



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 02 388 T2** 2006.01.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 239 013 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 02 388.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 250 851.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **07.02.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.01.2006**

(30) Unionspriorität:

794811 26.02.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

**Hewlett-Packard Development Co., L.P., Houston,
Tex., US**

(72) Erfinder:

**Nguyen, Khe C., Los Altos, US; Ganapathiappan,
Sivapackia, Palo Alto, US**

(74) Vertreter:

**Schoppe, Zimmermann, Stöckeler & Zinkler, 82049
Pullach**

(54) Bezeichnung: **Neues lichtechtes Additiv in Ink-Jet Farben**

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

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich allgemein auf Tintenstrahlntinten und insbesondere auf Tintenstrahlntinten, die eine verbesserte Lichtechtheit aufweisen.

STAND DER TECHNIK

[0002] Tintenstrahlntinten sind seit einiger Zeit bekannt und wurden bereits durch eine Anzahl von Herstellern, einschließlich Hewlett-Packard, vermarktet. Über die Jahre befasste man sich mit vielen Problemen, z.B. Kogation, Wasserechtheit und Schmierechtheit. Verbesserungen bei Tintenzusammensetzungen führten neben anderen Eigenschaften zu einer verbesserten Widerstandsfähigkeit gegenüber Kogation, zu einer verbesserten Wasserechtheit und Schmierechtheit.

[0003] Nun da viele der grundlegenden Probleme überwunden oder zumindest abgemildert sind, befasst man sich damit, Tintenformulierungen mit einer verbesserten Lichtechtheit bereitzustellen. Die Lichtechtheit ist ein Maß der Stabilität der Tinte, wenn sie Umgebungslicht ausgesetzt ist. Viele der Farbmittel (Farbstoffe und Pigmente) haben die Tendenz, zu verblassen, wenn sie über längere Zeit Licht ausgesetzt sind, besonders ultraviolett (UV-)Licht.

[0004] Dementsprechend wird gewünscht, eine Tintenformulierung zu liefern, die eine verbesserte Stabilität gegenüber Licht aufweist, d.h. die in der Lage ist, einem Verblässen bei Belichtung mit Umgebungslicht zu widerstehen, so dass der Druck, ob Schwarz oder Farbe, über einen längeren Zeitraum hinweg im Wesentlichen unverändert bleibt.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0005] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden Tintenstrahlntinten, die lichtechte Zusatzstoffe enthalten, geliefert. Diese Zusatzstoffe weisen bei vielen Farbstoffen (sowohl wasserlöslich als auch wasserunlöslich) eine hervorragende Lichtechtheit auf. Somit funktionieren die lichtechten Zusatzstoffe sowohl mit Farbstoffen (wasserlöslich und wasserunlöslich) als auch Pigmenten (die wasserunlöslich sind). Obwohl Pigmente für ihre Lichtechtheit im Vergleich zu Farbstoffen bekannt sind, kann die Verwendung der Zusatzstoffe der vorliegenden Erfindung dennoch die Lichtechtheit von Pigmenten weiter verbessern.

[0006] Die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten lichtechten Zusatzstoffe weisen eine gute Wasserlöslichkeit und eine beträchtliche Wirkung auf Farbstoff- und Pigmentmoleküle auf, die meistens verblassen, wenn sie UV-, Umgebungslicht usw. ausgesetzt werden, und sie eignen sich zum Verbessern der Beständigkeit von Tintenstrahlntinten, einschließlich Thermotintenstrahlntinte, Piezotintenstrahlntinte und dergleichen.

[0007] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist das Molekül, das die Lichtechtheit der Farbstoffe verbessern kann, aus drei Teilen oder Anteilen zusammengesetzt:

A-X-B

(I)

wobei

- (a) der Anteil A zur Wasserlöslichkeit und zur Verträglichkeit (molekulare Überlappung) mit dem Farbstoffmolekül im festen Zustand beiträgt;
- (b) der Anteil B zur Verbesserung der Lichtechtheit des Farbstoffs beiträgt; und
- (c) der Anteil X ein Verbinders zwischen A und B ist.

[0008] Mit „Verträglichkeit“ ist gemeint, dass die Farbstoff- oder Pigmentmoleküle und die Moleküle des lichtechten Zusatzstoffes eine ähnliche oder teilweise ähnliche Struktur aufweisen, so dass sie einander effektiv „überlappen“ können. Mit „molekularer Überlappung“ ist gemeint, dass sich Moleküle mit ähnlichen Strukturen in einer Lösung sehr gut vermischen. Sie erhalten eine Homogenität aufrecht. Sogar im festen Zustand wird diese Homogenität aufrechterhalten, wenn das Lösungsmittel entfernt wird. Das heißt weder im flüssigen Zustand noch im festen Zustand liegt eine Phasentrennung vor.

[0009] Bei dem obigen Molekül (I) ist der Anteil A ein Arylsulfonsäure-Metallsalz mit oder ohne Substituenten, z.B. Benzensulfonsäure, Benzensulfonsäurenatriumsalz, Hydroxybenzensulfonsäurenatriumsalz, Naphtha-

lenmono- oder -disulfonsäure, Säureform und Salzform, der Anteil X ist -NR-, -O- und der Anteil B ist Triazin, Benzotriazol, Tetrazol oder Benzimidazol mit oder ohne Substituenten.

[0010] Die A-X-B-Moleküle, bei denen B Triazin ist, können anhand einer aus einem Schritt bestehenden Reaktion reaktiver Triazine (z.B. von Cyanurchlorid, Melamin) mit reaktiver Arylsulfonsäure (Amino, Diamino) hergestellt werden. Bei A-X-B-Molekülen, bei denen B ein Benzotriazol, ein Tetrazol oder ein Benzimidazol ist, werden alternative Routen verwendet.

[0011] In jedem Fall ist die Lichtechtheit von Tintenstrahlentinten, die Farbstoffe oder Pigmente enthalten, im Vergleich zu Tinten, die den Zusatzstoff der vorliegenden Erfindung nicht enthalten, verbessert.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0012] [Fig. 1](#), über Koordinaten des Prozentsatzes einer verlorenen optischen Dichte (OD) und einer ursprünglichen OD, ist eine Serie von Balkendiagrammen, die die Lichtverblassung eines Magenta-Farbstoffs (Acid Red 52) ohne und mit zwei verschiedenen lichtechten Zusatzstoffen der vorliegenden Erfindung auf Glanzmedien zeigen; und

[0013] [Fig. 2](#), über Koordinaten des Prozentsatzes einer verlorenen OD und einer Zusammensetzung (dieselben drei Zusammensetzungen wie bei [Fig. 1](#)) ist eine Serie von Balkendiagrammen, die die Auswirkung unterschiedlicher Druckmedien auf die Lichtverblassung zeigen.

BESTE MODI ZUM DURCHFÜHREN DER ERFINDUNG

[0014] Nun wird ausführlich auf spezifische Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung Bezug genommen, die die besten Modi veranschaulichen, die die Erfinder derzeit zum Praktizieren der Erfindung in Betracht ziehen. Alternative Ausführungsbeispiele sind, so weit anwendbar, ebenfalls kurz beschrieben.

[0015] Alle Konzentrationen sind in diesem Dokument in Gew.-% ausgedrückt, wenn nichts anderes angegeben ist. Die Reinheit aller Komponenten ist diejenige, die bei einer normalen handelsüblichen Praxis für Tintenstrahlentinten verwendet wird.

[0016] Gemäß der vorliegenden Erfindung besteht das Molekül, das die Lichtechtheit der Farbstoffe verbessern kann, aus drei Teilen oder Anteilen:

