberflächen, wie z. B. Papier. Nicht alle Säurefarbstoffe sind zur Verwendung in Farbzusammensetzungen geeignet. Allgemein werden nur diejenigen Säurefarbstoffe verwendet, welche gute Sättigung, Farbstärke und Wasserlöslichkeit zeigen. Bei Säurefarbstoffen ist jedoch nachteilig, dass sie allgemein Flecken auf der Haut verursachen und nur wenige aus Kinderbekleidung vollständig auswaschbar sind. Säurefarbstoffe zeigen ferner die Neigung, auf vielen Haushaltsflächen Flecken zu bilden.

[0004] Farbzusammensetzungen enthalten häufig auch Komponenten, wie Feuchthaltemittel, Biocide und oberflächenaktive Agenzien. Feuchthaltemittel haben die Funktion, die Gefrier/Taustabilität zu verbessern und das Austrocknen der Markerspitze zu kontrollieren, während Biocide die offensichtliche Funktion haben, den Verderb der Farbe oder Tinte während der erwarteten Haltbarkeit des Marker-Produkts zu verhindern. Um ein körniges Erscheinungsbild der Tinte beim Auftragen zu begrenzen und/oder die Fließseigenschaften der Tinte zu verbessern, wird üblicherweise eine kleine Menge eines oberflächenaktiven Agens verwendet.

[0005] Ein wohlbekannter Nachteil bei Kinderfarbmarkern ist deren Neigung, hartnäckige Flecken auf Haut, Kleidung und anderen Oberflächen zu hinterlassen. Während die Dauerhaftigkeit bei den sogenannten "Permanent Markern" eine wünschenswerte Eigenschaft ist, ist sie für Malinstrumente, welche von kleinen Kindern verwendet werden, eine höchst unangenehme Eigenschaft. Dementsprechend werden von Herstellern dieser Instrumente seit vielen Jahren intensive Bemühungen unternommen, um die Fleckenbildung zu reduzieren oder zu eliminieren. Dies zeigt sich in den recht zahlreichen Angeboten von sogenannten "auswaschbaren" Markern, von denen sich bei näherer Betrachtung oft zeigt, dass sie auf bestimmten Substraten, einschließlich Haut und Textilmaterialien, wie sie typisch für Kinderbekleidung verwendet werden, Flecken hinterlassen. Die Mehrzahl dieser Marker erzielt ihre begrenzte Auswaschbarkeit aus der Verwendung von Farbstoffen, welche eine gute Textilmaterialflüchtigkeit aufweisen, und aus der Verwendung von niedrigeren Farbstoffkonzentrationen in dem Bestreben, die Fleckenbildung auf der Haut zu minimieren. In den meisten Fällen hinterlassen diese "auswaschbaren" Produkte immer noch beanstandenswerte Flecken auf der Haut. Den in derartigen Markern verwendeten Tinten fehlt es demnach an Hautflüchtigkeit.

[0006] Bei einem Ansatz aus jüngerer Zeit, wie in US-Patent Nr. 5 116 410 beschrieben, wird ein aromatisches organisches Sulfonat hinzugegeben, um die Auswaschbarkeit einer Markertintenzusammensetzung zu verbessern. Jedoch handelt es sich bei den Farbmitteln, welche in den offenbarten Zusammensetzungen verwendet werden, um konventionelle Säurefarbstoffe.

[0007] Die europäische Patentanmeldung Nr. 0 557 115 offenbart eine auswaschbare farbstoffhaltige Farbzusammensetzung, welche ein sulfoniertes Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt enthält. Die offenbarten Zusammensetzungen sind jedoch auf konventionelle Säurefarbstoffe hin gerichtet.

[0008] Die PCT-Anmeldung WO 93/24565 offenbart eine radierfähige Tinte, umfassend ein wasserdispergierbares Pigment, Siliciumoxid, Latex und Wasser. Bevorzugt enthält die in dieser Schrift offenbarte radierfähige Tinte ferner ein Verlaufmittel (z. B. ein Silicon) und einen Emulgator (z. B. ein oberflächenaktives Agens vom Sulfonattyp).

[0009] Eine allgemeine Aufgabe der Erfindung liegt in der Bereitstellung eines Verfahrens zum Verleihen von Hautflüchtigkeit an eine Farbzusammensetzung.

[0010] Eine weitere Aufgabe ist die Bereitstellung einer Farbzusammensetzung, welche neben Abwaschbarkeit von der Haut eine verbesserte Auswaschbarkeit aus Textilmaterialien und anderen Oberflächen aufweist.

[0011] Eine verwandte Aufgabe ist die Bereitstellung nicht-toxischer Farbzusammensetzungen, wie Tinten, welche geeignet sind für den Gebrauch durch kleine Kinder, die möglicherweise Markierungen auf sich selbst und auf ihrer Kleidung anbringen.

[0012] Diese und andere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung sowie weitere erfinderische Merkmale ergeben sich für den Fachmann aus der nachfolgenden Beschreibung der Erfindung und den beigefügten Ansprüchen.

KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0013] Die Entdeckung der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass man in eine Farbzusammensetzung ein Farbstoffblocker-Additiv aufnehmen kann, welches der Zusammensetzung drastisch verbesserte Hautflüchtigkeit verleiht. Gleichzeitig wurde gefunden, dass in vielen Fällen das Farbstoffblocker-Additiv die Flüchtigkeit aus Textilmaterialien, wie sie üblicherweise für Kinderbekleidung verwendet werden, und anderen Oberflächen merklich verbessert.

[0014] Die erfindungsgemäße Farbzusammensetzung umfasst als ein Farbmittel einen polymeren Farbstoff und einen Farbstoffblocker. Allgemein sind Farbstoffblocker, welche für die vorliegende Erfindung Verwendung finden können, anionische Materialien, welche in der Lage sind, sich an den Farbstoffrezeptorplätzen auf der Haut, Textilmaterialien oder anderen Oberflächen zu binden. Im Besonderen sind geeignete Farbstoffblocker aromatische organische Sulfonate und sind bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, welche aus einem sulfonierten Naphthalin-Kondensationsprodukt und einem sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt besteht. Die erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen lassen sich leicht von der Haut abwaschen und sind ferner auch aus Textilmaterialien leichter auswaschbar. Gemäß einem weiteren allgemeinen Aspekt umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Verleihung von Abwaschbarkeit von der Haut an eine farbstoffhaltige Farbzusammensetzung durch Zugabe einer wirksamen Menge eines anionischen Farbstoffblockers zu einer Farbzusammensetzung. Bevorzugt ist der Farbstoffblocker ausgewählt aus der Gruppe, welche aus einem sulfonierten Naphthalin-Kondensationsprodukt und einem sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt besteht.

[0015] In einer Form ist die Erfindung also eine auswaschbare Farbzusammensetzung, umfassend als Farbmittel einen polymeren Farbstoff, ein Farbstoffvehikel und ein aromatisches organisches Sulfonat, z. B. ein sulfoniertes Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt oder ein sulfoniertes Naphthalin-Kondensationsprodukt. Diese Form der Erfindung eignet sich für den Gebrauch durch Kinder.

[0016] Ferner wird ein Marker bereitgestellt, welcher die erfindungsgemäße Farbzusammensetzung enthält.

DETAILBESCHREIBUNG

[0017] Die auswaschbare Farbzusammensetzung gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst als Farbmittel einen polymeren Farbstoff, ein Farbstoffvehikel und einen anionischen Farbstoffblocker. Eine geeignete Klasse von anionischen Farbstoffblockern sind aromatische organische Sulfonat-Farbstoffblocker. Bevorzugt ist der Farbstoffblocker ausgewählt aus der Gruppe, welche aus einem sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt und einem sulfonierten Naphthalin-Kondensationsprodukt besteht. Die auswaschbaren Farbzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung zeigen verbesserte Haut- und Textilmaterialflüchtigkeit. Die erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen sind besonders geeignet für den Gebrauch durch Kinder.

[0018] Die Farbstoffblocker-Komponente, welche für die Erfindung Verwendung finden kann, verleiht den erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen Hautflüchtigkeit und in einigen Fällen verbesserte Textilmaterialflüchtigkeit. Zahlreiche Substanzen können geeignet als Farbstoffblocker fungieren. Beispielsweise können anionische Materialien, z. B. oberflächenaktive Agenzien oder Polymere, welche reaktive funktionelle Gruppen enthalten, wie z. B. Säuregruppen, Verwendung finden. Obgleich die vorliegende Erfindung in keiner Weise auf einen Mechanismus begrenzt ist, nach dem Farbstoffblocker funktionieren, wird davon ausgegangen, dass die Säuregruppen in diesen anionischen Materialien mit den Farbstoffrezeptorplätzen, welche an Haut, Tex-

tilmaterialien und anderen Oberflächen vorhanden sind, reagieren, um eine Sperre gegenüber den Farbstoffrezeptoren zu bilden. Geeignete anionische Farbstoffblocker umfassen eine beliebige geradkettige oder aromatische Verbindung, welche z. B. hochreaktive Carboxy-, Sulfon- oder Stickstoffgruppen enthält, die möglicherweise mit Farbstoffrezeptorplätzen, z. B. Aminogruppen, welche üblicherweise auf der Haut, manchen Arten von Textilmaterialien und anderen Oberflächen gegenwärtig sind, reagieren. Bevorzugt ist der anionische Farbstoffblocker ein aromatisches organisches Sulfonat. Eine Gruppe von bevorzugten aromatischen organischen Sulfonat-Farbstoffblockern sind sulfonierte Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukte, sulfonierte Naphthalin-Kondensationsprodukte oder Mischungen davon. Die Farbstoffblocker, welche für die Umsetzung der vorliegenden Erfindung geeignet sind, beeinflussen die Stabilität der erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen nicht abträglich. Mit Stabilität ist gemeint, dass die Farbzusammensetzung, welche das Kondensationsprodukt-Additiv enthält, nicht ausfallen oder eine ausgeprägte Änderung in Farbe oder pH-Wert zeigen darf, wenn sie zwei Wochen lang bei einer Temperatur von 60°C (140°F) gehalten wird. Bevorzugt zeigen die zur Verwendung für die Erfindung gewählten Farbstoffblocker neben der Eigenschaft, Hautflüchtigkeit zu verleihen, auch verbesserte Flüchtigkeit aus Textilmaterialien und anderen Oberflächen. Geeignete Farbstoffblocker können oftmals filmbildend sein, was ferner die Migration von Farbstoffen in Richtung der reaktiven Plätze eines Substrates verhindern und dadurch Fleckenbildung mindern kann.

[0019] Farbstoffblocker vom Typ eines sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsproduktes, welche für die Umsetzung der Erfindung Verwendung finden können, sind in US-PS Nr. 4 501 591 beschrieben. Geeignete sulfonierte Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukte sind, ohne jedoch hierauf begrenzt zu sein, Kondensationsprodukte mit niederem Molekulargewicht; d. h. Produkte mit einem mittleren Molekulargewicht von weniger als ca. 1000, z. B. im Bereich von 250 bis 700. Derartige Produkte sind wasserlöslich und können nach konventionellen, im Stand der Technik anerkannten Techniken hergestellt werden, z. B. durch Kondensation von Formaldehyd mit einem oder mehreren Phenolen in einem Molverhältnis von Phenol(en) zu Formaldehyd von ca. 1,0 bis 0,8, bei einem pH-Wert von weniger als 7 unter Verwendung eines Säurekatalysators, wie z. B. HCl, wobei wenigstens eines der Phenole eine Phenolsulfonsäure oder ein Alkalimetallsalz hiervon ist. Bevorzugt umfassen die Phenole neben der Sulfonsäure oder dem Salz hiervon ein Sulfon, z. B. ein aromatisches Dihydroxydiphenolsulfon. Derartige Kondensationsprodukte enthalten neben Sulfonsäuregruppen oder Alkalimetallsalzen hiervon auch Sulfongruppen.

[0020] Andere sulfonierte Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukte sind in US-PS Re. 33 365 und in den US-Patenten Nr. 4 908 149, Nr. 4 592 940 und 4 680 212 beschrieben.

[0021] Ein Farbstoffblocker vom Typ eines sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsproduktes, welcher zur Verwendung in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet ist, ist Aerofix NTM, kommerziell erhältlich von der Fa. Aerochem Corporation. Aerofix NTM wird als eine wässrige Lösung des Phenolformaldehyd-Kondensationsproduktes mit ca. 17 Gew.-% aktiver Kondensationsprodukt-Komponente geliefert. Andere sulfonierte Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukte, welche zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet sind, sind Intratex NTM, erhältlich von der Fa. Crompton and Knowles Corporation (Dispersion mit einem Gehalt an aktiver Kondensationsprodukt-Komponente von ca. 18 Gew.-%) und Gascofix NYTM, erhältlich von der Fa. GCI Technologies, Inc. (Dispersion mit einem Gehalt an aktiver Kondensationsprodukt-Komponente von ca. 29 Gew.-%). Ferner können verträgliche Mischungen von diesen sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukten verwendet werden. Das sulfonierte Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt Aerofix NTM ist für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt. Aerofix NTM verbesserte die Abwaschbarkeit von der Haut und die Auswaschbarkeit aus Textilmaterialien bei erfindungsgemäßen Zusammensetzungen drastisch. Andere sulfonierte Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukte können gleichwertige oder bessere Ergebnisse erzeugen und fallen in den Bereich der Erfindung.

[0022] Ein Farbstoffblocker vom Typ eines sulfonierten Naphthalin-Kondensationsproduktes, welcher zur Verwendung in erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen geeignet ist, ist Tamol SNTM. Tamol SNTM ist kommerziell erhältlich von der Fa. Rohm & Haas und wird in fester Form und mit einem Gehalt an Aktivkomponente von 100 Gew.-% geliefert. Andere sulfonierte Naphthalin-Kondensationsprodukte können gleichwertige oder sogar bessere Ergebnisse erzeugen und fallen in den Bereich der Erfindung. Die verschiedenen oben diskutierten Farbstoffblocker können für sich allein oder, wenn die Farbstoffblocker verträglich miteinander sind, in Kombination miteinander verwendet werden.