A-X-B

(I)

wobei

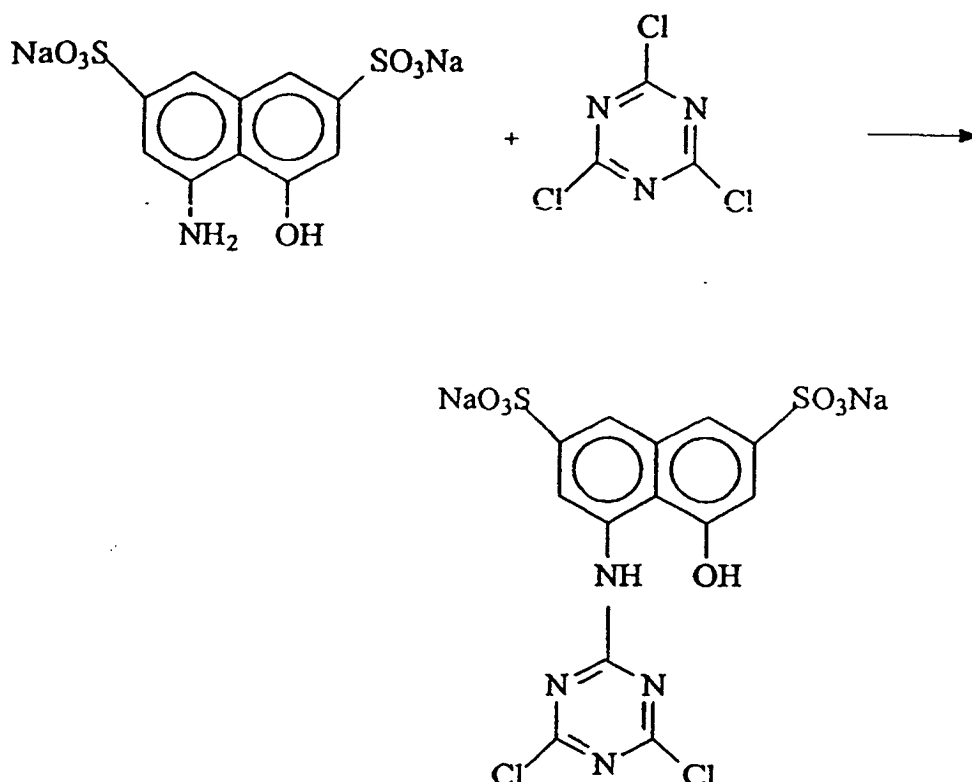
- (a) der Anteil A zur Wasserlöslichkeit und zur Verträglichkeit (molekulare Überlappung) mit dem Farbstoffmolekül im festen Zustand beiträgt;
- (b) der Anteil B zur Verbesserung der Lichtechtheit des Farbstoffs beiträgt; und
- (c) der Anteil X ein Verbindungsstück zwischen A und B ist.

[0017] Bei dem obigen Molekül (I) ist der Anteil A ein(e) (I) Arylsulfon- oder -carbonsäure oder -Säuresalz mit oder ohne Substituenten. Beispiele von A-Anteilen umfassen folgende, sind aber nicht auf diese beschränkt: Benzensulfonsäure, Naphthalenmonosulfonsäure, Naphthalendisulfonsäure, Benzoessäure, Benzensulfonsäuresalz und Hydroxybenzensulfonsäuresalz. Wie erwähnt wurde, kann der Anteil A in seiner Säureform oder in seiner Salzform vorliegen. Bezüglich der Säureform umfasst Sulfonsäure die -SO₃H-Gruppe, und die Carbonsäure umfasst die -COOH-Gruppe; die Salzformen umfassen Kalium, Lithium und Natrium als Gegenion. Substituenten sind aus der Gruppe ausgewählt, die aus Halogenen (X), Alkylen, Arylen, substituierten Alkylen, substituierten Arylen, Estern (-O-), Ethern (-OR), Alkoholen (-OH) und Amidinen (-NR₂), wobei R H oder Alkyl oder Aryl oder substituiertes Alkyl oder Aryl ist, besteht.

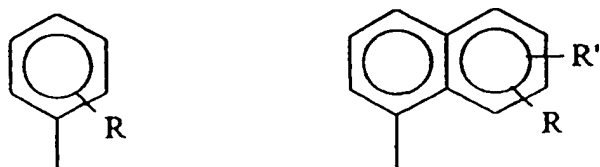
[0018] Der Anteil X ist ein Verbindungsstück, z.B. -NR- oder -O-. R kann H oder ein Alkyl oder substituiertes Alkyl, Aryl oder ein substituiertes Aryl sein.

[0019] Der Anteil B ist ein Triazin, Benzotriazol, Tetrazol oder Benzimidazol mit oder ohne Substituenten. Substituenten an dem B-Anteil sind aus derselben Gruppe wie die Substituenten an dem A-Anteil ausgewählt, sind jedoch von dem Substituenten des A-Anteils unabhängig.

[0020] In einem einzigen Molekül können zwei oder mehr X-Anteile vorliegen, die zusätzliche A-Anteile mit B-Anteilen verbinden oder zusätzliche B-Anteile mit A-Anteilen verbinden. Die A-X-B-Moleküle können beispielsweise anhand einer einen Schritt umfassenden Reaktion reaktiver Triazine (z.B. von Cyanurchlorid oder Melamin) mit reaktivem Arylsulfonsäuresalz (z. B. Amino oder Diamino) hergestellt werden:



[0021] Bezüglich der Benzotriazole, Tetrazole und Benzimidazole können Fachleute auf diesem Gebiet die entsprechenden Reaktionen ohne übermäßige Versuche gestalten, um die lichtehten Zusatzstoffe der vorliegenden Erfindung herzustellen. Die A-Anteile umfassen $-\text{SO}_3\text{M}$ - und $-\text{COOM}$ -Gruppen, wobei M H, Li, Na oder K ist. Beispiele der A-Anteile umfassen folgende, sind aber nicht auf diese beschränkt:

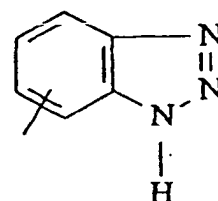
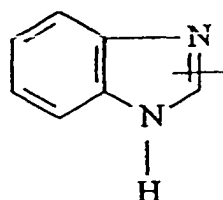
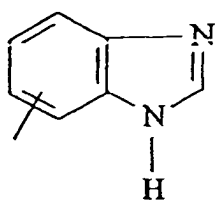
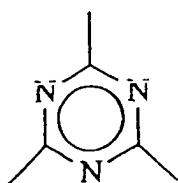


Benzyl

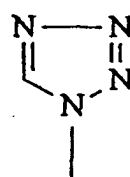
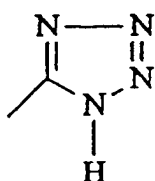
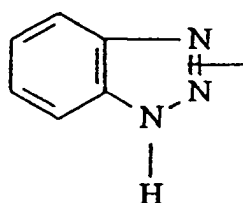
Naphthyl

wobei R = $-\text{SO}_3\text{M}$ oder $-\text{CO}_2\text{M}$; und
 $\text{R}'' = \text{H}, -\text{OH}, -\text{NH}_2, \text{X}, \text{Alkyl}$ oder Aryl.

[0022] Beispiele von B-Anteilen umfassen folgende, sind aber nicht auf diese beschränkt:



Triazole Benzimidazole Benzimidazole Benzotriazole
 (phenylsubst.) (Benzimidazolyl) (phenylsubst.)

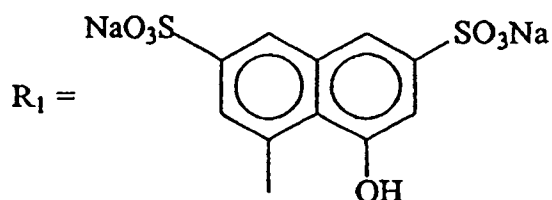
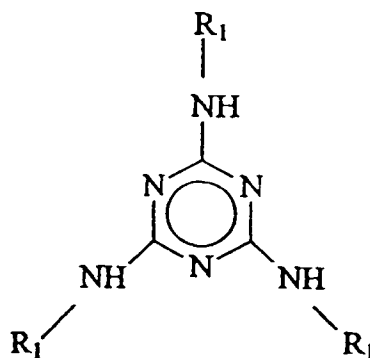
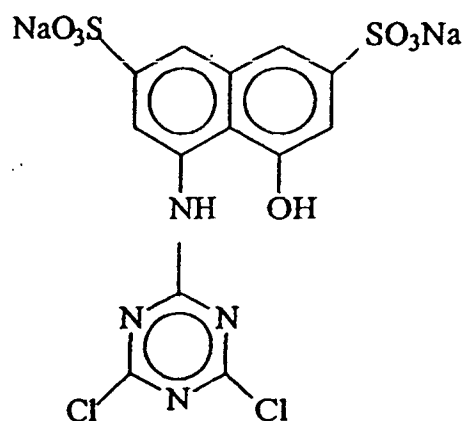


Benzotriazole Tetrazole Tetrazole
 (Benzotriazolyl) (C-substituiert) (N-substituiert)

[0023] Der Begriff in Klammern für die Benzimidazole und Benzotriazole gibt an, ob sich der Substituent an dem Phenylring („phenylsubst.“) oder an dem stickstoffhaltigen Ring („Benzimidazolyl“ oder „Benzotriazolyl“) befindet. Der Begriff in Klammern für die Tetrazole gibt an, ob der Substituent an das Kohlenstoffatom gebunden ist („C-substituiert“) oder den Wasserstoff an dem 1-Stickstoff ersetzt („N-substituiert“).