[0023] Weitere geeignete Farbstoffblocker für die erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen sind anionische oberflächenaktive Agenzien. Ein derartiges anionisches oberflächenaktives Agens ist Dowfax 8390TM, welches von der Fa. Dow Chemical Co. kommerziell erhältlich ist. Dowfax 8390TM ist ein alkyliertes Diphenyloxididissulfonat und ist im Besonderen Disodiumhexadecyldiphenyloxididissulfonat (15–35%) und Disodiumdihe-

xadecyldiphenyloxiddisulfonat (5–10%).

[0024] Der spezifische Mechanismus, nach dem das Farbstoffblocker-Additiv Hautflüchtigkeit verleiht und die Textilmaterialflüchtigkeit verbessert, ist nicht bekannt. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass die Kondensationsprodukte sich an die reaktiven Plätze der Substrate binden, auf die die Farbzusammensetzungen, welche den Farbstoffblocker enthalten, angewendet werden. Der Farbstoff, welcher als Farbmittel in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet wird, hat dann eine verminderte Fähigkeit, sich physikalisch oder chemisch mit dem Substrat, sei es Haut oder Textilmaterial, zu verbinden.

[0025] Das sulfonierte Phenolformeldehyd-Kondensationsprodukt Aerofix N™ wurde in zahlreichen wasserbasierten Farbstoffzusammensetzungen getestet, welche Farbmittel, Konservierungsstoffe und Feuchthaltemittel enthielten. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen sollten eine ausreichende Menge des sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsproduktes enthalten, um Hautflüchtigkeit zu verleihen und die Textilmaterialflüchtigkeit der Zusammensetzung zu verbessern.

[0026] Die Menge des in den erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen vorliegenden Farbstoffblocker-Additivs ist abhängig von dem spezifischen Kondensationsprodukt, welches zum Einsatz kommt. Als Minimum muss das Kondensationsprodukt in einer Menge vorhanden sein, welche ausreicht, um verbesserte Haut-, Textilmaterial- und Oberflächenflüchtigkeit zu verleihen. Dieser Effekt zeigt sich bereits mit so geringen Mengen wie ca. 1 Gew.-% der aktiven Kondensationsprodukt-Komponente in der gesamten Farbzusammensetzung. Noch größere Auswaschbarkeit wird erzielt, wenn ca. 3,5 Gew.-% der aktiven sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt-Komponente verwendet werden, wenn das Farbstoffblocker-Additiv Aerofix N™ ist. Allgemein führt eine größere Menge an in der Farbzusammensetzung vorliegendem Kondensationsprodukt-Additiv zu besserer Auswaschbarkeit von Textilmaterialien, Haut und anderen Oberflächen. Ab einem bestimmten Punkt jedoch führt die Zugabe von mehr Kondensationsprodukt zu keiner Verbesserung der Auswaschbarkeit der Zusammensetzung mehr. Die obere Grenze der Farbstoffblocker-Additiv-Konzentration kann ferner durch Viskositätszwänge und die Langzeitstabilität der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bestimmt sein. Beispielsweise kann die Farbzusammensetzung keine signifikant viskose Konsistenz aufweisen, da sie sonst nicht durch eine Markerspitze fließen wird, wenn sie als Markertinte verwendet werden soll. Dementsprechend liegt die Konzentration des Kondensationsproduktadditivs bevorzugt in einem Bereich von ca. 2 Gew.-% bis ca. 15 Gew.-% der aktiven Kondensationsprodukt-Komponente in der gesamten Farbzusammensetzung.

[0027] Allgemein tritt bei Verwendung der Aerofix N™-Lösung der vorteilhafte Effekt des Additivs bei einer Konzentration von mindestens ca. 10 Gew.-% der Aerofix N™-Lösung auf, basierend auf der gesamten Farbzusammensetzung. Wenn Aerofix N™ der gewählte Farbstoffblocker ist, liegt es in einer Menge von ca. 5 Gew.-% bis ca. 60 Gew.-% der Aerofix N™-Lösung vor, basierend auf der gesamten Farbzusammensetzung gemäß der Erfindung. Bevorzugt liegt die Aerofix N™-Komponente in einer Menge von ca. 15 Gew.-% bis ca. 40 Gew.-% der Aerofix N™-Lösung vor, basierend auf der gesamten Farbzusammensetzung. Meistbevorzugt werden ca. 30 Gew.-% der Aerofix N™-Lösung, basierend auf der gesamten Farbzusammensetzung, in den erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen verwendet.

[0028] Die erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen umfassen ferner polymere Farbstoffe. Geeignete Farbmittel sind Farbstoffe, welche bevorzugt gewählt werden, die ansonsten dafür bekannt sind, dass sie gute Auswaschbarkeit aus Textilmaterialien aufweisen. Bei Verwendung in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung verbessern derartige Farbstoffe nicht nur die Abwaschbarkeit von der Haut, sondern verbessern auch die Auswaschbarkeit aus Textilmaterialien.

[0029] Optional ist eine Art von Farbmitteln, welche zur Verwendung in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet sind, von Säurefarbstoffen gebildet. Beispielhaft und ohne hierauf begrenzt zu sein, zählen zu den Säurefarbstoffen, welche als geeignet für die vorliegende Erfindung gefunden wurden, Acid Violet 12, Acid Green 3, Acid Blue 9, Acid Yellow 17, Acid Yellow 23, Acid Red 52 und Acid Red 388. Ferner kann Yellow F. D. & C. #6 verwendet werden.

[0030] Polymere Farbstoffe sind gekennzeichnet durch den Besitz polymerer Ketten, welche kovalent an ein Chromophor-Molekül gebunden sind. Beispielhaft und ohne hierauf begrenzt zu sein, umfassen polymere Farbstoffe, welche zur Verwendung in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen geeignet sind, Palmer Scarlet™, Palmer Blue™, Palmer Magenta™ und Experimental Palmer FL Red A 10™. Diese polymeren Farbstoffe sind kommerziell erhältlich von der Fa. Milliken Chemical und können von einem oder mehreren der US-Patente Nr. 4 981 516, Nr. 5 043 013 und Nr. 5 059 244 abgedeckt sein, deren Offenbarungen durch Bezugnahme

in den vorliegenden Text aufgenommen werden. Andere polymere Farbstoffe, welche für die Umsetzung der Erfindung geeignet sind, umfassen Polyalkylenoxy-substituierte Chromophor-Verbindungen, z. B. Alkylenoxy-substituierte Methin-Farbstoffe. Während bestimmte Farbzusammensetzungen, welche polymere Farbstoffe enthalten, von der Haut durch Reiben mit Seife und Wasser entfernt worden sind, können die erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen schon mit Wasser allein abgespült werden. Ferner können die erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen leicht von vielen, bislang anschnitzenden Oberflächen, wie Tapeten, gestrichene Wände, Holz etc., abgewaschen oder mit mehr Vollständigkeit entfernt werden.

[0031] Optional ist eine andere Art von Farbstoffen, welche zur Verwendung in den auswaschbaren Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet sind, von Pigmenten gebildet. Beispiele für geeignete Pigmente umfassen anorganische Pigmente, wie Titandioxid oder Eisenoxid, oder organische Pigmente, wie Carbon Black, Phthalocyanine (z. B. Kupferphthalocyaninblau), Azopigmente, Chinacridone, Anthrachinone, Dioxazine, Indigos, Thioindigos, Perynone, Perylene, Indolenone und Azo-Azomethine. Ferner können gekapselte Pigmente verwendet werden. Um gute Farbgebung zu erzielen und die Verträglichkeit mit den übrigen Tintenkomponenten zu begünstigen, kann das Pigment in Form einer wässrigen Dispersion verwendet werden, insofern, als Pigmente per Definition unlösliche Materialien sind. Es sind Pigmentdispersionen kommerziell erhältlich, welche Kombinationen von einem Pigment, einem wasserbasierten Charakter und einem oberflächenaktiven Agens oder Dispergiermittelsystem darstellen. Eine Pigmentdispersion kann auch speziell zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen bereitgestellt werden. Aus Zweckmäßigkeitsgründen ist eine kommerzielle Pigmentdispersion zur Verwendung für die vorliegende Erfindung bevorzugt. Typische kommerzielle Dispersionen enthalten 30 bis 74 Gew.-% aktive Pigmentkomponenten. Beispiele für geeignete Pigmentdispersionen umfassen Hostafine Rubine F6B (C. I. Pigment Red 184-Dispersion), Blue B2G (Pigment Blue 15-3) und Black 7 (Pigment Black T), welche von der Fa. Hoechst Celanese Corporation unter dem Handelsnamen "Hostafines Dispersions" vertrieben werden.

[0032] Die erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen enthalten polymere Farbstoffe und, optional, Säurefarbstoffe, Pigmente oder Mischungen hiervon. Ferner können die Zusammensetzungen zwei oder mehr polymere Farbstoffe, zwei oder mehr Säurefarbstoffe oder zwei oder mehr Pigmente enthalten, um die gewünschte Farbe zu erzielen. Das Farbstoffmittel liegt bevorzugt in einer Menge von ca. 2 Gew.-% bis ca. 20 Gew.-% der gesamten Farbzusammensetzung gemäß der Erfindung vor. Die Mindestkonzentration an Farbstoffmittel, welche eine brauchbare Farbzusammensetzung ergibt, wird bestimmt durch die gewünschte Farbstärke, obgleich für gewisse Anwendungen schon so geringe Mengen wie 0,5% Farbstoffmittel ausreichend sein können. Die maximal verarbeitbare Farbstoffmittelkonzentration wird weitgehend bestimmt durch die Fähigkeit, eine stabile Zusammensetzung aufrechtzuerhalten und kann in einem weiten Bereich variieren, in Abhängigkeit von der Konzentration anderer Komponenten. Der maximale Gehalt an Farbstoffmittel ist ferner eine Funktion der Charakteristika des gewünschten Endproduktes, obgleich eine praktische obere Grenze in der Formulierung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, beispielsweise als Markertinte, bei ca. 30 Gew.-% der gesamten Farbzusammensetzung gemäß der Erfindung liegt. Höhere Konzentrationen können die Auswaschbarkeit zunichte machen und eine unerwünscht hohe Viskosität ergeben. Bevorzugt sollte die Farbzusammensetzung eine Viskosität von weniger als 6 mPa·s (6 cps) haben, wenn sie als Markertinte verwendet wird.

[0033] Wenn eine kommerzielle Pigmentdispersion verwendet wird, ist der Pigmentkonzentration in der Dispersion eine praktische Grenze gesetzt. Die Konzentration an aktivem Pigment liegt bevorzugt in einem Bereich von ca. 1 Gew.-% bis ca. 10 Gew.-% der Farbzusammensetzung. Eine Konzentration an aktivem Pigment von ca. 3 Gew.-% ist üblicherweise erforderlich, um eine gute Farbgebung in einer typischen Markertinte zu gewährleisten; meistbevorzugt liegt die Konzentration an aktivem Pigment in einem Bereich von ca. 1,5 Gew.-% bis ca. 5 Gew.-% der Farbzusammensetzung.

[0034] Die erfindungsgemäße Farbzusammensetzung umfasst ferner eine Menge eines wässrigen oder anderen Farbstoffvehikels, um eine Lösung der übrigen Komponenten zu bilden. Das bevorzugte Farbstoffvehikel ist Wasser. Die maximale Menge an Farbstoffvehikel ist die Menge, die in einer stabilen Zusammensetzung resultiert und die in der Lage ist, eine Markierung zu bilden, welche die kleinste zulässige Sichtbarkeit auf einem Substrat aufweist. Die Mindestmenge an Wasser ist diejenige Menge, die notwendig ist, um eine stabile Lösung der Komponenten der Farbzusammensetzung zu bilden und eine Zusammensetzung bereitzustellen, welche von dem gewählten Abgabeelement frei abgegeben werden kann, wenn die Zusammensetzung als Markertinte verwendet werden soll. Andere geeignete Farbstoffvehikel umfassen Alkohol oder andere mit Wasser mischbare Lösemittel, so z. B. eine 30%ige Lösung von denaturiertem Alkohol. Ferner können verträgliche Mischungen von Wasser und Alkohol oder anderen mit Wasser mischbaren Lösemitteln als Farbstoffvehikel Verwendung finden. Geeignete Wasser/Lösemittel-Farbstoffvehikel können 0% bis 100% Alkohol oder andere mit Wasser mischbare Lösemittel enthalten. Bevorzugt kann das Farbstoffvehikel 0% bis ca. 50% Alkohol oder

andere mit Wasser mischbare Lösemittel enthalten. Der Anteil an Farbstoffvehikel, der für die vorliegende Erfindung zur Verwendung kommen kann, liegt in einem Bereich von ca. 30 Gew.-% bis ca. 90 Gew.-% der gesamten Farbzusammensetzung gemäß der Erfindung. Das Wasser kann ganz oder teilweise von Wasser gebildet sein, welches als Teil einer oder mehrerer der anderen Komponenten vorliegt.

[0035] Ferner kann den Farbzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung eine filmbildende Komponente hinzugegeben sein, um die Auswaschbarkeit zu verbessern. Geeignete filmbildende Komponenten umfassen Stärken, wasserlösliche Harze und alkalilösliche Harze. Ein weiterer Bereich von Stärken ist geeignet, einschließlich z. B. warmwasserlöslicher Stärken und kaltwasserlöslicher Stärken. Bevorzugt können die Stärken, wasserlöslichen Harze oder alkalilöslichen Harze in einer Menge von ca. 2 Gew.-% bis ca. 30 Gew.-% der Farbzusammensetzung hinzugegeben werden, um die Auswaschbarkeit vorteilhaft zu verbessern. Die Kombination eines Farbstoffblockers und einer Stärke für die vorliegende Erfindung verbessert die Abwaschbarkeit von der Haut, Wänden, Tapeten, Holz und anderen Oberflächen.