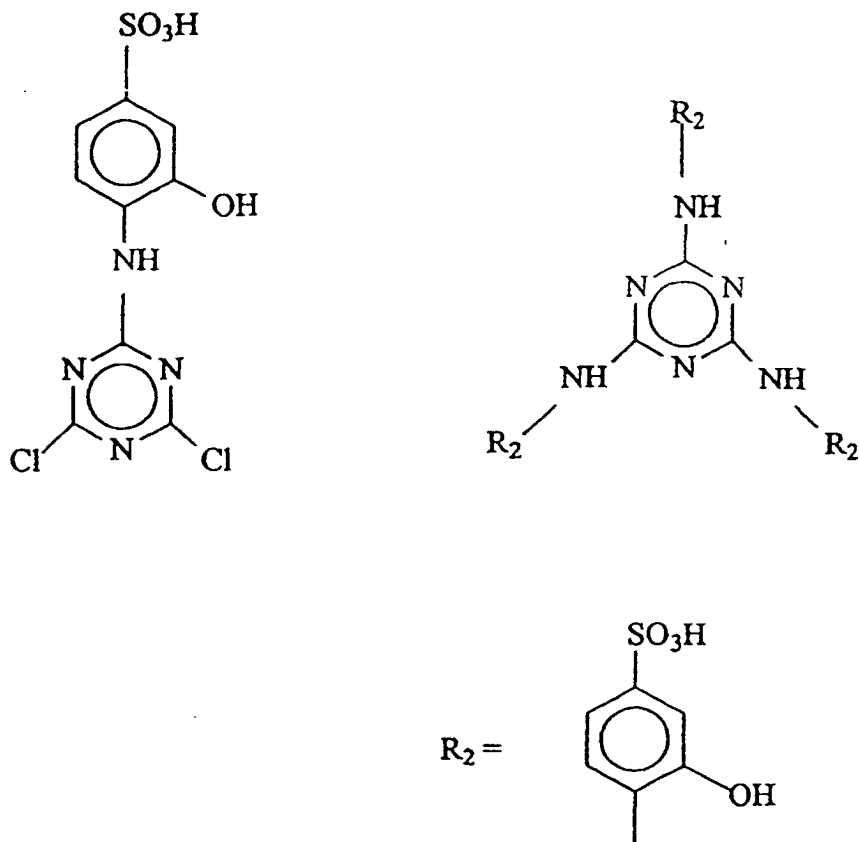
[0024] Beispiele von A-X-B-Verbindungen der vorliegenden Erfindung umfassen folgende, sind aber nicht auf diese beschränkt:

(1) Reaktionsprodukt von 4-Amino-5-hydroxy-2,7-naphthalendisulfonsäure (Dinatriumsalz) und Cyanurchlorid (mono- und tri-substituierte Verbindungen):



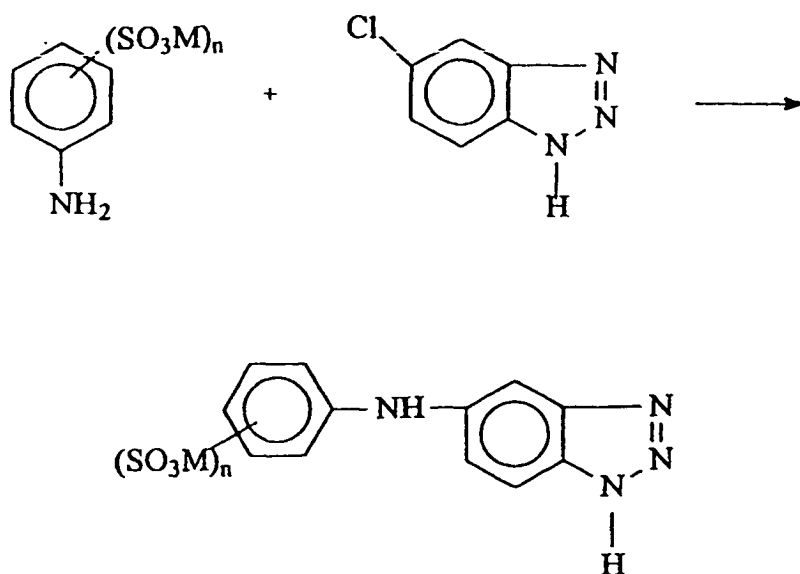
Man wird erkennen, dass die tri-substituierte Verbindung drei Verbinder X (hier -NH-) beinhaltet, die drei A-Anteile mit einem einzigen B-Anteil verbinden.

(2) Reaktionsprodukt von 3-Amino-2-hydroxybenzensulfonsäure (Säureform) und Cyanurchlorid (mono- und trisubstituierte Verbindungen):

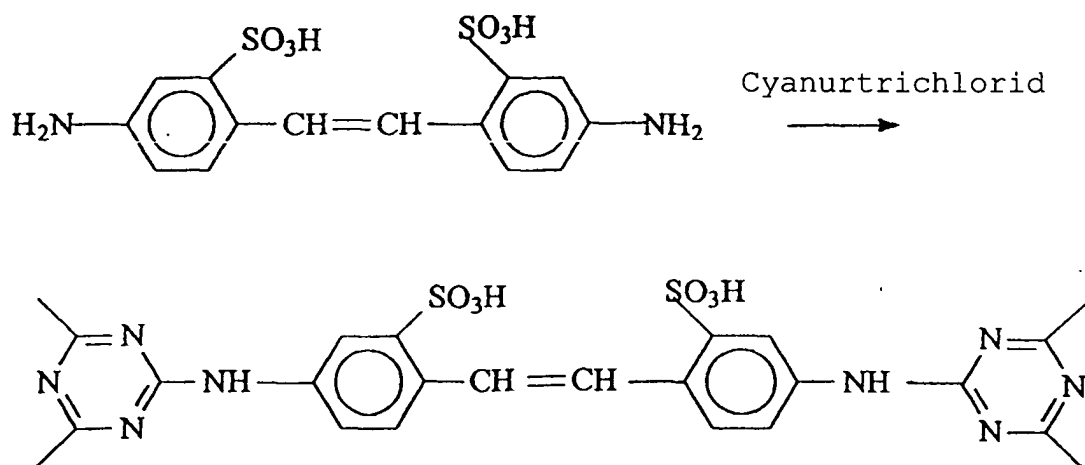


Die Na-Salz- und -Säureformen wurden oben separat gezeigt. Jedoch können die Salz- und Säureformen bei der Praxis der vorliegenden Erfindung austauschbar eingesetzt werden. Ferner kann dort, wo mehrere Sulfongruppen an einem einzelnen Molekül vorliegen, eine Mischung sowohl als Salz- als auch Säureformen eingesetzt werden. Beispielsweise können bei der gezeigten Naphthalenverbindung (Reaktion 1) beide Sulfongruppen die Salzform (z.B. Natrium, wie gezeigt) aufweisen, oder sie können beide die Säureform aufweisen, oder eine kann das Salz sein und die andere die Säure.

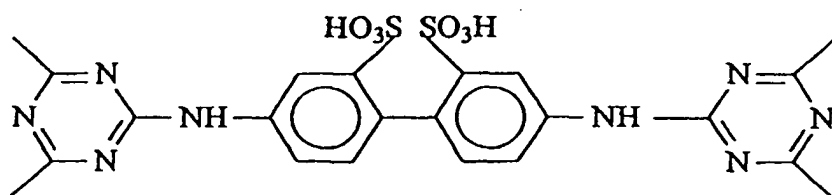
(3) Reaktionsprodukt einer Benzen- oder Naphthalensulfonsäure und von Chlorozotriazol:



(4) Reaktionsprodukt von 4,4'-Diamino-2,2'-stilbendisulfonsäure:

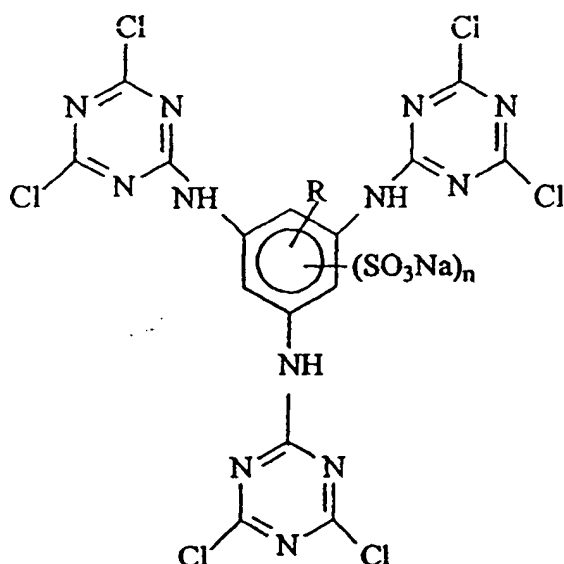


sowie das entsprechende Isomer ohne die -CH=CH-Gruppe:

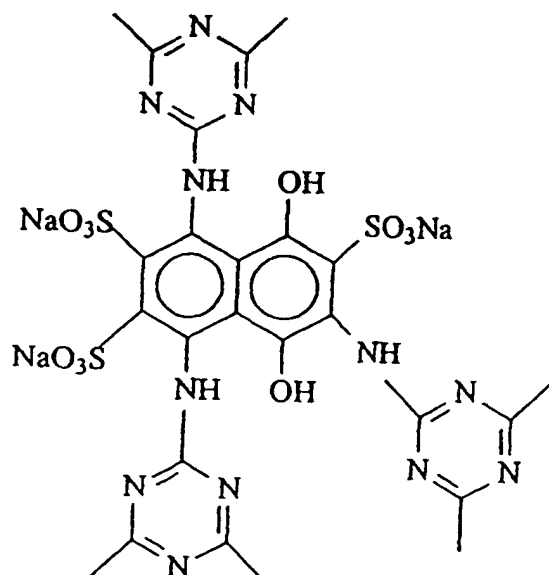


Wie aus dem Vorstehenden hervorgeht, kann die A-X-B-Verbindung der vorliegenden Erfindung mehr als einen Verbinden X verwenden, um z.B. zwei oder drei B-Anteile mit einem einzigen A-Anteil oder zwei oder drei A-Anteile mit einem einzigen B-Anteil zu verbinden. Die zwei vorstehenden Verbindungen zeigen jeweils zwei B-Anteile, die mit einem einzigen A-Anteil verbunden sind.

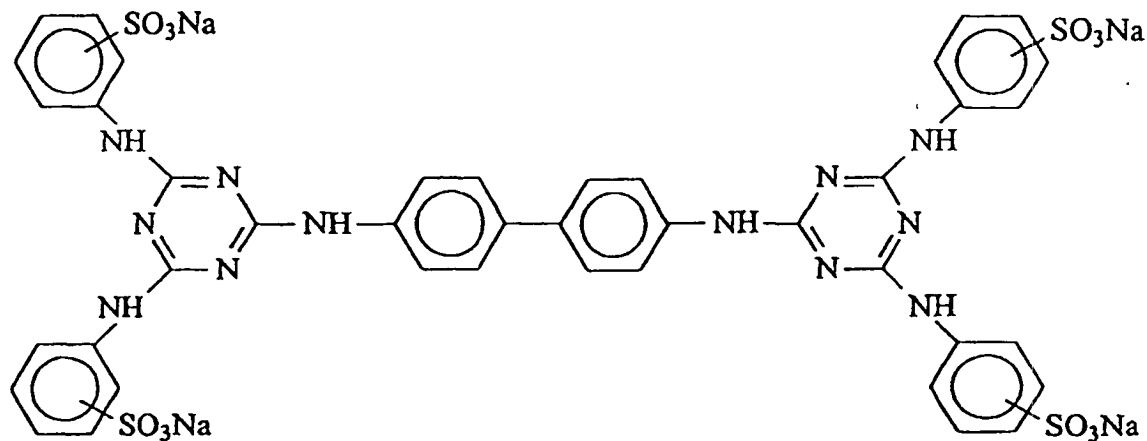
(5) Die folgende A-X-B-Verbindung weist drei B-Anteile auf, die mit einem einzigen A-Anteil verbunden sind, und beinhaltet die Reaktion von drei Mol Cyanursäure mit einem Mol einer substituierten (R) Benzensulfonsäure:



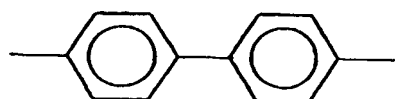
Der Wert von n beträgt von 1 bis 3 (bei n = 3 ist R abwesend). Wiederum kann die Säureform oder eine Mischform aus Salz und Säure verwendet werden. Ferner könnte eine Verbindung, die ähnlich der in der obigen Reaktion 1 gezeigten Naphthalenverbindung ist, den einzigen A-Anteil umfassen, mit dem drei B-Anteile verbunden sind:



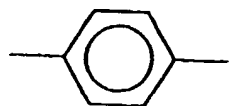
(6) Die Kombination von A-Anteilen, B-Anteilen und X-Verbindern kann „gemischt und angepasst“ werden, um komplexe Moleküle bereitzustellen, um die Eigenschaften des lichteichten Zusatzstoffs der vorliegenden Erfindung feinabzustimmen. Beispiele derartiger komplexer Moleküle umfassen folgende:



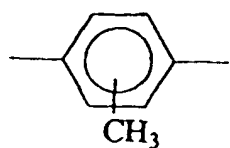
und die entsprechende Verbindung, bei der die Biphenylgruppe



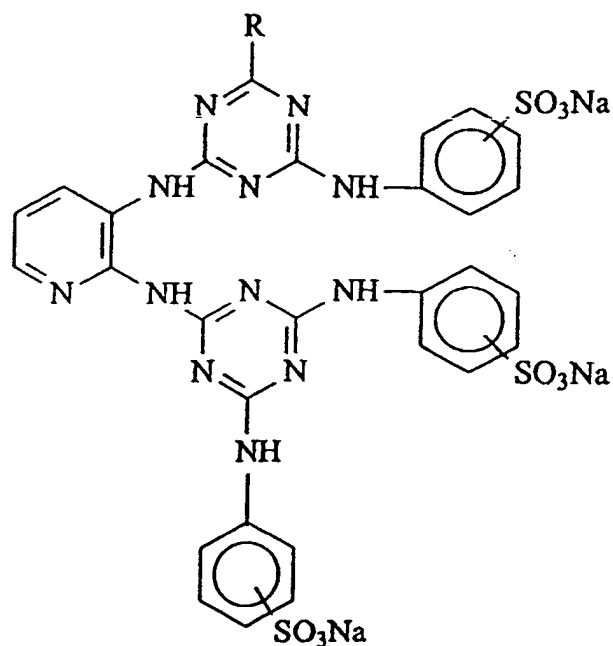
durch eine einzige Phenylgruppe



ersetzt wird, die folgendermaßen substituiert werden



Ein wieder anderes Beispiel einer Verbindung, die mehrere A-, B- und X-Anteile aufweist, lautet



[0025] Die lichtechten Zusatzstoffe der vorliegenden Erfindung (1) sind sehr effektiv darin, ein Verblässen der gedruckten Tinte bei Belichtung mit UV- und Umgebungslicht zu verringern, (2) sind wasserlöslich, und somit ist eine Hinzufügung eines Tensids nicht nötig, (3) sind farblos und können somit entweder in der Tinte verwendet werden oder vorab auf das Substrat aufgedruckt werden, (4) erfordern zur Herstellung lediglich eine einfache chemische Reaktion und sind kostengünstig und (5) sind gemischneutral und beeinflussen nicht den pH-Wert der Tinte, was bedeutet, dass die Tinte bei einem gewünschten niedrigen pH-Wert gedruckt werden kann.

[0026] Die lichtechten Zusatzstoffe werden zu herkömmlichen Tintenstrahl tinten hinzugefügt, die üblicherweise ein Trägermittel und ein oder mehrere Farbmittel (Farbstoffe oder Pigmente) umfassen.

[0027] Die Tinten der vorliegenden Erfindung umfassen (1) etwa 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise etwa 10 bis 25 Gew.-%, eines mit Wasser mischbaren organischen Hilfslösungsmittels, (2) etwa 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,5 bis 10 Gew.-%, eines Farbmittels, (3) etwa 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis 10 Gew.-% und am stärksten bevorzugt etwa 0,5 bis 6 Gew.-%, eines lichtechten Zusatzstoffes der vorliegenden Erfindung und (4) Wasser. Andere Komponenten und Zusatzstoffe zu der Tinte können ebenfalls vorliegen, wie nachfolgend erläutert wird.