[0036] Eine weitere geeignete Stärke zur Verwendung in Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung ist Dri-sweet 42, ein Produkt der Fa. Hubinger Co. Dri-sweet 42 ist eine kaltwasserlösliche Stärke. Eine weitere geeignete kaltwasserlösliche Stärke ist ICB 3000, hergestellt von der Fa. Staley.

[0037] Ein geeignetes wasserlösliches Harz zur Verwendung für die vorliegende Erfindung ist Polyvinylpyrrolidon, welches unter dem Handelsnamen PVP K-15TM von der Fa. GAF Chemicals Corporation verkauft wird. PVP K-15TM wird typisch als 30 Gew.-%ige Lösung von Polyvinylpyrrolidon (d. h. 70% Wasser) geliefert. Ferner können Polyvinylpyrrolidon-Polymere anderen Molekulargewichts, z. B. PVP K-30TM, und modifizierte Polyvinylpyrrolidon-Polymere, wie Polyvinylacetat-modifiziertes Polyvinylpyrrolidon, für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden. Weitere geeignete Harze zur Verwendung in erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfassen zum Beispiel, ohne jedoch hierauf begrenzt zu sein, natürliche Harze, wie Gummiarabicum, Kolophonium oder Schellack; modifiziertes Kolophonium, wie Kolophoniumester, hydriertes Kolophonium, Kolophonium-modifizierte Maleinsäureharze oder Kolophonium-modifizierte Phenolharzes verschiedene Phenolharzes cellulose Harze, wie Ethylcellulose-Harze oder Acetylcellulose-Harze; Ketonharze, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetatharze, Petroleumharze, Polyvinylbutyralharze, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerharze oder Polyacrylsäureesterharze. Ferner können Mischungen von zwei oder mehr geeigneten und verträglichen Harzen für die vorliegende Erfindung Verwendung finden.

[0038] Die erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen sind besonders geeignet zur Verwendung als Markertinte, worin das Farbstoffvehikel Wasser ist. Die Tinte kann in einem Liefersystem bereitgestellt sein, z. B. einem Markierinstrument, um Kindern das Malen oder Zeichnen auf Oberflächen, wie z. B. Papier, zu erlauben. Geeignete Spitzen zur Verwendung in einem derartigen System sind Spitzen aus gebundenen Fasern oder Sinterkunststoff. Ein Markierstift, welcher die erfindungsgemäße Farbzusammensetzung in Form einer Tinte enthält, kann allgemein die Form eines beliebigen konventionellen Markers annehmen. Bevorzugt verwendet der Marker eine Spitze aus gebundenen Fasern oder Sinterkunststoff. Das Markerreservoir, welches die Tinte enthält, kann ein beliebiges Standardmarkierliefersystem sein, einschließlich, jedoch nicht ausschließlich Acetat-, Polyester- oder Polypropylenfasersysteme. Ferner kann ein faserloses System verwendet werden.

[0039] Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die erfindungsgemäße Farbzusammensetzung in Form einer Markertinte vor. Die Tinte enthält ein Farbmittel, Wasser und einen anionischen Farbstoffblocker. Bevorzugt ist das Farbstoffblocker-Additiv ein aromatisches organisches Sulfonat und ist noch bevorzugter ausgewählt aus der Gruppe, welche aus sulfonierten Naphthalin-Kondensationsprodukten, sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukten und Mischungen hiervon besteht. Diese erfindungsgemäße Markertinte zeigt vorteilhafte Auswaschbarkeitseigenschaften von Haut, Textilmaterialien und anderen Haushaltsoberflächen.

[0040] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen können, wenn sie in Form einer Tinte vorliegen, ferner vorteilhaft ein Feuchthaltemittel, ein oberflächenaktives Agens, ein Konservierungsmittel, ein Antischaummittel und/oder ein pH-regulierendes Mittel umfassen. Diese Materialien und ihre Funktionen sind wohlbekannt, und ihre Erwähnung im vorliegenden Text geschieht rein beispielhaft. Allgemein kann eine beliebige wirksame Additivmenge verwendet werden, solange die Stabilität der Farbzusammensetzung nicht abträglich beeinflusst wird und die Zusammensetzung zur Verwendung in dem gewünschten Endprodukt geeignet ist.

[0041] Beispielsweise kann es möglich sein, ein Feuchthaltemittel in eine Markertinte mit aufzunehmen, um die Verdunstung des Wassers aus der Tintenlösung zu verzögern. Dies vermeidet ein ungeeignet rasches Trocknen der Tinte in der Markerspitze, was zu Verstopfung der Spitze führen und die Funktion des Markers

beeinträchtigen kann. Ferner kann ein Feuchthaltemittel die Gefrier/Taustabilität der erfindungsgemäße Tintenzusammensetzungen verbessern. Typische Feuchthaltemittel umfassen mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, Propylenglycol, Ethylenglycol und Diethylenglycol, hydroxylierte Stärken, Poly(ethylenglycole) niederen Molekulargewichts (MW = 200–400) und Mischungen von diesen Materialien. Feuchthaltemittel können in einer beliebigen wirksamen Menge verwendet werden, jedoch liegt ein allgemein geeigneter Konzentrationsbereich für diese Feuchthaltemittel bei ca. 5 Gew.-% bis ca. 30 Gew.-% der gesamten Farbzusammensetzung.

[0042] Ferner können oberflächenaktive Agenzien in einer beliebigen wirksamen Menge (im Allgemeinen bis zu ca. 0,1 Gew.-%) in den bevorzugten erfindungsgemäßen Markertintenzusammensetzungen enthalten sein, zwecks Einstellung solcher Eigenschaften wie Viskosität (für die richtige Abgabe der Tinte durch die Spitze) und Oberflächenspannung (für gute Fließigenschaften und Benetzung nichtporöser Flächen). Anionische oberflächenaktive Agenzien, nichtionische oberflächenaktive Agenzien, wie Poly(ethylenglycol)ether, Alkylarylpolyetheralkohol, fluorierte Alkylester und Mischungen von solchen Materialien werden für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bevorzugt, wenn diese die Form von Markertinten aufweisen.

[0043] Ferner können Konservierungsmittel herkömmlicher Art vorteilhaft in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden, um die Haltbarkeit der Zusammensetzung zu verlängern. Das Konservierungsmittel dient bevorzugt sowohl als Bakterizid als auch als Fungicid. Einige typische Konservierungsmittel, welche für die vorliegende Erfindung geeignet sind, umfassen Methyl-p-hydroxybenzoat, Glutaraldehyd, Hydroxybenzoesäureester, 3-Iod-2-propynylbutylcarbamate, bicyclische Oxazolidone und ein Biocid, welches als Wirkstoffe 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on umfasst.

[0044] Konservierungsmittel sind üblicherweise wirkungsvoll, wenn sie in einer beliebigen wirksamen Menge vorliegen, im Allgemeinen liegen sie jedoch in Mengen von ca. 0,1 Gew.-% bis ca. 1 Gew.-% vor. Bevorzugte Konservierungsmittel umfassen Kathon PFM™ (Isothiazolinone), ein Produkt von Rohm & Haas, und Nuosept 95™ (bicyclische Oxazolidin-Lösungen), hergestellt von Huls America.

[0045] Der pH-Wert der Farbzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung liegt bevorzugt in einem Bereich von ca. 3,0 bis ca. 10,0, noch bevorzugter ca. 4,0 bis ca. 9,0. Um diesen pH-Wert aufrechtzuerhalten, kann ein pH-regulierendes Agens verwendet werden. Bevorzugt wird neutralisiertes Versen als pH-Regler verwendet. Das pH-regulierende Agens kann in einer Menge zugegeben werden, welche in einem Bereich von ca. 0 Gew.-% bis ca. 20 Gew.-% angesiedelt ist. In einer bevorzugten Zusammensetzung wird der pH-Regler, neutralisiertes Versen, in einer Menge von ca. 10 Gew.-% der gesamten Markertintenzusammensetzung hinzugegeben.

[0046] Die Farbzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung können ferner ein Antischaummittel umfassen, um Schäumen während des Mischens der verschiedenen Komponenten zu vermeiden. Geeignete Antischaummittel sind Silicone und Siloxane. Das bevorzugte Antischaummittel ist Tego Foamax 800™, welches von der Fa. Goldschmidt Chemical Corp. vermarktet wird. Andere geeignete Antischaummittel umfassen Zerofome AF-200™, vermarktet von der Fa. NuTech Corp., Surfynol DF58™, vermarktet von Air Products, und Foamaster H™, vermarktet von Henkel. Die Zugabe eines Antischaummittels zu den Farbzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung beeinflusst die Auswaschbarkeit dieser Zusammensetzungen nicht abträglich, wenn die Zusammensetzungen als Markertinten verwendet werden. Die Menge an Antischaummittel ist abhängig von den Mengen der übrigen Komponenten, welche in der Farbzusammensetzung vorliegen, beträgt jedoch typisch ca. 0,1 Gew.-% bis ca. 5 Gew.-% der gesamten Farbzusammensetzung.

[0047] Die Farbzusammensetzungen und Markertinten gemäß der vorliegenden Erfindung können zum Beschreiben einer breiten Palette von Substraten verwendet werden, welche sowohl poröse als auch nichtporöse Oberflächen umfassen. Die vorliegenden Zusammensetzungen können auf poröse Flächen angewendet werden, welche Flüssigkeit durch ihre Poren hindurchtreten lassen. Beispiele für übliche poröse Flächen umfassen Papier, Karton, Textilmaterialien, rohes Holz, einige Arten von Kreidetafeln und einige bemalte Oberflächen. Ferner können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf nichtporöse Flächen Anwendung finden, welche den Durchtritt von Flüssigkeit nicht gestatten, weil ihnen Poren fehlen. Beispielhafte nichtporöse Flächen umfassen Glas, Fenster, Spiegel, Kunststoffe, Overhead-Projektorfolien, Keramikfliesen, versiegelte Papiere und Kartons, Metalle (z. B. Edelstahl), einige bemalte Oberflächen und versiegeltes Holz. Die vorliegenden Farbzusammensetzungen benetzen die meisten nichtporösen Oberflächen und bilden einen Film.

[0048] Die erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen können in beliebiger geeigneter Weise hergestellt werden. So können zum Beispiel ein polymerer Farbstoff, ein Farbstoffvehikel und ein anionischer Farbstoffblocker zusammen mit anderen optionalen Komponenten (z. B. filmbildende Komponenten, Konservierungs-

mittel und Feuchthaltemittel) in einen geeigneten Behälter gegeben und gemischt werden, bis eine geeignete Lösung erhalten wird.

BEISPIELE

[0049] Im Folgenden werden Beispiele für die erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen angegeben. Diese Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne jedoch den Bereich der Erfindung in irgendeiner Weise einzuschränken. Mengenangaben sind in Gewichtsprozent, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

[0050] Es können verschiedene Farbzusammensetzungen hergestellt werden unter Verwendung von polymeren Farbstoffen und einem Farbstoffblocker-Additiv, Diese Zusammensetzungen können in Form von Markertinten formuliert sein. Die Beispiele 1–6 sind Beispiele für die breite Vielfalt von möglichen Farben.

[0051] Farbstoffblocker enthaltende Farbzusammensetzungen, welche bewertet wurden, sind im Folgenden in den Beispielen 7 bis 23 dargestellt. Die Farbzusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 1 bis 2 enthalten keinen Farbstoffblocker.

Beispiel 1 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	55,22
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	5,00
Aerofix N (Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt)	29,40
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 2 (Grün)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	63,97
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	6,50
Acid Yellow 23 (Säurefarbstoff)	1,50
Aerofix N (Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt)	17,65
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 3 (Rot)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	58,47
Palmer Scarlet (polymerer Farbstoff)	15,00
Palmer FL Red (polymerer Farbstoff)	3,00
Dowfax 8390 (Farbstoffblocker-Additiv)	13,15
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 4 (Violett)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	69,18
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	0,54
Palmer Magenta (polymerer Farbstoff)	12,00
Dowfax 8390 (Farbstoffblocker-Additiv)	7,90
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 5 (Braun)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	76,57
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	0,80
Palmer Magenta (polymerer Farbstoff)	4,00
FD & C Yellow #6 (Säurefarbstoff)	2,00
Tamol SN (Naphthalin-Kondensationsprodukt)	6,25
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 6 (Schwarz)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	64,23
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	9,72
Palmer Magenta (polymerer Farbstoff)	9,72
FD & C Yellow #6 (Säurefarbstoff)	2,20
Tamol SN (Naphthalin-Kondensationsprodukt)	3,75
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 7 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	57,32
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	5,00
Intratex N (Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt)	27,30
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 8 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	72,82
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	5,00
Intratex N (Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt)	11,80
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 9 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	49,62
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	10,00
Aerofix N (Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt)	20,00
Tamol SN (Naphthalin-Kondensationsprodukt)	10,00
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 10 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	10,82
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	10,00
Aerofix N (Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt)	58,80
Dri-sweet 42 (Stärke)	10,00
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 11 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	43,30
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	20,00
Dowfax 8390 (Farbstoffblocker-Additiv)	26,32
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 12 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	35,22
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	20,00
Aerofix N (Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt)	29,40
Tamol SN (Naphthalin-Kondensationsprodukt)	5,00
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 13 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	32,62
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	20,00
Palmer FL Red (polymerer Farbstoff)	2,00
Aerofix N (Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt)	30,00
Dri-sweet 42 (Stärke)	10,00
Glycerin (Feuchthaltemittel)	5,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 14 (Rot)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	29,62
Palmer Scarlet (polymerer Farbstoff)	20,00
Aerofix N (Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt)	30,00
Dri-sweet 42 (Stärke)	10,00
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 15 (Violett)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	45,62
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	2,00
Palmer FL Red (polymerer Farbstoff)	2,00
Aerofix N (Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt)	30,00
Dri-sweet 42 (Stärke)	10,00
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 16 (Braun)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	34,50
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	1,76
Palmer Scarlet (polymerer Farbstoff)	11,36
FDC Yellow #6 (Säurefarbstoff)	2,00
Aerofix N (Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt)	30,00
Dri-sweet 42 (Stärke)	10,00
Glycerin (Feuchthaltemittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,30
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,08