[0028] Die Hilfslösungsmittel umfassen ein oder mehr organische, mit Wasser mischbare Lösungsmittel, die üblicherweise beim Tintenstrahl drucken eingesetzt werden. Klassen von Hilfslösungsmitteln, die bei der Praxis dieser Erfindung eingesetzt werden, umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, aliphatische Alkohole, aromatische Alkohole, Diöle, Glycolether, Poly(glycol)ether, Caprolactame, Formamide, Acetamide und langkettige Alkohole. Beispiele von Verbindungen, die bei der Praxis dieser Erfindung verwendet werden, umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf, primäre aliphatische Alkohole von 30 Kohlenstoffen oder weniger, primäre aromatische Alkohole von 30 Kohlenstoffen oder weniger, sekundäre aliphatische Alkohole von 30 Kohlenstoffen oder weniger, sekundäre aromatische Alkohole von 30 Kohlenstoffen oder weniger, 1,2-Alkohole von 30 Kohlenstoffen oder weniger, 1,3-Alkohole von 30 Kohlenstoffen oder weniger, 1,ω-Alkohole von 30 Kohlenstoffen oder weniger, Ethylenglycolalkylether, Propylenglycolalkylether, Poly(ethylenglycol)alkylether, höhere Homologe von Poly(ethylenglycol)alkylethern, Poly(propylenglycol)alkyl-ethern, höhere Homologe von Poly(propylenglycol)alkyl-ethern, N-Alkylcaprolactame, nichtsubstituierte Caprolactame, substituierte Formamide, nichtsubstituierte Formamide, substituierte Acetamide und nichtsubstituierte Acetamide. Spezifische Beispiele von Hilfslösungsmitteln, die bei der Praxis dieser Erfindung vorzugsweise eingesetzt werden, umfassen folgende, sind jedoch nicht auf diese beschränkt: N-Methylpyrrolidon, 1,5-Pentandiol, 2-Pyrrolidon, Diethylenglycol, 1,3-(2-Methyl)-propandiol, 1,3,5-(2-Methyl)pentantriol, Tetramethylsulfon, 3-Methoxy-3-methylbutanol, Glycerol und 1,2-Alkyldiole.

[0029] Die folgenden Pigmente sind bei der Praxis der Erfindung nützlich, jedoch soll diese Auflistung die Erfindung nicht einschränken. Die folgenden Pigmente sind von BASF erhältlich: Paliogen® Orange, Heliogen® Blue L 6901F, Heliogen® Blue NBD 7010, Heliogen® Blue K 7090., Heliogen® Blue L 7101F, Paliogen® Blue L

6470, Heliogen® Green K 8683 und Heliogen® Green L 9140. Die folgenden Pigmente sind von Cabot erhältlich: Monarch® 1400, Monarch® 1300, Monarch® 1100, Monarch® 1000, Monarch® 900, Monarch® 880, Monarch® 800, Monarch® 700, Cabojet200, Cabojet300, IJX55 and IJX76. Die folgenden Pigmente sind von Ciba-Geigy erhältlich: Chromophtal® Yellow 3G, Chromophtal® Yellow GR, Chromophtal® Yellow 8G, Igrazin® Yellow 5GT, Igralite® Rubine 4BL, Monastral® Magenta, Monastral® Scarlet, Monastral® Violet R, Monastral® Red B und Monastral® Violet Maroon B. Die folgenden Pigmente sind von Columbian erhältlich: Raven 7000, Raven 5750, Raven 5250, Raven 5000 und Raven 3500. Die folgenden Pigmente sind von Degussa erhältlich: Color Black FW 200, Color Black FW 2, Color Black FW 2V, Color Black FW 1, Color Black FW 18, Color Black S 160, Color Black S 170, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4, Printex U, Printex V, Printex 140U und Printex 140V. Das folgende Pigment ist von DuPont erhältlich: Tipure® R-101. Die folgenden Pigmente sind von Heubach erhältlich: Dalamar® Yellow YT-858-D und Heucophthal® Blue G XBT-583D. Die folgenden Pigmente sind von Hoechst erhältlich: Permanent Yellow GR, Permanent Yellow G, Permanent Yellow DHG, Permanent Yellow NCG-71, Permanent Yellow GG, Hansa Yellow RA, Hansa Brilliant Yellow 5GX-02, Hansa Yellow-X, Novoperm® Yellow HR, Novoperm® Yellow FGL, Hansa Brilliant Yellow 10GX, Permanent Yellow G3R-01, Hostaperm® Yellow H4G, Hostaperm® Yellow H3G, Hostaperm® Orange GR, Hostaperm® Scarlet GO und Permanent Rubine F6B. Die folgenden Pigmente sind von Mobay erhältlich Quindo® Magenta, Indofast® Brilliant Scarlet, Quindo® Red R6700, Quindo® Red R6713 und Indofast® Violet. Die folgenden Pigmente sind von Sun Chemical erhältlich: L74-1357 Yellow, L75-1331 Yellow, L75-2577 Yellow, YGD 9374 Yellow, YHD 9123 Yellow, YCD 9296 Yellow, YFD 1100 Yellow, QHD6040 Magenta, QFD1180 Magenta, RFD3217 Magenta, QFD1146 Magenta, RFD9364 Magenta, QFD 9334 Magenta, BCD6105 Cyan, BCD9448 Cyan, BCD6060 Cyan, BFD5002 Cyan, BFD1121 Cyan und LHD9303 Black. llow.

[0030] Bei der Praxis der vorliegenden Erfindung können Farbstoffe, ob wasserlöslich oder wasserunlöslich, verwendet werden. Beispiele von wasserlöslichen Farbstoffen umfassen die Sulfonat- und Carboxylatfarbstoffe, im einzelnen diejenigen, die üblicherweise beim Tintenstrahldrucken verwendet werden. Spezifische Beispiele umfassen: Sulforhodamine B (Sulfonat), Acid Blue 113 (Sulfonat), Acid Blue 29 (Sulfonat), Acid Red 4 (Sulfonat), Rose Bengal (Carboxylat), Acid Yellow 17 (Sulfonat), Acid Yellow 29 (Sulfonat), Acid Yellow 42 (Sulfonat), Acridine Yellow G (Sulfonat), Nitro Blue Tetrazolium Chloride Monohydrate oder Nitro BT, Rhodamine 6G, Rhodamine 123, Rhodamine B, Rhodamine B Isocyanate, Safranin 0, Azure B, Azure B Eosinate, Basic Blue 47, Basic Blue 66, Thioflavin T (Basic Yellow 1) und Auramine 0 (Basic Yellow 2), alle von Aldrich Chemical Company erhältlich. Weitere spezifische Beispiele von wasserlöslichen (anionischen) Farbstoffen umfassen Direct Yellow 132, Direct Blue 199 und Magenta 377 (Ilford AG, Schweiz), und zwar alleine oder zusammen mit Acid Red 52. Beispiele von wasserunlöslichen Farbstoffen umfassen Azo-, Xanthen-, Methin-, Polymethin- und Anthrochinon-Farbstoffe. Spezifische Beispiele von wasserunlöslichen Farbstoffen umfassen Ciba-Geigy Orasol Blue GN, Ciba-Geigy Orasol Pink und Ciba-Geigy Orasol Yellow.

[0031] In dem Fall, dass bei der Tintenzusammensetzung eine oder mehrere Tenside verwendet werden, liegt die Konzentration derartiger Tenside im Bereich zwischen etwa 0,001 und 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,01 und 5 Gew.-% der Tinte.

[0032] Den Rest der Tinte bildet Wasser, zusammen mit anderen Zusatzstoffen, die üblicherweise zu Tintenstrahl-tinten hinzugefügt werden und die verwendet werden, um die Eigenschaften der Tinte für spezifische Anwendungen zu optimieren. Beispielsweise können, wie Fachleuten bekannt ist, Biozide bei der Tintenzusammensetzung verwendet werden, um ein Wachstum von Mikroorganismen zu hemmen, es können Maskierungsmittel wie z.B. EDTA enthalten sein, um nachteilige Auswirkungen von Schwermetallverunreinigungen zu beseitigen, und es können Pufferlösungen verwendet werden, um den pH-Wert der Tinte zu steuern. Weitere bekannte Zusatzstoffe wie z.B. Mittel zur Veränderung der Viskosität und andere acrylische oder nichtacrylische Polymere können hinzugefügt werden, um verschiedene Eigenschaften der Tintenzusammensetzungen nach Wunsch zu verbessern.

BEISPIELE

Beispiel 1. Verbesserung der Lichtechtheit mit Farbstoff Acid Red 52.

[0033] Es wurden verschiedene lichtechte Zusatzstoffe ausgewertet, um die Wirkung der Zusatzstoffe auf die Verblässung zu ermitteln. In diesem Zusammenhang wurde die Lichtechtheit in einem Fadeometer, das von Atlas Corp. Erhältlich ist, ausgewertet. Im Einzelnen wurde die Lichtechtheit 72 Stunden lang unter Bedingungen gemessen, bei denen das Fadeometer eine Intensität von 58-70 Klux aufwies. Die OD wurde vor und nach der Belichtung gemessen. Der Verlust der OD wurde anhand des standardmäßigen ANSI-Verfahrens IT 9.9 (1996) ermittelt.

[0034] Bei Schwarz, Cyan, Magenta und Gelb war die Lichtechtheit umso besser, je niedriger der Wert des OD-Verlusts war. Bei Blau, Grün und Rot ist es wichtig, eine einheitliche Farbe zu haben, wenn die Probe verblasst. Bei diesen Farben wird die Differenz zwischen den zwei Primärfarben gemessen. Werte, die nahe null sind, weisen auf eine einheitliche Farbe hin, während Werte, die größer oder kleiner als null sind, auf ein Farbungleichgewicht hinweisen, was zu einer uneinheitlichen Bildqualität führt.

[0035] [Fig. 1](#) veranschaulicht die Verringerung des Verlustes an optischer Dichte infolge der Verwendung eines von zwei lichtechten Zusatzstoffen der vorliegenden Erfindung, die beide tri-substituierte Triazine sind. Der mit LF1 bezeichnete lichtechte Zusatzstoff ist das Reaktionsprodukt von drei Molen von 4-Amino-5-hydroxy-2,7-naphthalendisulfonsäure (Mononatriumsalz) und einem Mol Cyanurchlorid, während der als LF2 bezeichnete lichtechte Zusatzstoff das Reaktionsprodukt von drei Molen von 3-Amino-2-hydroxybenzensulfonsäure (Säureform) und einem Mol Cyanurchlorid ist. Der Farbstoff war Acid Red 52, und die ursprüngliche OD betrug entweder 0,5 oder 1,0.

[0036] Das bedruckte Medium war ein kostengünstiges glänzendes Druckmedium, das entweder als (1) Hewlett-Packard Professional Brochure und Flyer Paper – Two-Sided Gloss (Papier für professionelle Broschüren und Flyer von Hewlett-Packard – beidseitiger Glanz) (Produktbezeichnung C-6817A) oder (2) Hewlett-Packard Photoquality Inkjet Paper – Two-Sided Semigloss (Tintenstrahlpapier einer Fotoqualität von Hewlett-Packard – zweiseitiger Halbglanz) (Produktbezeichnung C-6983A) erhältlich ist.

[0037] Wie man erkennen kann, verringerten sowohl LF1 als auch LF2 das Ausmaß der optischen Dichte, die infolge einer Belichtung in dem Fadeometer verloren ging.

[0038] [Fig. 2](#) veranschaulicht die Verringerung des Verlustes an optischer Dichte infolge der Verwendung von entweder LF1 oder LF2 auf verschiedenen Druckmedien. Man wird erkennen, dass die jeweilige Tintenzusammensetzung von dem Medium, auf das sie gedruckt wird, relativ unabhängig ist, dass jedoch die Tinten, die die lichtechten Zusatzstoffe enthalten, zu einem beträchtlich geringeren Verlust an optischer Dichte führen als eine Tinte, die keinen derartigen Zusatzstoff enthält.

[0039] Auf der Grundlage der in [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) dargestellten vorstehenden Ergebnisse ist es offensichtlich, dass man LF1 als LF2 gegenüber überlegen ansieht. Jedoch sind beide bedeutend besser als der Farbstoff alleine.

Beispiele 2 bis 7. Verbesserung der Lichtechtheit mit einer Mischung aus den Farbstoffen Magenta 377 und Acid Red 52.

[0040] Die Lichtstabilität einer Tinte, die zwei Magenta-Farbstoffe, M-377 und Acid Red 52, enthält, mit und ohne Vorliegen der lichtechten Zusatzstoffe der vorliegenden Erfindung ist nachstehend gezeigt. Diese Farbstoffkombination verbessert beträchtlich das Verhalten in Bezug auf ein Verblassen bei Feuchtigkeit auf Druckmedien wie z.B. Hewlett-Packard Heavy Weight Coated Paper (schweres beschichtetes Papier) (Produktbezeichnung 6022B – 36-Zoll-Rolle) und verbessert das Verblassen auf anderen Druckmedien, z.B. glänzenden Druckmedien. Jedoch ist AR-52 ein unechter Farbstoff und beeinflusst das Verblassungsverhalten auf wieder anderen Druckmedien, z.B. bestimmten anderen glänzenden Druckmedien.

[0041] Ein Drucker der Bezeichnung DeskJet 895C von Hewlett-Packard, der mit C1823D-Kassetten ausgestattet war, die mit einer magentafarbenen Tinte gefüllt waren, die die nachstehend aufgeführte Basisformulierung aufwies, wurde verwendet, um alphanumerische Schriftzeichen auf Hewlett-Packard Heavy Weight Coated Paper, glänzende Druckmedien und mehrere Bankpostpapiere zu drucken. Eine Anzahl unterschiedlicher Tintenformulierungen wurde mit und ohne einen lichtechten Zusatzstoff der vorliegenden Erfindung hergestellt. Die elementare Grundtintenformulierung (ohne Farbmittel) ist in der nachfolgenden Tabelle I aufgelistet.

Tabelle I. Elementare Tintenformulierung.

Komponente/Farbe	Konzentration
Proxel GXL (Algizid)	0,2 Gew.-%
FLUORAD FS-62 (Tensid)	0,2 Gew.-%
TERGITOL 15-S-7 (Tensid)	0,35 Gew.-%
1,2-Propandiol (Hilfslösungsmittel)	8 Gew.-%
EHPD (Hilfslösungsmittel)	8 Gew.-%
EDTA, Säureform (Puffer)	0,08 Gew.-%
MOPS (Puffer)	0,12 Gew.-%
DDI-Wasser	Rest
Gesamt	100 Gew.-%

Anmerkungen: EDTA ist Ethylendiamintetracetat.

DDI-Wasser ist destilliertes entionisiertes Wasser.

Mit KOH für das Trägermittel auf 7,2 bis 7,3 pH-eingestellt.

Mit KOH oder HNO₃ für abschließende Tinte auf 7,5 bis 7,6 pH-eingestellt.

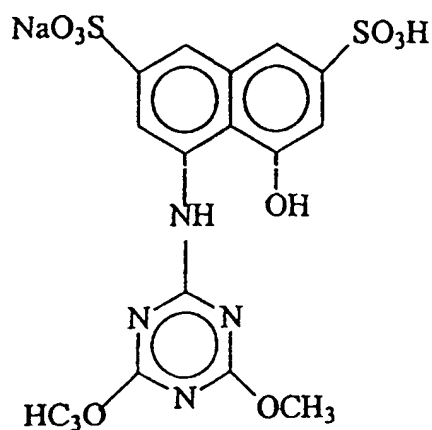
Proxel-GXL ist ein Biozid.

MOPS ist 4-Morpholinpropansulfonsäure.

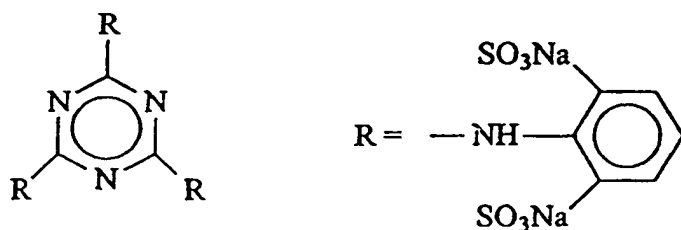
EHPD ist Ethylhydroxypropandiol.

[0042] Zu der in der Tabelle I angegebenen elementaren Tintenformulierung wurde das Farbmittel hinzugegeben, genauer gesagt eine Mischung aus den Farbstoffen Magenta 377 und Acid Red 52. Zum Vergleich wurde AR 52 in einem Fall durch Acid Red 289 ersetzt. Ferner wurden Zusammensetzungen auch entweder mit oder ohne einen lichtechten Zusatzstoff der vorliegenden Erfindung hergestellt. Es wurden eine Anzahl verschiedener derartiger lichtechter Zusatzstoffe verwendet. Die lichtechten Zusatzstoffe sind mit I, II, III und IV bezeichnet und lauten wie folgt:

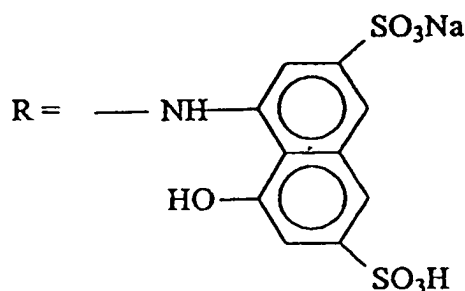
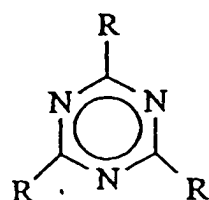
1. Zusatzstoff I war



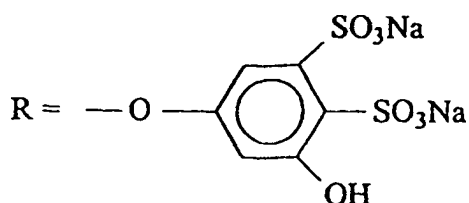
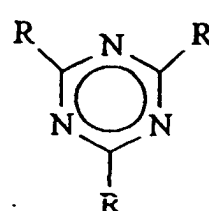
2. Zusatzstoff II war



3. Zusatzstoff III war



4. Zusatzstoff IV war



[0043] Die Zusammensetzungen, die das Farbmittel und den lichtechten Zusatzstoff der vorliegenden Erfindung enthalten, sind in der nachstehenden Tabelle II gezeigt.

Tabelle II. Magenta-Tintenzusammensetzungen mit und ohne Zusatzstoff.

Beispiel	Farbmittel	Zusatzstoff, Gew.-%
2	Na-M377:A=0,074 Na-AR52:A=0,044	----
3	Na-M377:A=0,074 Na-AR52:A=0,044	I: 2 Gew.-%
4	Na-M377:A=0,074 Na-AR52:A=0,044	II: 2 Gew.-%
5	Na-M377:A=0,074 Na-AR52:A=0,044	III: 2 Gew.-%
6	Na-M377:A=0,074 Na-AR52:A=0,044	IV: 2 Gew.-%
7	Na-M377:A=0,074 Na-AR289:A=0,026	----
Kontrolle	Na-M377:A=0,079 Na-AR52:A=0,038	----

Anmerkung: Absorbanz-Spektren (A-Spektren) wurden bei einer Verdünnung von 1:10.000 an einem Spektrophotometer 8453 von Hewlett-Packard gemessen.

[0044] Die Tinten wurden auf zwei verschiedene glänzende Druckmedien gedruckt, die beide dieselbe experimentelle Zusammensetzung aufwiesen, von denen jedoch eine, als „Salz“ bezeichnet, ein lichtehtes Salz auf dem Medium aufwies und Gegenstand der Anmeldung mit der Seriennummer 09/693676 ist, die am 19. Oktober 2000 eingereicht wurde. Drucke wurden dem bei Beispiel 1 beschriebenen diagnostischen Verblasungstest-Verfahren unterzogen. Im Einzelnen wurden die bedruckten Medien 72 Stunden lang bei 73 Klux und 23°C und 48° relativer Feuchtigkeit belichtet.

[0045] Der Verlust, in Prozent, an OD bezüglich einer anfänglichen OD von 0,3, 0,5 und 1,0 ist in der nachfolgenden Tabelle IV berichtet.

[0046]

Tabelle IV. OD Verlust, in Prozent, von Farbstoffen auf Hewlett-Packard High Gloss Photopaper CP (Hochglanz-Fotopapier CP von Hewlett-Packard)

Nach 72 Stunden bei 73 Klux, 23°C und 48% relativer Feuchtigkeit (2,2 Jahre)

Tinte	Medien	M (urspr. OD = 0,3)	M (urspr. OD = 0,5)	M (urspr. OD = 1,0)
	Versagenskriterien - Maximal zulässiger OD-Verlust	20%	20%	20%
Kontrolle 1	Schweres beschichtetes Papier von HP	14%	13%	16%
Kontrolle 2	Glanzpapier + Salz	5%	6%	7%
M377*	Glanzpapier + Salz	4%	2%	4%
Beisp. 2	Glanzpapier +	9%	9%	7%

	Salz			
Beisp. 3	Glanzpapier + Salz	10%	9%	10%
Beisp. 4	Glanzpapier + Salz	9%	9%	8%
Beisp. 5	Glanzpapier + Salz	6%	7%	4%
Beisp. 6	Glanzpapier + Salz	5%	5%	3%
Beisp. 7	Glanzpapier + Salz	13%	11%	11%
Kontrolle 2	Glanzpapier	5%	6%	7%
M377*	Glanzpapier	1%	4%	3%
Beisp. 2	Glanzpapier	9%	9%	7%
Beisp. 3	Glanzpapier	6%	8%	8%
Beisp. 4	Glanzpapier	8%	7%	8%
Beisp. 5	Glanzpapier	5%	5%	5%
Beisp. 6	Glanzpapier	5%	5%	4%
Beisp. 7	Glanzpapier	14%	13%	11%

Anmerkung: Kontrolle 1 war eine Tinte, die eine ähnliche Zusammensetzung wie bei Tabelle I aufwies, jedoch (1) ohne Fluororad FS-62 und mit Tergitol 15-5-5 als Tensid und (2) ohne 1,2-Propandiol und EHPD und mit 1,2-Hexandiol als Hilfslösungsmittel; der Farbstoff war M377.

Kontrolle 2 war eine Tinte, die die Zusammensetzung der Tabelle I aufwies; der Farbstoff war eine Mischung aus M377 und AR52.

*M377 gibt eine Kontrolle mit lediglich dem Farbstoff M377 an (AR52 nicht vorhanden).

[0047] Die folgenden Ergebnisse wurden beobachtet:

- (1) Die M377/AR-52 enthaltende Kontrolle ist weniger lichtecht als die Kontrolle, die lediglich M377 enthält.
- (2) Der Zusatzstoff IV verbessert das Verblassungsverhalten des Kontroll-Magenta auf beiden Hochglanz-Druckmedien um 50%.
- (3) Der Zusatzstoff III verbessert das Verblassungsverhalten des Kontroll-Magenta auf beiden Hochglanz-Druckmedien um 40%.

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0048] Man erwartet, dass die lichtechten Zusatzstoffe der vorliegenden Erfindung bei Tintenstrahl-tinten eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Eine Tintenstrahl-tintenformulierung, die einen lichtechten Zusatzstoff aufweist, wobei der lichtechte Zusatzstoff drei Anteile aufweist:

A-X-B

(I)

wobei:

der Anteil A eine Arylsulfonsäure oder eine Arylcarbonsäure ist, entweder in Säureform oder Salzform, mit oder

ohne Substituenten;

der Anteil X -NR- oder -O- ist; und

der Anteil B ein Triazin, Benzotriazol, Tetrazol oder Benzimidazol mit oder ohne Substituenten ist.

2. Die Tintenstrahlintenformulierung gemäß Anspruch 1, bei der der Anteil A aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Benzensulfonsäure, Naphthalenmonosulfonsäure, Naphthalendisulfonsäure, Benzoesäure, Benzensulfonsäuresalz und Hydroxybenzensulfonsäuresalz besteht.

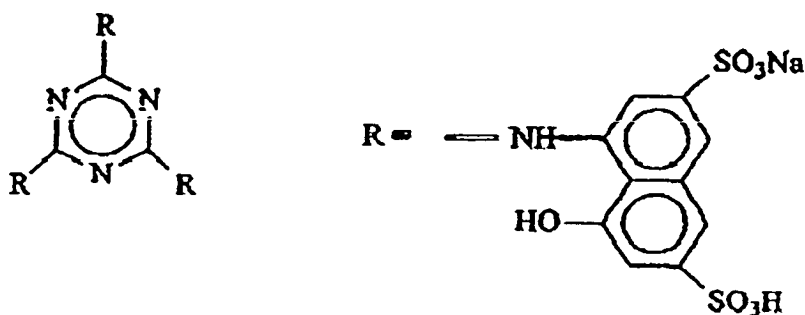
3. Die Tintenstrahlintenformulierung gemäß Anspruch 1, bei der das Salz ein Gegenion umfasst, das aus der aus Kalium, Lithium und Natrium bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

4. Die Tintenstrahlintenformulierung gemäß Anspruch 1, bei der die Substituenten für die Anteile A und B unabhängig voneinander aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Halogenen (X), Alkylen, Arylen, substituierten Alkylen, substituierten Arylen, Estern (-O-), Ethern (-OR), Alkoholen (-OH) und Amidinen (-NR₂), wobei R H oder Alkyl oder Aryl oder substituiertes Alkyl oder Aryl ist, besteht.

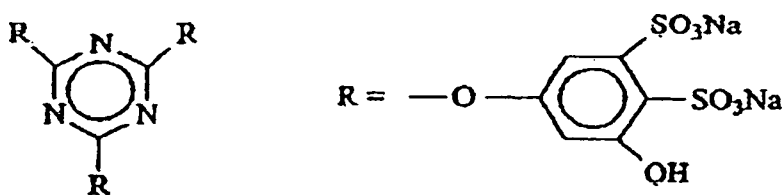
5. Die Tintenstrahlintenformulierung gemäß Anspruch 1, bei der R an dem Verbinder aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus H oder einem Alkyl oder substituiertem Alkyl, Aryl und substituiertem Aryl besteht.

6. Die Tintenstrahlintenformulierung gemäß Anspruch 1, bei der zumindest zwei X-Anteile zusätzliche A-Anteile mit B-Anteilen verbinden oder zusätzliche B-Anteile mit A-Anteilen verbinden.

7. Die Tintenstrahlintenformulierung gemäß Anspruch 1, bei der der lichtechte Zusatzstoff aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus



und



besteht.

8. Eine Tintenstrahlintenformulierung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, die ferner ein Trägermittel und zumindest ein Farbmittel umfasst.

9. Die Tintenstrahlinte gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Tinte von etwa 0, 1 bis 40 Gewichtsprozent des lichtechten Zusatzstoffes enthält.

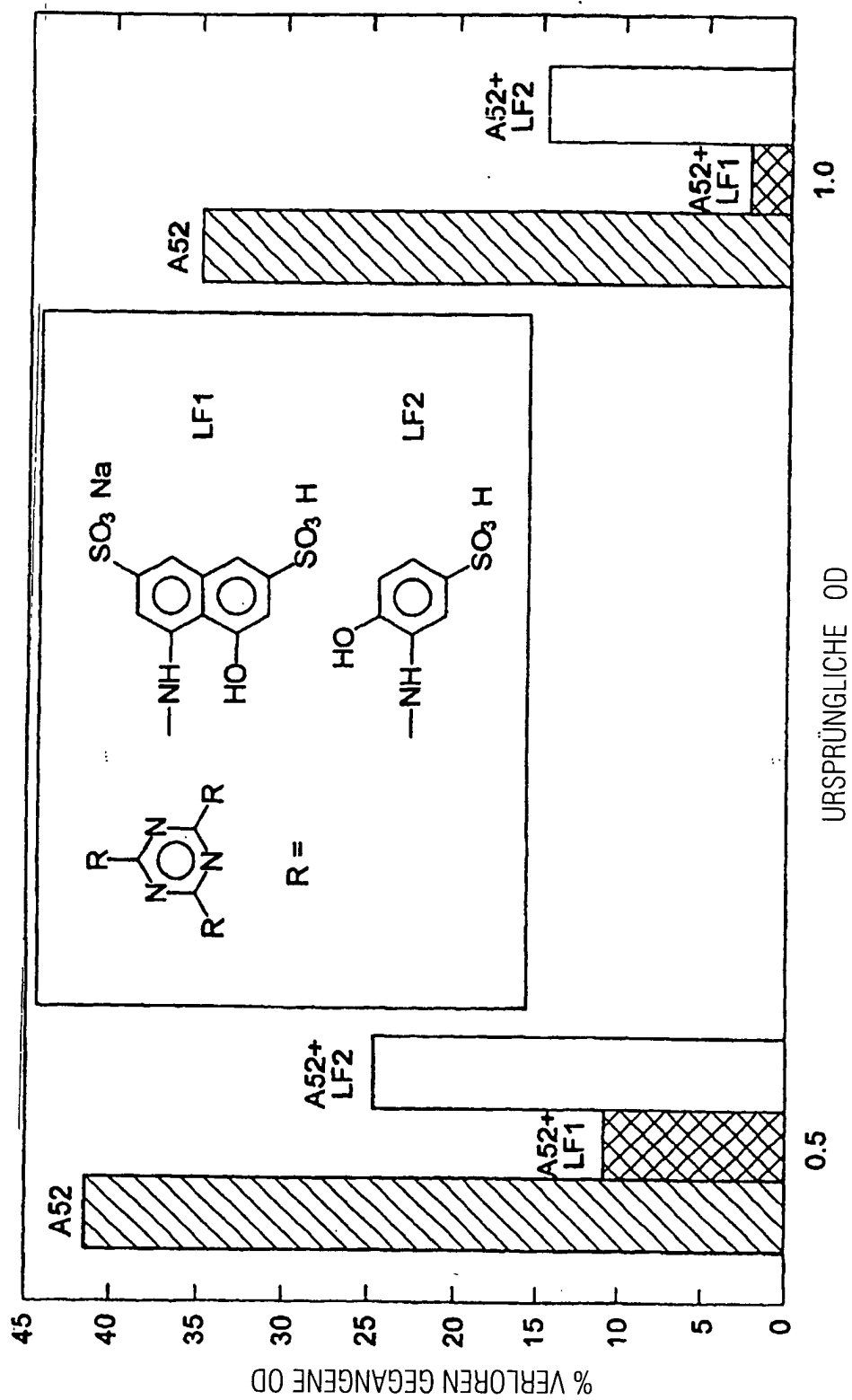
10. Die Tintenstrahlinte gemäß Anspruch 8, bei der das Farbmittel ein Farbstoff oder ein Pigment ist.

11. Die Tintenstrahlinte gemäß Anspruch 8, bei der das Trägermittel zumindest ein mit Wasser mischbares, organisches Hilfslösungsmittel und zumindest einen Zusatzstoff aufweist, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Bioziden, pH-Modifizierungsmitteln und Puffern, Maskierungsmitteln und Viskositätsmodifizierungsmitteln besteht.

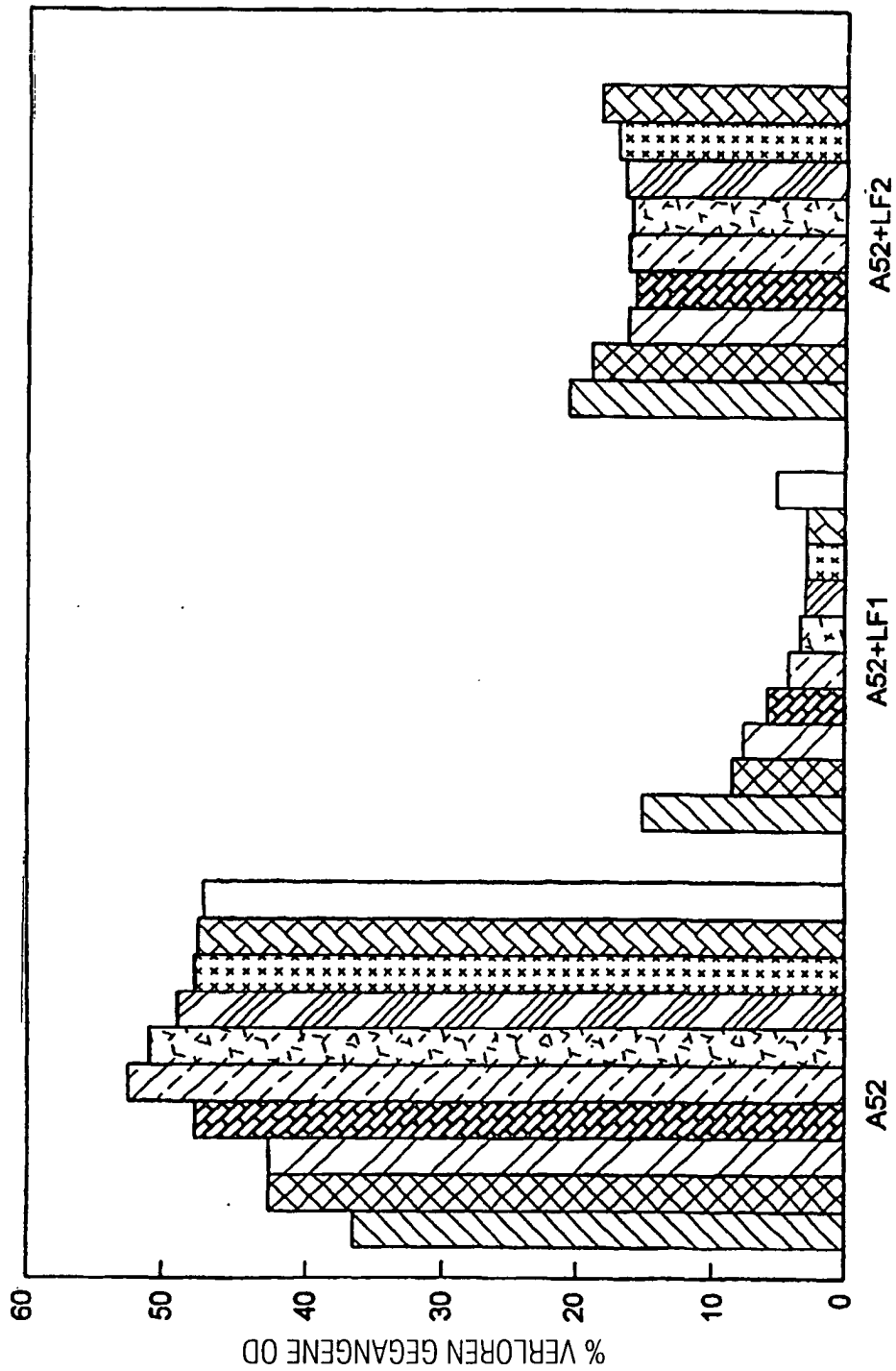
12. Ein Verfahren zum Verbessern der Lichtechtheit bei Tintenstrahlinten, wobei die Tintenstrahlinten ein Trägermittel und zumindest ein Farbmittel aufweisen, wobei das Verfahren ein Hinzufügen zumindest eines der

lichtechten Zusatzstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zu der Tinte umfasst.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



FIGUR 1



FIGUR 2