Beispiel 17 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	69,62
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	20,00
Tamol SN (Farbstoffblocker-Additiv)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,08
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,30

Beispiel 18 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	68,62
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	20,00
Acid Red 52 (Säurefarbstoff)	1,00
Tamol SN (Farbstoffblocker-Additiv)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,08
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,30

Beispiel 19 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	51,62
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	20,00
Tamol SN (Farbstoffblocker-Additiv)	10,00
ICB 3000 (Stärke)	13,00
Propylenglycol (Feuchthaltemittel)	5,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,08
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,30

Beispiel 20 (Gelb) (Vergleichsbeispiel)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	69,62
Acid Yellow 17 (Säurefarbstoff)	2,00
Tamol SN (Farbstoffblocker-Additiv)	10,00
ICB 3000 (Stärke)	13,00
Propylenglycol (Feuchthaltemittel)	5,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,08
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,30

Beispiel 21 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	58,62
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	20,00
Acid Red 52 (Säurefarbstoff)	1,00
Tamol SN (Farbstoffblocker-Additiv)	10,00
ICB 3000 (Stärke)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,08
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,30

Beispiel 22 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	34,62
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	20,00
Aerofix N (Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt)	30,00
Dri-sweet 42 (Stärke)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,08
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,30

Beispiel 23 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	55,92
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	10,00
Dowfax 8390 (Farbstoffblocker-Additiv)	11,20
Tamol SN (Farbstoffblocker-Additiv)	12,50
Glycerin (Feuchthaltmittel)	10,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,08
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,30

Vergleichsbeispiel 1 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	79,62
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	20,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,08
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,30

Vergleichsbeispiel 2 (Blau)	Gew.-%
Deionisiertes Wasser (Farbstoffvehikel)	78,62
Palmer Blue (polymerer Farbstoff)	20,00
Acid Red 52 (Säurefarbstoff)	1,00
Nuosept 95 (Konservierungsmittel)	0,08
Kathon PFM (Konservierungsmittel)	0,30

PRÜFVERFAHREN

A. Hautflüchtigkeit

[0052] Die Hautflüchtigkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, welche in den obigen Beispielen angegeben sind, wurde mit Hilfe des folgenden Tests ermittelt:

1. Hände mit Seife und warmem Wasser waschen. Diese Vorab-Schmutzentfernung entfernt überschüssiges Öl und Schmutz von der Haut und schafft eine gleichmäßigere Hautoberfläche für den Test. Haut 30 Sekunden lang trocknen lassen.
2. Mit den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, welche in einem Marker mit einer Sinterkunststoffspitze verwendet werden, mit der breiten Seite der Spitze einen Strich auf die Handfläche auftragen. Im Normalfall ist ein Strich mit einer Breite von 0,6 cm (1/4 Inch) und einer Länge von 2,5 cm (1 Inch) gut ausreichend. Genügend Druck und/oder mehrfache Passagen anwenden, um einen Streifen mit guter Farbstärke zu entwickeln. Wenn Vergleiche zwischen zwei oder mehr Zusammensetzungen gezogen werden sollen, kann mehr als ein Strich aufgetragen werden. Die Striche 15 Minuten lang trocknen lassen.
3. Im Falle eines Markers die Hand unter den Wasserhahn halten und die Überschusstinte mit warmem Wasser kurz abspülen.
4. Hände unter Verwendung eines Seifenstücks der Marke Ivory auf folgende Weise waschen: Hände mit einer minimalen Menge an Seife einseifen; Seife in die Seifenschale zurücklegen; Hände energisch mit mäßigem Druck für 30 Sekunden aneinanderreiben; dann die Seife abspülen.
5. Hände mit trockenen Papiertüchern abreiben und das Trocknen mit einem relativ trockenen Handtuch vervollständigen. Ein trockenes Handtuch trägt dazu bei, Restspuren der Tinte zu entfernen.

B. Textilmaterialflüchtigkeit

[0053] Die Textilmaterialflüchtigkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wurde mit Hilfe des folgenden Tests ermittelt.

1. Vorwaschen der Test-Textilmaterialien mit einem Bleichmittel, nicht färbendem Wasserweichmacher und einem gewöhnlichen Haushalts-Phosphatwaschmittelpulver unter Verwendung von 49°C (120°F) warmem

Wasser, wie in ASTM D4265-83 vorgegeben, und Trocknen.

2. Testläppchen aus den zu prüfenden vorgewaschenen Textilmaterialien schneiden.
3. Markertinten auf Textilmaterialläppchen auftragen und 4 Stunden trocknen lassen.
4. Eine Gruppe von verschmutzten Läppchen mit den Kanten eines Badehandtuchs verheften.
5. Eine Pseudoladung von nichtverschmutzten Textilmaterialien hinzufügen, um eine 4-Pfund-Waschladung zu erhalten. Die Ladung in einer Waschmaschine für 12 Minuten mit einem Warm/Kalt-Zyklus (ca. 27°C (80°F) bis ca. 32°C (90°F)) oder einem Kalt/Kalt-Zyklus (ca. 2°C (35°F) bis ca. 13°C (55°F)) waschen.
6. Die Ladung in einem Trockner trocknen.
7. Die Testläppchen von dem Trägerhandtuch entfernen, bügeln und Verschmutzungsgrad beobachten.

C. Tapetenverschmutzungstest

[0054] Die Abwaschbarkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen von Tapeten wurde mit Hilfe des folgenden Tests ermittelt:

1. Eine Tapete von durchschnittlicher Qualität wurde mit Tinten markiert und 1 Stunde trocknen gelassen.
2. Sodann wurden die Markierungen mit einem feuchten Tuch abgewischt.
3. Dann wurde der Verschmutzungsgrad beobachtet.

BEWERTUNG DER TESTDATEN

[0055] Die Haut- und Textilmaterialflüchtigkeitsdaten basieren auf dem folgenden visuellen Benotungssystem:

- 0 = kein Fleck
- 0,5 = sehr leichter Fleck
- 1 = leichter Fleck
- 2 = leichter bis mäßiger Fleck
- 3 = mäßiger bis starker Fleck

[0056] Ein Asteriskus (*) hinter der Notenzahl bezeichnet den entsprechenden Verschmutzungsgrad, der erhalten wurde, nachdem an Stelle des Reibens mit Wasser und Seife nur mit Wasser gespült wurde.

[0057] Viskosität, pH-Wert und Hautflüchtigkeit der Farbzusammensetzungen in Beispiel 7 bis 16 und Beispiel 17 bis 23 sind in Tabelle I bzw. II wiedergegeben. Ferner sind Viskosität, pH-Wert und Hautflüchtigkeit der Farbzusammensetzungen der Vergleichsbeispiele 1 bis 2 in Tabelle II dargestellt. Die Hautflüchtigkeit wurde an verschiedenen Personen gemessen. Weil die Abwaschbarkeitsergebnisse je nach Person variieren, wird der Bereich der beobachteten Hautflüchtigkeit für jedes der Farbzusammensetzungsbeispiele angegeben.

TABELLE I – Hautflüchtigkeit

Beispiel Nr.	Viskosität (mPa·s (cps))	pH-Wert	Hautflüchtigkeit
7	N/A	N/A	0*
8	N/A	N/A	0
9	2,81	8,1	0*-0
10	4,91	7,9	0*-0
11	N/A	N/A	0,5
12	N/A	N/A	0
13	3,96	N/A	0-1
14	4,61	N/A	0
15	N/A	N/A	0*-0
16	N/A	N/A	0

TABELLE II – Hautflüchtigkeit/Tapetenverschmutzung

Beispiel Nr.	Viskosität (mPa·s (cps))	pH-Wert	Hautflüchtigkeit		Tapete
			Spülen	Waschen	
17	1,91	8,0	0,5*	0	0
18	2,0	7,8	0,5*	0	0
19	6,8	8,0	0*	0	0
20 (Vergleich)	5,0	7,2	0*	0	0
21	3,1	7,4	1,5*	0,5	0,5
22	3,6	8,0	0*	0	0
23	2,5	8,4	0*	0	0
Vergl. 1	1,23	7,0	2	1	1
Vergl. 2	1,5	6,6	2,5	1	1

[0058] Aus den voranstehenden Beispielen 7 bis 19 und 21 bis 23 ist erkennbar, dass die erfindungsgemäßen Farbzusammensetzungen, welche einen Farbstoffblocker enthalten, verbesserte Haut- und Tapetenflüchtigkeit zeigen.

[0059] Die vorliegende Erfindung wurde mit Betonung auf bevorzugte Ausführungsformen beschrieben; für den Durchschnittsfachmann wird jedoch erkennbar sein, dass Variationen der bevorzugten Ausführungsformen vorgenommen werden können und dass die Erfindung auch in anderer als der hierin speziell beschriebenen Art und Weise umgesetzt werden kann. Dementsprechend umfasst die vorliegende Erfindung alle Modifikationen, welche in den Bereich der Erfindung fallen, der in den folgenden Ansprüchen definiert ist.

Patentansprüche

1. Farbzusammensetzung, welche umfasst:

- (a) einen polymeren Farbstoff;
- (b) ein Farbstoffvehikel und
- (c) ein anionisches Material, welches die Hautflüchtigkeit der Zusammensetzung verbessert, in einer Menge von mindestens 1 Gew.-% der Farbzusammensetzung, wobei das anionische Material ein aromatisches organisches Sulfonat ist, welches aus der aus einem sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt, einem Naphthalin-Kondensationsprodukt und Mischungen hiervon bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

2. Farbzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das aromatische organische Sulfonat ein sulfoniertes Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% des Kondensationsprodukts in der Farbzusammensetzung ist.

3. Farbzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das aromatische organische Sulfonat ein Naphthalin-Kondensationsprodukt in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% des Kondensationsprodukts in der Farbzusammensetzung ist.

4. Farbzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der polymere Farbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe, welche aus Palmer ScarletTM, Palmer BlueTM, Palmer MagentaTM, Experimental Palmer FL Red A 10TM und Mischungen hiervon besteht.

5. Farbzusammensetzung nach Anspruch 1, welche ferner einen Säurefarbstoff umfasst.

6. Farbzusammensetzung nach Anspruch 5, wobei der Säurefarbstoff ausgewählt ist aus der Gruppe, welche aus Acid Violet 12, Acid Green 3, Acid Blue 9, Acid Yellow 17, Acid Yellow 23, Acid Red 52, Yellow F. D. & C. #6 und Mischungen hiervon besteht.

7. Farbzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Farbstoffvehikel ausgewählt ist aus der aus Wasser, Alkohol und Mischungen hiervon bestehenden Gruppe.

8. Farbzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei das Wasser in einer Menge von 30 Gew.-% bis 90 Gew.-% der Gesamtfarbzusammensetzung vorhanden ist.
9. Farbzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei das Farbstoffvehikel 0% bis 50% Alkohol umfasst.
10. Farbzusammensetzung nach Anspruch 1, welche ferner eine Stärke umfasst.
11. Farbzusammensetzung nach Anspruch 10, wobei die Stärke in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-% der Farbzusammensetzung vorhanden ist.
12. Farbzusammensetzung nach Anspruch 1, ferner umfassend ein filmbildendes Harz, ausgewählt aus der aus wasserlöslichen Harzen und alkalilöslichen Harzen bestehenden Gruppe.
13. Verwendung der Farbzusammensetzung nach Anspruch 1 als Markertinte.
14. Markierinstrument, welches eine Tinte enthält, wobei die Tinte umfasst:
 - (a) einen polymeren Farbstoff;
 - (b) ein Farbstoffvehikel und
 - (c) ein anionisches Material, welches die Hautflüchtigkeit der Zusammensetzung verbessert, in einer Menge von mindestens 1 Gew.-% der Tinte, wobei das anionische Material ein aromatisches organisches Sulfonat ist, welches aus der aus einem sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt, einem Naphthalin-Kondensationsprodukt und Mischungen hiervon bestehenden Gruppe ausgewählt ist.
15. Verfahren zum Verleihen von Haut- und Textilmaterialflüchtigkeit an eine Zusammensetzung, welche ein Farbmittel, umfassend einen polymeren Farbstoff, und ein Farbstoffvehikel enthält, umfassend: Zugeben eines aromatischen organischen Sulfonats, ausgewählt aus der aus einem sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt, einem Naphthalin-Kondensationsprodukt und Mischungen hiervon bestehenden Gruppe, zu der Zusammensetzung, in einer Menge von mindestens 1 Gew.-% der Zusammensetzung.
16. Wässrige Tintenzusammensetzung, welche zur Verwendung in einem Markierinstrument geeignet ist, umfassend:
 - (a) einen polymeren Farbstoff in einer Menge von 2 Gew.-% bis 30 Gew.-% der wässrigen Tintenzusammensetzung und
 - (b) ein aromatisches organisches Sulfonat, ausgewählt aus der aus einem sulfonierten Phenolformaldehyd-Kondensationsprodukt, einem Naphthalin-Kondensationsprodukt und Mischungen hiervon bestehenden Gruppe, in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% des aromatischen organischen Sulfonats in der wässrigen Tintenzusammensetzung.
17. Wässrige Tintenzusammensetzung nach Anspruch 16, ferner umfassend eine filmbildende Komponente, ausgewählt aus der aus einer Stärke, einem wasserlöslichen Harz, einem alkalilöslichen Harz und Mischungen hiervon bestehenden Gruppe, in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-% der wässrigen Tintenzusammensetzung.
18. Farbzusammensetzung nach Anspruch 1, welche ferner ein Pigment umfasst.
19. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Farbmittel ferner ein Pigment umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen