

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH**

696 543 A8

(19)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **C09D** 11/00 (2006.01)
C09B 69/00 (2006.01)
C09B 55/00 (2006.01)

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Gesuchsnummer: 00399/07

(22) Anmeldedatum: 20.01.2003

(30) Priorität: 25.01.2002 US 10/057692

(24) Patent erteilt: 31.07.2007

(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.07.2007

(48) Berichtigung veröffentlicht: 15.10.2007

(62) Teilgesuch von: 84/03

(73) Inhaber:
Hewlett-Packard Company (a Delaware Corporation),
3000 Hanover Street
Palo Alto (CA 94304-0890) (US)

(72) Erfinder:
Larrie A. Deardurff, Corvallis, OR 97330 (US)

(74) Vertreter:
Bovard AG Patentanwälte, Optingenstrasse 16
3000 Bern 25 (CH)

(54) **Tintenstrahlfarbstoff.**

(57) Magentachromophorfarbstoffe sind stabilisiert, indem sterische Hinderungsgruppen angefügt werden, um die Iminokohlenstoffe zu schützen; nicht eingeschränkte Beispiele der sterischen Hinderungsgruppen sind Phenyl-, Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Fluorid-, Chlorid-, Bromid- und Jodidgruppen.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich allgemein auf das Tintenstrahldrucken und insbesondere auf einen spezifischen Farbstoff und Tintensätze für die Verbesserung der Tintenstrahldruckstabilität.

Technologischer Hintergrund

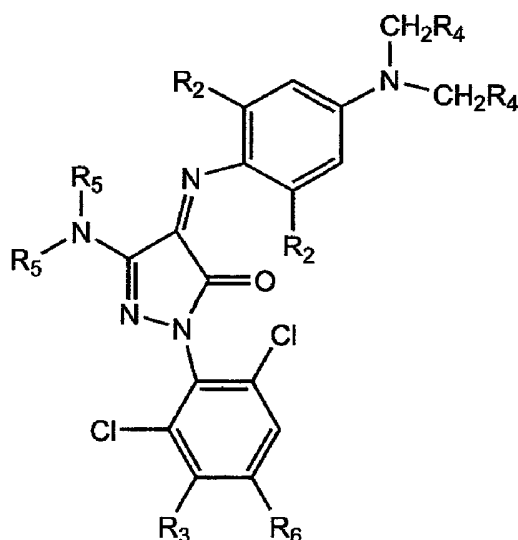
[0002] Das Tintenstrahldrucken ist ein aufschlagfreier Druckprozess, in welchem Tintentröpfchen auf einem Druckmedium besonderer Art abgelagert werden, um alphanumerische Zeichen, Bereichsfüllungen und andere Muster darauf zu bilden. Die tiefen Kosten und die hohe Qualität der Hardcopy-Ausgabe kombiniert mit einem verhältnismässig geräuschlosen Betrieb machten die Tintenstrahldrucker zu einer populären Alternative zu anderen Druckerarten, welche mit Computern verwendet werden. Trotz dem gegenwärtigen Erfolg werden intensive Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen unternommen, um eine Verbesserung der Tintenstrahldruckqualität zu erhalten. Ein Anstieg des Interesses an Tintenstrahldruckern führte zum Bedarf der Produktion einer höheren Qualität von Drucken zu angemessenen Kosten. Es bleibt die Herausforderung, die Druckqualität und die Lichteichtheit von Tintenstrahldrucken weiter zu verbessern. Der daraus hervorgehende Gebrauch von Tintenstrahldruckern für digitale Fotos verlangt Bilder von hoher Auflösung, welche eine hohe Farbtreue aufweisen und lagergeständig sind.

[0003] Die Hersteller von photographischen Filmen und Druckmedien haben Farbstoffe herausgebracht, von welchen gesagt wird, dass sie eine Anzeigelebensdauer von bis zu 60 Jahren besitzen. Eine Nachforschung nach Patenten von Fuji zeigte, dass sie eine Klasse von Farbstoffen entwickelt haben, welche, wenn sie in photographischen Medien verwendet werden, sehr stabil sind. Diese Farbstoffklasse hat sich jedoch als nicht sehr stabil gegen Licht erwiesen. Die Lichteichtheit ist eine sehr wichtige Qualität bei Farbstoffen, welche beim Tintenstrahldruck verwendet werden. Es ist im Weiteren bekannt, dass diese Azopirazonfarbstoffe nicht durch Ozon am Iminkohlenstoff angegriffen werden können. Dieser Nachteil von solchen bekannten photographischen Farbstoffen, insbesondere bei den Magenta und Magenta enthaltenden Farben, macht sie für die Verwendung beim Tintenstrahldrucken unzuverlässig.

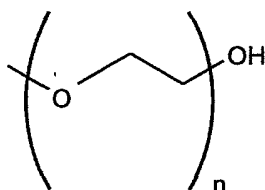
[0004] Demzufolge werden die Forschungsarbeiten fortgesetzt, um Tintenformulierungen zu entwickeln, welche verbesserte Eigenschaften aufweisen, und bei welchen nicht eine Eigenschaft auf Kosten einer anderen verbessert wird. Demzufolge bleibt ein Bedürfnis auf dem Fachgebiet die Druckqualität, den Farbumfang und die Lichteichtheit von Tintenstrahldruckern zu verbessern, ohne die Preisgabe der Schreibleistung und Zuverlässigkeit, insbesondere wenn versucht wird, den Farbbereich von Silberhalogendruckern zu reproduzieren.

Kurze Beschreibung der Erfindung

[0005] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Magentatinte für das Tintenstrahldrucken, welche einen Farbstoff enthalten, welcher folgende Struktur aufweist:



[0006] Worin R2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Halogen; R3 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, SO₃H, COOH und einer Polyethergruppe.



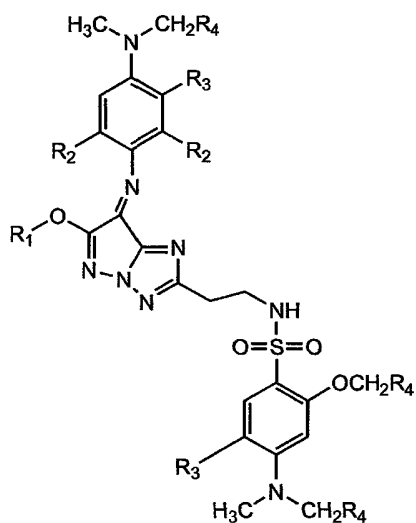
worin n eine Zahl von 2 bis 100 ist;

R4 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, SO₃H, COOH, CH₂SO₃H, CH₂COOH, C₂H₄SO₃H und C₂H₄COOH;

R5 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethyl, Propyl, Isopropyl, Phenyl, substituiertes Phenyl und R4; und

R6 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, Halogen, Methyl, Amino, substituiertes Amino, R4 und R3.

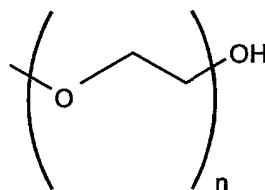
[0007] Die vorliegende Erfindung bezieht sich ebenfalls auf eine Magentatinte für das Tintenstrahldrucken, welche einen Farbstoff der folgenden Struktur enthält:



worin R1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethyl, Isopropyl, Isobutyl, Phenyl und substituiertes Phenyl;

R2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Halogen;

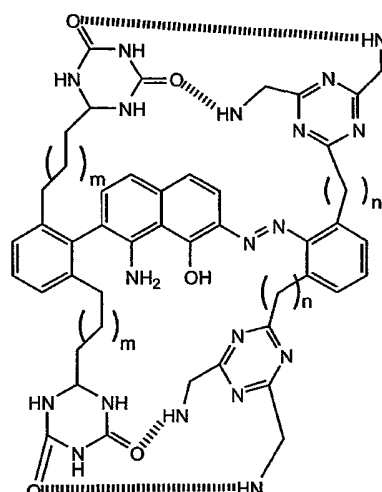
R3 ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus H, SO₃H, COOH, und eine Polyethergruppe



worin n eine ganze Zahl von 2 bis 100 ist; und

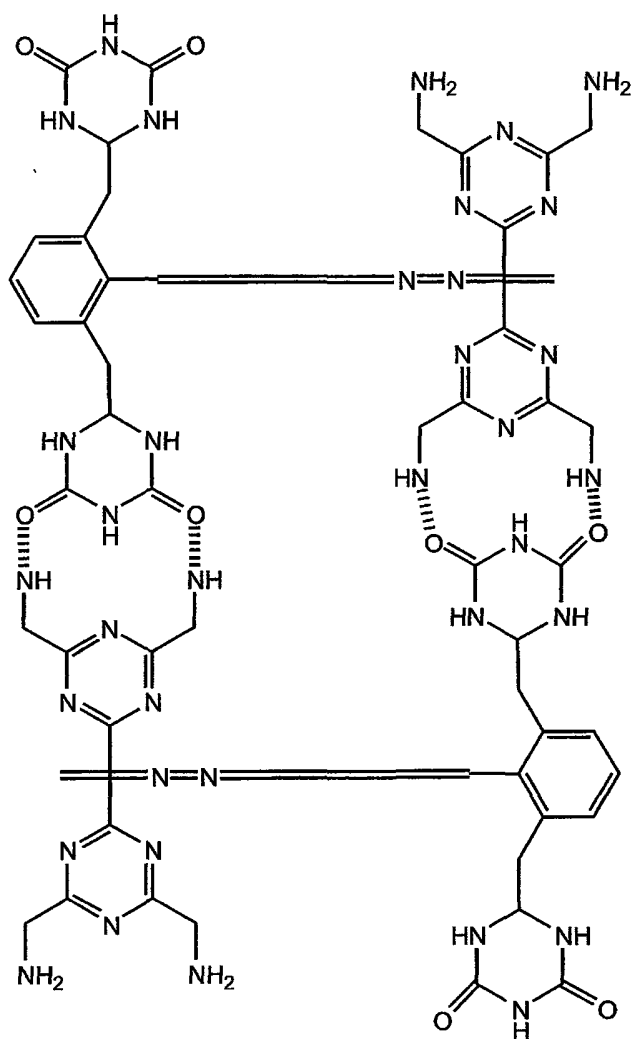
R4 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, SO₃H, COOH, CH₂SO₃H, CH₂COOH, C₂H₄SO₃H und C₂H₄COOH.

[0008] Zusätzlich bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine Magentatinte für das Tintenstrahldrucken, welche einen Farbstoff der folgenden Formel enthält:



worin m und n 0 bis 4 zusätzliche Kohlenstoffatome bedeuten.

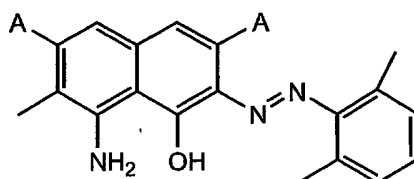
[0009] Im Weiteren bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine Magentatinte für das Tintenstrahldrucken, welche einen Farbstoff der folgenden Struktur enthält:



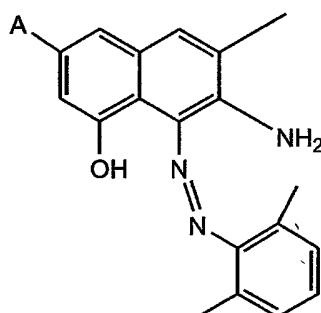
worin



eine Azofarbstoffstruktur

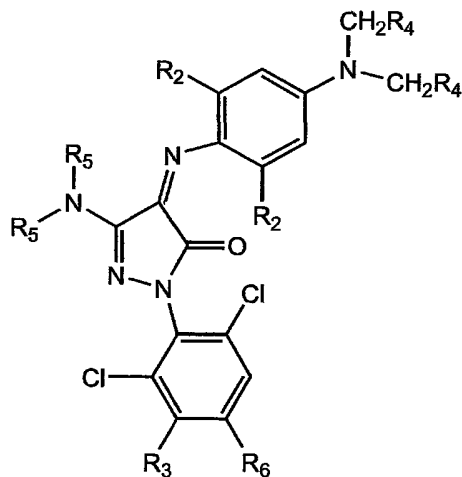


ist, worin A ausgewählt ist aus H und SO_3H ,
oder eine Farbstoffstruktur auf Basis einer Gammasäure ist:

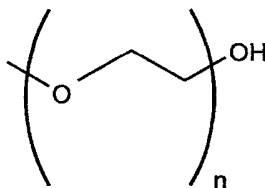


worin A ausgewählt ist aus H und SO_3H .

[0010] Die vorliegende Erfindung bezieht sich ebenfalls auf ein Verfahren zum Tintenstrahldrucken, umfassend:
Vorlegen mindestens einer Magentatinte enthaltend mindestens einen Magentafarbstoff, welcher eine Absorption des sichtbaren Lichtes von 0,01 bis 0,57 bei λ_{max} bei einer Verdünnung von 1:10 000 in Wasser aufweist und folgende Struktur besitzt:



worin R2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Halogen;
R3 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, SO_3H , COOH und einer Polyethergruppe

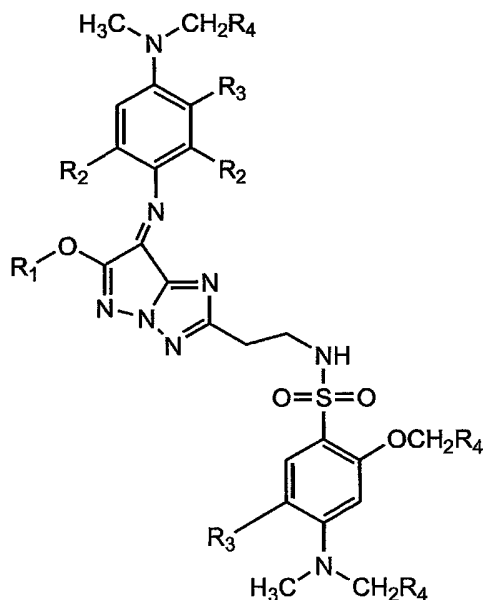


worin n eine ganze Zahl von 2 bis 100 ist;

R4 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, SO_3H , COOH , $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, CH_2COOH , $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$;
R5 ist aus der Gruppe bestehend aus Ethyl, Propyl, Isopropyl, Phenyl, substituiertes Phenyl und R4; und

R6 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, Halogen, Methyl, Amino, substituiertes Amino, R4 und R3; und Drucken dieser Tinte auf ein Druckmedium mittels eines Tintenstrahl Druckkopfes.

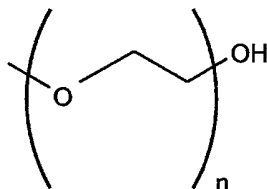
[0011] Zusätzlich bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zum Tintenstrahl drucken, umfassend: Vorlegen mindestens einer Magentatinte, welche mindestens einen Magentafarbstoff enthält, welcher eine Absorption des sichtbaren Lichtes, bei 0,01 bis 0,57 bei $\lambda_{\max}$ bei 1: 10 000 unter Verdünnung mit Wasser aufweist, und folgende Struktur besitzt:



worin R1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ethyl, Isopropyl, Isobutyl, Phenyl und substituiertes Phenyl;

R2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, und Halogen;

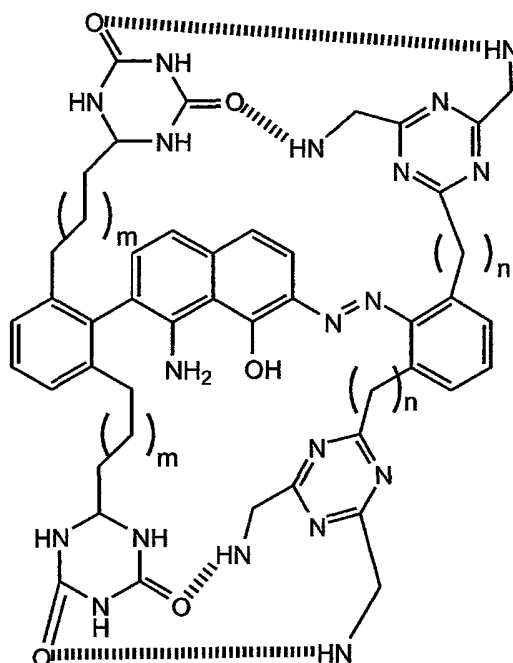
R3 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, SO_3H , COOH , und einer Polyethergruppe



worin n eine ganze Zahl von 2 bis 100 ist; und

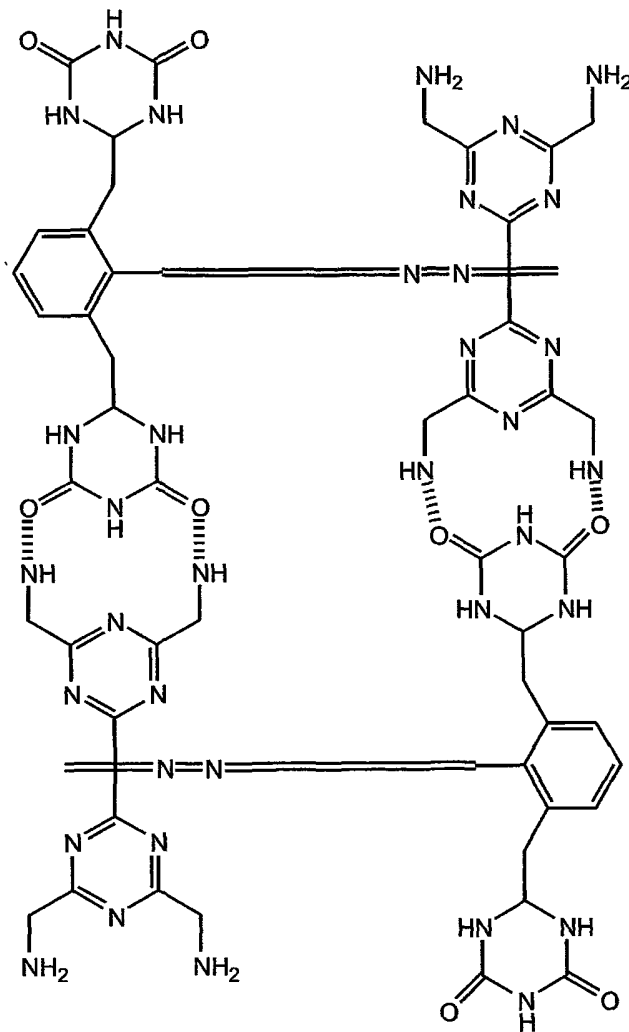
R4 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus H, SO_3H , COOH , $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, CH_2COOH , $\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ und $\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$; und Drucken dieser Tinte auf ein Druckmedium mittels eines Tintenstrahl Druckkopfes.

[0012] Im Weiteren bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren von Tintenstrahl drucken umfassend: Vorlegen mindestens einer Magentatinte, welche mindestens einen Magentafarbstoff enthält, welcher eine Absorption des sichtbaren Lichtes von 0,01 bis 0,57 bei $\lambda_{\max}$ 1:10 000 in Wasser aufweist und folgende Struktur besitzt:



worin m und n 0 bis 4 zusätzliche Kohlenstoffatome bedeuten;
und Drucken dieser Tinte auf ein Druckmedium mittels eines Tintenstrahl Druckkopfes.

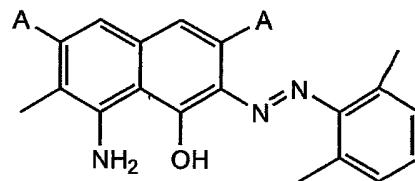
[0013] Zusätzlich bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zum Tintenstrahl Drucken, umfassend:
Vorlegen mindestens einer Magentatinte enthaltend mindestens einen Magenta Farbstoff, welcher eine Absorption beim sichtbaren Licht von 0,01 bis 0,57 bei λ_{max} bei einer Verdünnung von 1: 10 000 in Wasser aufweist und folgende Struktur besitzt:



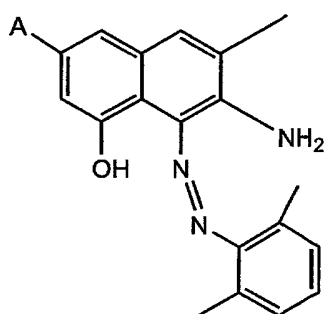
worin



eine Azofarbstoffstruktur

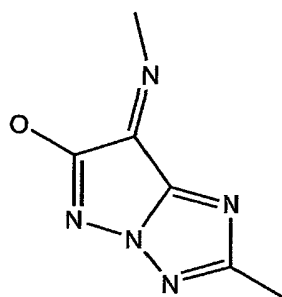
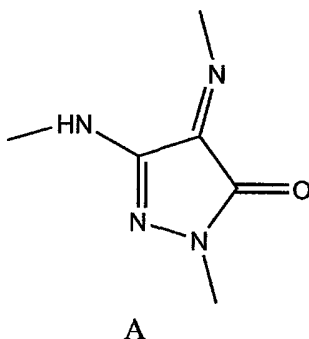


ist, worin, A ausgewählt ist aus H und SO_3H ,
oder eine Farbstoffstruktur auf Basis einer Gammasäure



ist, worin A ausgewählt ist aus H und SO_3H ; und Drucken dieser Tinte auf ein Druckmedium mittels eines Tintenstrahl-druckkopfes.

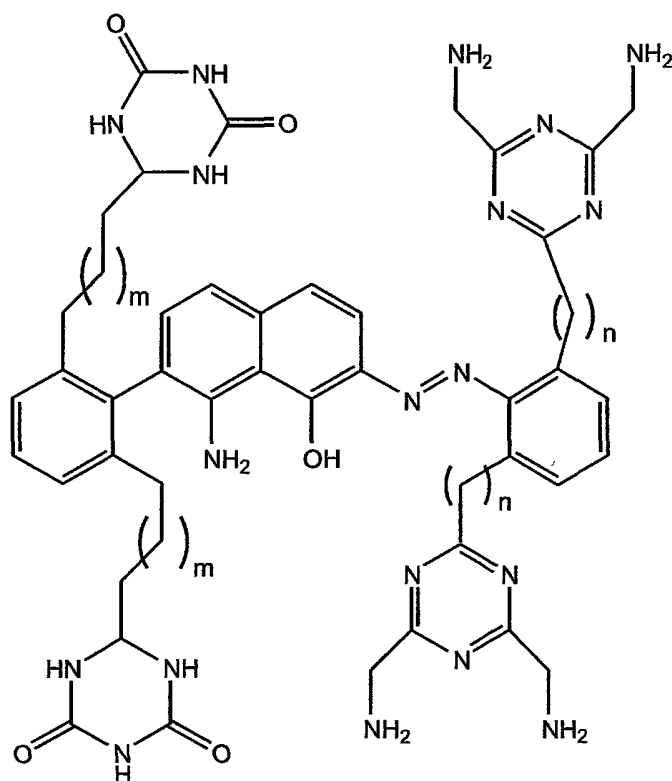
[0014] Die vorliegende Erfindung bezieht sich ebenfalls auf ein Verfahren zur Stabilisierung von Chromophorfarbstoffen, welche Iminogruppen aufweisen, wobei die Iminogruppen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus den Iminogruppen A und B:



B

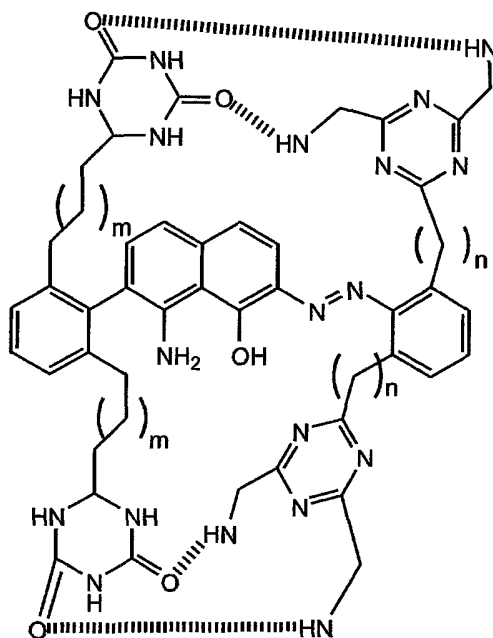
[0015] Das Verfahren umfasst den Zusatz von sterischen Gruppen, um die Iminokohlenstoffe zu schützen, wobei die sterischen Gruppen ausgewählt sind aus Phenyl, Methyl, Ethyl, Isopropyl, Fluorid, Chlorid, Bromid und Jodid.

[0016] Weiter bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Stabilisierung von Chromophorfarbstoffen, enthaltend Arme, an welche endständig mindestens einer Cyanur- oder Melamingruppe angeordnet ist:



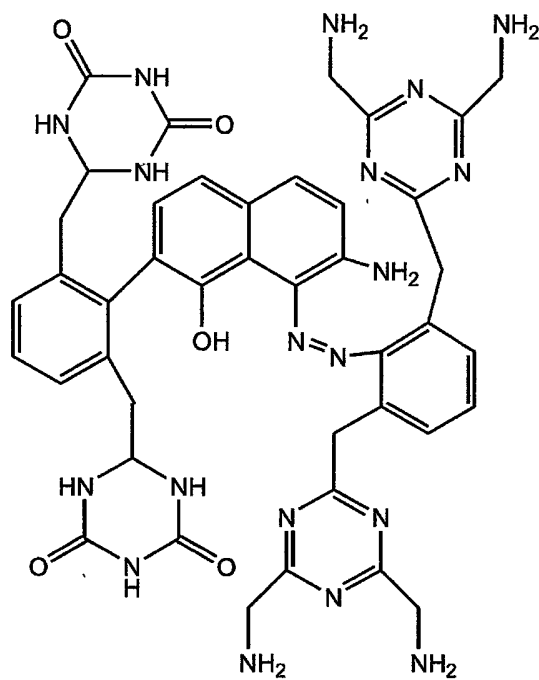
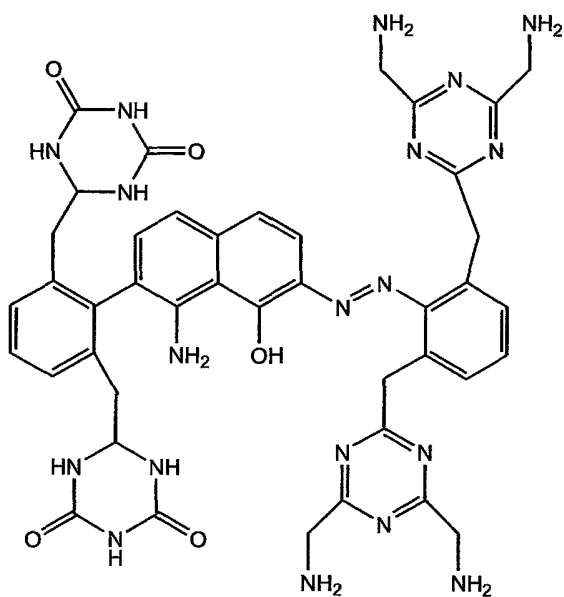
worin m und n von 0 bis 4 zusätzliche Kohlenstoffatome bedeuten.

[0017] Das Verfahren umfasst die Bildung von intramolekularen Halogenbindungen zwischen den Cyanur- und Melamingruppen:

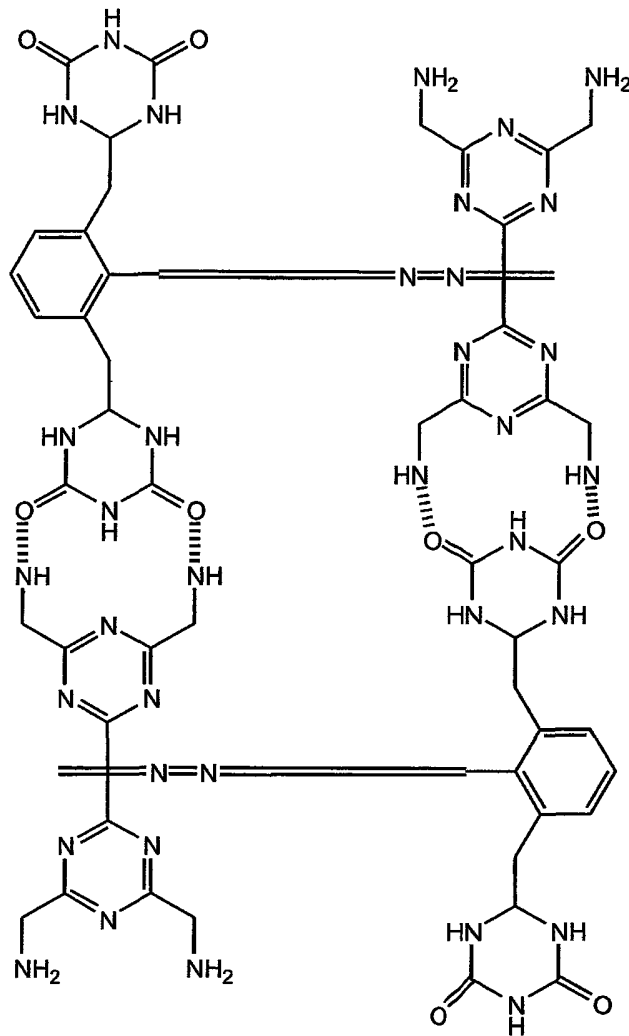


worin m und n zusätzliche 0 bis 4 Kohlenstoffatome umfassen.

[0018] Die vorliegende Erfindung bezieht sich ebenfalls auf ein Verfahren zur Stabilisierung von Chlorophorfarbstoffen mit einer der folgenden Strukturen, umfassend Arme, welche endständig mindestens eine Cyanur- oder Melamingruppe aufweisen:



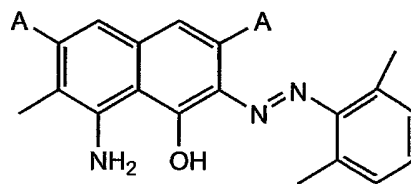
wobei das Verfahren die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbindungen zwischen den Cyanur- und Melamingruppen von zwei verschiedenen Molekülen umfasst:



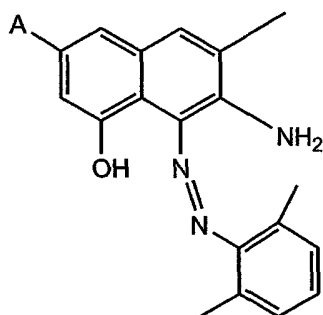
worin



eine azo Farbstoffstruktur ist



worin A ausgewählt ist aus H und SO₃H oder eine Farbstoffstruktur auf Basis einer Gamma Säure ist

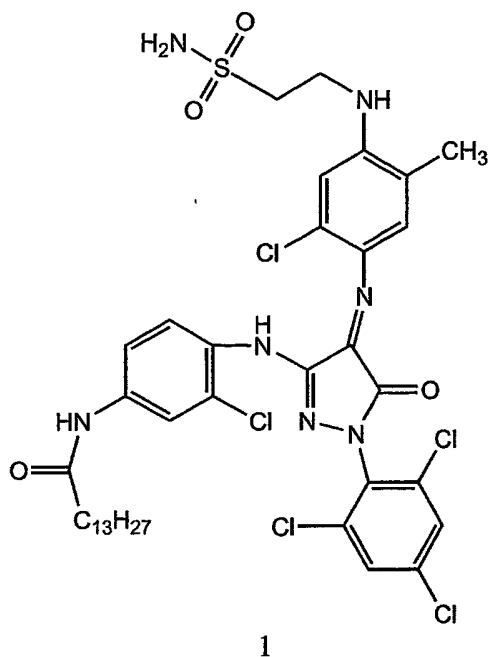


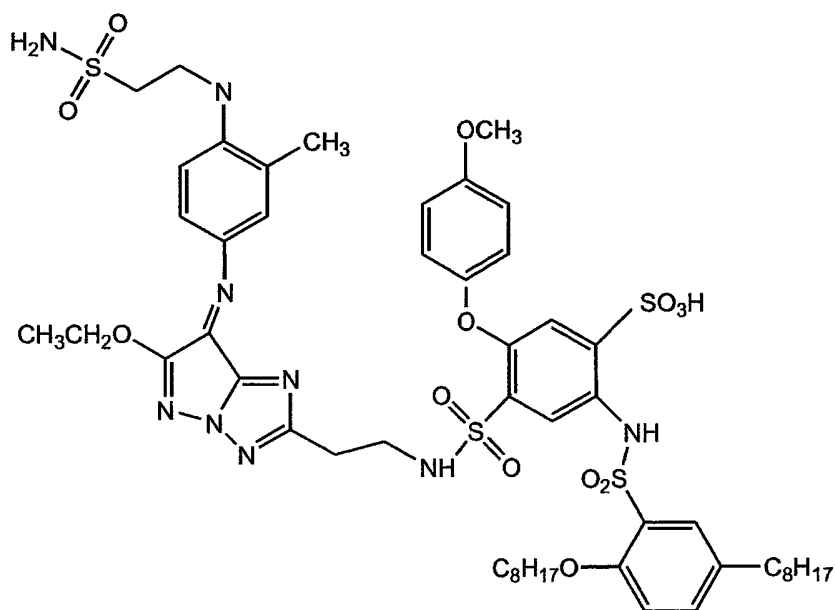
worin A ausgewählt ist aus H und SO_3H .

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0019] Die hier beschriebene Erfindung ist auf Farbstoffe gerichtet, für die Verwendung in kommerziell erhältlichen Tintenstrahldruckern, wie Design Jet® Liner Drucker, welche durch die Hewlett-Packard Company von Palo Alto, Kalifornien, hergestellt werden. Insbesondere ist ein spezifischer Farbstoff für die Formulierung von Magenta offenbart. Der Farbstoff befähigt die Herstellung von Drucken hoher Qualität mit ausgezeichneter Lichtechtheit. Die gemäss der Erfindung formulierten Tinten produzieren Bilder, welche Farberscheinungen aufweisen, welche den kommerziellen Anforderungen bezüglich der Farbtreue und Dauerhaftigkeit entsprechen.

[0020] Eines der stabilsten fotografischen Systeme auf dem Markt ist heute Fuji Film und Druckmedien, welche eine Anzeigelebensdauer von 60 Jahren aufweisen. Eine Recherche nach Patenten von Fuji zeigte, dass sie eine neue Klasse von Farbstoffen entwickelt haben, welche, wenn sie in fotografischen Medien verwendet werden, sehr stabil sind. Die Strukturen 1 und 2 sind Beispiele solcher Farbstoffe:

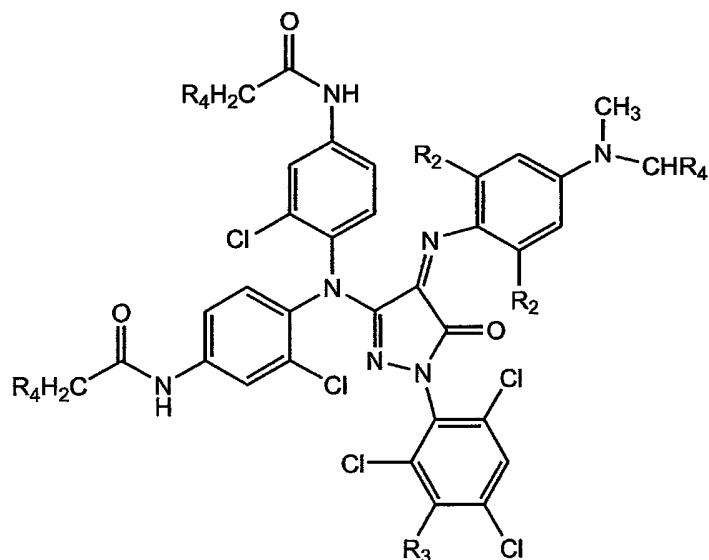




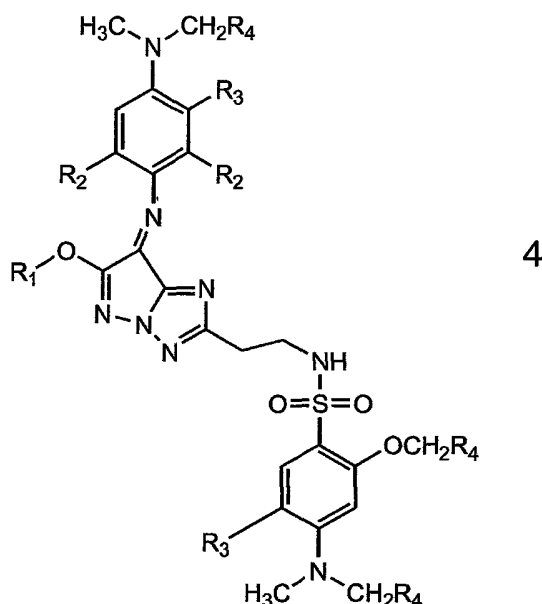
2

[0021] Unter Berücksichtigung, dass die Umgebung rund um den Farbstoff eine sehr grosse Rolle bei der Farbstabilität spielt, isolierte HP den Magentafarbstoff von einem entwickelten Fuji Crystal Archive Fotographiemedium und ermittelte seine Stabilität auf einem typischen glatten Tintenstrahlmedium. Es wurde gefunden, dass er bezüglich Licht nicht sehr stabil war. Weiter ist bekannt, dass diese Azopyrazolon Farbstoffe durch Ozon am Iminkohlenstoff angegriffen werden können. Auf den ersten Blick scheint diese Farbstoffklasse vom Standpunkt der Tintenstrahlapplikation nicht sehr interessant zu sein. In Anbetracht dessen, dass die Chemie dieser Farbstoffklasse gut bekannt ist und eine sehr gute Farbe besitzt, ist es eine ausgezeichnete Auswahl, das Konzept des sterischen Schutzes weiter zu verfolgen.

[0022] Wenn alle der grossen «Ballast»-Gruppen, welche in typischen fotografischen Farbstoffen vorhanden sind, abgestreift werden, bleiben die Basischromophore zurück und es werden Gruppen gebunden, die dem Iminkohlenstoff einen sterischen Schutz verleihen, wobei die Farbstoffe gemäss den Strukturen 3 und 4 hergestellt werden:



3



[0023] In der Struktur 3 besitzt die Phenylgruppe, welche an das Imino-N am C-4 gebunden ist, ortho-Methylgruppen, welche die Bildung eines tetraedischen N während der Ozonolyse verhindern. In ähnlicher Weise besitzt der C-5 Stickstoff zwei Phenylgruppen mit Chloratomen in ortho-Stellung, um die Annäherung an C-5 schwieriger zu machen. In analoger Weise wurde der Azopyrasolotriazolfarbstoff (Struktur 2) modifiziert, um die Struktur 4 herzustellen. Zusätzlich zu den gleichen ortho-Methylgruppen am Iminophenylring besitzt der Sauerstoff am C-8 eine Isopropylgruppe anstelle einer Ethylgruppe.

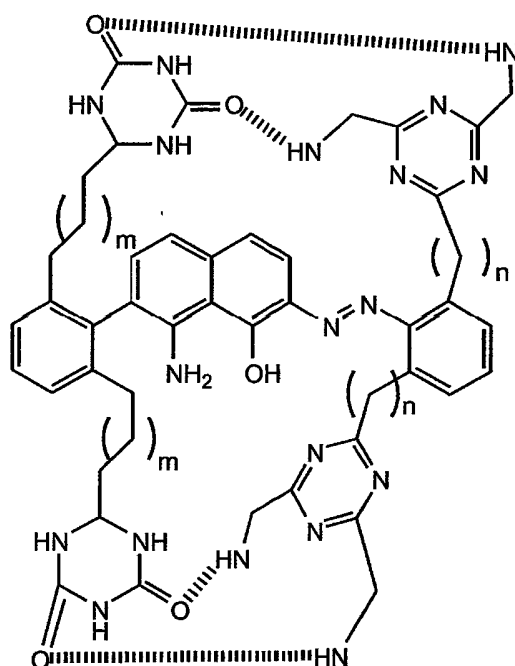
[0024] Die molekulare Modellierung (Hyperchem) der Struktur 3 zeigt, dass eine Annäherung an den Iminkohlenstoff (oder an den gesamten Pyrazolonring) stark gehindert ist. Die Struktur 1 zeigt die Struktur mit einer minimalen Energie.

[0025] Eine verbleibende Herausforderung besteht darin, diese Farbstoffe wasserlöslich zu machen. Zwei Optionen scheinen wahrscheinlich. Eine ist, einen oder mehrere der aromatischen Ringe zu sulfonieren. Die zweite ist die Änderung der Azetamidgruppen, so dass sie eine wasserlösliche Gruppe, wie COOH, SO₃H oder Polyether, enthalten.

[0026] Weiter wurde berichtet, dass spiro-Indanverbindungen, wenn sie zu Lösungen dieser Farbstoffe gegeben werden, ihre Lichtechtheit verbessern. Es wird spekuliert, dass das Spiromaterial als Singlett anregende Zustands-Quencher wirken. In ähnlicher Weise könnten somit Additive eines ähnlichen Typs diesen Farbstoffen zugegeben werden, entweder der Tinte oder dem Medium selbst. Diese Arbeiten sind Gegenstand einer neueren Patentanmeldung des gleichen Erfinders, die am 15. September 2000 unter der US Serial No. 09/662 950 eingereicht wurde.

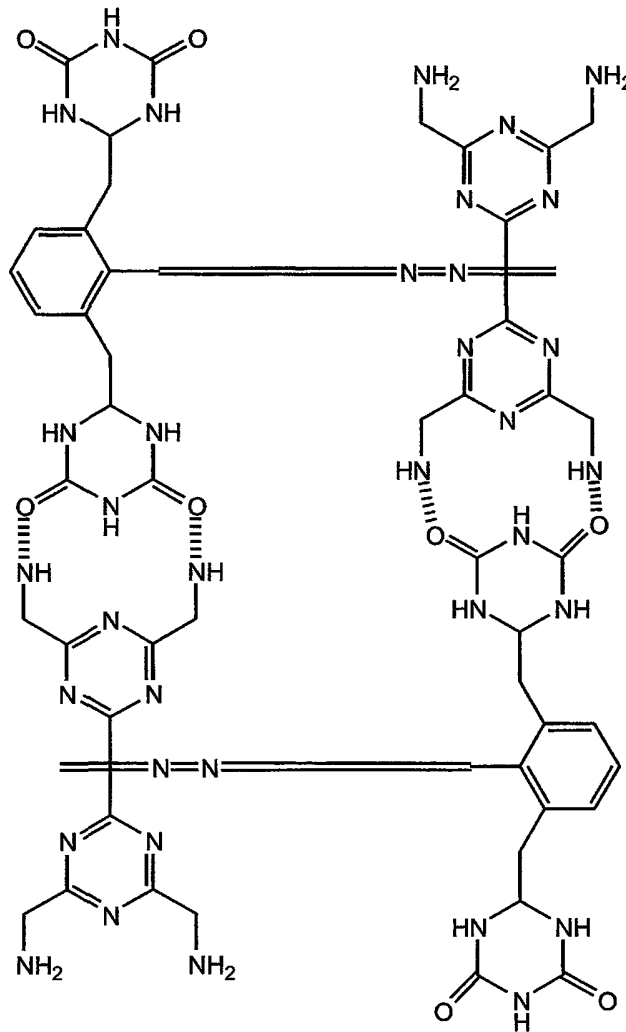
[0027] Ein anderer Weg, um die Farbstoffe sterisch zu schützen, besteht darin, sie in das Innere einer Struktur einzuschliessen. Ein Verfahren, um dies durchzuführen, besteht darin, Brücken zu konstruieren, welche oben und unten über die Imin- oder Azoebene führen. Es ist synthetisch eine sehr grosse Herausforderung, solche Strukturen herzustellen. Ein anderes Verfahren, um dies zu tun, ist die Verwendung des Konzepts der «Selbstzusammensetzung». Bei diesem Weg wird der Farbstoff so konstruiert, dass er Arme enthält, welche spontan brückenartige Strukturen bilden. Dieser Bereich der Chemie ist ausgedehnt und wurde kürzlich rückblickend beschrieben. Die treibende Kraft, um Brückenstrukturen zu erzeugen, ist die Bildung von verschiedenen Wasserstoffbindungen, obschon andere Verfahren, wie Metallchelatbildungen ebenfalls möglich sind.

[0028] Unter Verwendung eines Säureazofarbstoffes als Prototyp können verschiedene komplementäre Arme gebunden sein, derart, dass sie untereinander Wasserstoffbindungen bilden. Dieses Verfahren erzeugt die protektive Brücke. Eine solche Struktur ist in Struktur 5 gezeigt, wo die Cyanur- und Melamingruppen H-Bindungen zueinander ober- und unterhalb der Ebene des Naphthalinrings bilden können. Dadurch wird der Farbstoff effektiv «eingekapselt». Raumfüllende Modelle (HGS) zeigen, dass diese Anordnung möglich ist.



worin m und n 0 bis 4 zusätzliche Kohlenstoffatome darstellen.

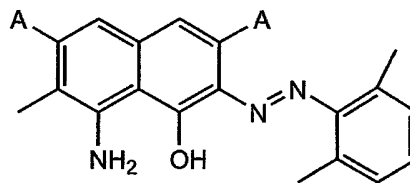
[0029] Ein alternativer Weg zu dieser Methodologie besteht darin, die Alkylketten, welche die Cyanursäuregruppen binden, zu kürzen. Dies verhindert intramolekulare H-Bindungen zur Melamingruppe, erlaubt jedoch intermolekulare H-Bindungen. Daraus resultiert eine Kopf-Schwanz-Stapelung der Farbstoffmoleküle. Diese erzwungene Aggregation des Farbstoffes schützt den Farbstoff aus nahe liegenden sterischen Gründen. Weiter zeigte die Farbstoffaggregation eine Verbesserung der Lichtstabilität. Diese gestapelte Struktur ist in Struktur 6 dargestellt



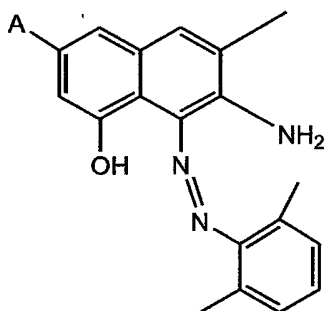
worin



eine Azofarbstoffstruktur darstellt



worin A ausgewählt ist aus H und SO_3H , oder eine Farbstoffstruktur auf Basis einer Gammasäure



worin A ausgewählt ist aus H und SO_3H .

[0030] Die vorliegenden wässrigen Magentatintenzusammensetzungen enthalten im Allgemeinen je etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-% mindestens eines Farbstoffs und eines Trägers, umfassend folgende Komponenten (in Gew.-% der gesamten Tintenzusammensetzung): von etwa 5 bis etwa 30 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels; 0 bis etwa 2 Gew.-% mindestens einer Komponente, die unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus oberflächenaktiven Mitteln, Puffern, Bioziden und Metallchelatlignern; und zum Ausgleich Wasser.

[0031] Alle hier verwendeten Konzentrationen sind in Gew.-% der gesamten Tintenzusammensetzung angegeben, wenn nichts anderes ausdrücklich erwähnt ist. Die Reinheit aller Komponenten ist eine solche, wie sie normalerweise in der kommerziellen Praxis der Tintenstrahlntinten zum Einsatz gelangt.

Trägermaterialien

[0032] Die Tinten der vorliegenden Erfindungen enthalten einen wässrigen Träger, welcher folgende Komponenten enthält (in Gew.-% der gesamten Tintenzusammensetzung): von etwa 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen organischen Lösungsmittels; 0 bis etwa 20 Gew.-% mindestens einer Komponente, die unabhängig voneinander ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus oberflächenaktiven Mitteln, Puffern, Bioziden und Metallchelatlignern; und zum Ausgleich Wasser.

Organische Lösungsmittel

[0033] Die Tinten der vorliegenden Erfindung enthalten etwa 5 bis etwa 30 Gew.-% organisches Lösungsmittel. Bevorzugt enthalten die Tinten von etwa 8 bis etwa 20 Gew.-% organisches Lösungsmittel, besonders bevorzugt mit einer Konzentration von etwa 9 bis etwa 15 Gew.-%. Die wasserlöslichen organischen Lösungsmittel, welche zweckmäßigerweise in den vorliegenden Tintenstrahl-Tintenzusammensetzungen verwendet werden, umfassen irgendeine oder eine Mischung von zwei oder mehrere solcher Komponenten, wie Stickstoff enthaltende heterozyklische Ketone, wie 2-Pyrolidon, N-Methylpyrrolid-2-one (NMP), 1,3-Dimethylimidazolid-2-one, und Octyl-pyrrolidon; Dirole, wie Ethandiol (z.B. 1,2-Ethandiol); Propandiol (z.B. 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2-Ethyl-2-Hydroxymethyl-1,3-propandiol, Ethylhydroxid-propandiol (EHPD), Butandiole (z.B. 1,2-Butandiol; 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol), Pentandiole (z.B. 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol), Hexandiole (z.B. 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol, 1,2-Hexandiol), Heptandiole (z.B. 1,2-Heptandiol, 1,7-Heptandiol), Oktandiole (z.B. 1,2-Oktandiol, 1,8-Oktandiol); Glykole und Thioglycole, welche normalerweise in Tintenstrahlntinten verwendet werden, wie Polyäthylenglycole, wie Polyäthylenglycol (z.B. Diäthylenglycol (DEG), Triäthylenglycol, Tetraäthylenglycol), Polypropylenglycole (z.B. Dipropylenglycol, Tripopylenglycol, Tetrapropylenglycol), polymere Glykole (z.B. PEG 200, PEG 300, PEG 400, PPG 400) und Thiodiglycol; und Glycolether, wie Dipropylen Glykol Monobutylether, Propylenglycolmonobutyl Ether und Äthylenglycolmonobutylether, Diäthylenglycol Monohexylether.

Oberflächenaktive Mittel

[0034] Die Tinten der vorliegenden Erfindung enthalten gegebenenfalls 0 bis etwa 2 Gew.-% oberflächenaktive Mittel. Bevorzugt enthalten die Tinten von etwa 0,1 bis etwa 1,8 Gew.-% oberflächenaktive Mittel, mit einer meistbevorzugten Konzentration von etwa 0,8 bis etwa 1,5 Gew.-%. In der Praxis der Erfindung können gegebenenfalls eines oder mehrere oberflächenaktive Mittel verwendet werden. Nicht ionische oberflächenaktive Mittel, wie Ethoxylate von sekundären Alkoholen (z.B. Tergitol Serie, erhältlich von Union Carbide Co.), nicht-ionische Fluorsurfactants (z.B. FC170C, erhältlich von 3M, nicht ionische Fettsäureethoxylatsurfactants (z.B. Alkamul PSMP-20, erhältlich von Rhone-Poulenc), nicht-ionische Silizium-Surfactants (z.B. Silwetl 7600 erhältlich von Osi Specialties, Inc. Danbury, Conn.), und Fettamidethoxylat-Surfactants (z.B. Aldamid L203, erhältlich von Rhone-Poulenc) sind bevorzugt, wobei die Ethoxylate von sekundären Alkoholen am meisten bevorzugt sind. In der Praxis der Erfindung dienen die oberflächenaktiven Mittel um zu verhindern, dass die Farbe der Farbstoffe ausblutet, durch die Erhöhung der Penetration der Tinten in das Druckmedium und um die Ausdehnung der Tinte auf polymerbeschichteten Medien zu verbessern. Ethoxylate von sekundären Alkoholen sind nicht-ionische Sulfactants und sind kommerziell erhältlich, z.B. von Union Carbide CO. (Houston Texas), wie die Tergitol Serie, wie Tergitol 15-S-5 und Tergitol 15-S-7.

[0035] Die Ethyloxate der sekundären Alkohole enthalten (A) eine aliphatische Kette, welche eine vorgeschriebene Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Kette aufweist, und (B) eine vorgeschriebene Anzahl von ethoxylierten Einheiten. Diese Ethoxylate sind im Handel erhältlich als Mischungen von Ethoxylaten und sind bezüglich der Prädominanz der vorgegebenen Verbindung beschrieben. Von sekundären Ethoxylaten von sekundären Alkoholen, welche zweckmässigerweise in der Praxis der Erfindung verwendet werden, haben vorwiegend etwa 12 bis 18 Kohlenstoffatome in der aliphatischen Kette, während die Anzahl der ethoxylierten Einheiten vorwiegend im Bereich von etwa 4 bis 8 Einheiten liegt. «Tergitol 15-S-5» repräsentiert demzufolge ein oberflächenaktives Mittel auf Basis eines Ethoxylates eines sekundären Alkohols mit vorwiegend etwa 15 Kohlenstoffatomen in der aliphatischen Kette und etwa 5 Ethoxieinheiten. Tergitol 15-S-5 und Tergitol 15-S-7 sind die bevorzugten oberflächenaktiven Mittel.

Puffer

[0036] Die Tinten der vorliegenden Erfindung enthalten gegebenenfalls 0 bis etwa 1,5 Gew.-% Puffer. Bevorzugt enthalten die Tinten etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gew.-% Puffer, wobei am meisten bevorzugt die Konzentration bei etwa 0,1 bis etwa 0,3 Gew.-% liegt. Die in der Praxis der Erfindung verwendeten Puffer, um den PH zu modulieren, können organisch biologische Puffer oder anorganische Puffer sein, vorzugsweise organische. Weiter können die verwendeten Puffer einen pH im Bereich von etwa 3 bis 9 in der Praxis der Erfindung aufrechterhalten, vorzugsweise von etwa 6,5 bis etwa 8 und am bevorzugtesten von 7,5 bis 8,5. Beispiele von bevorzugt verwendeten Puffern umfassen Trizma Base, welche von Firmen wie Aldrich Chemical (Milwaukee, Wis.) erhältlich sind, 4-Morpholinethanolsulfonsäure (MES), b-Hydroxy, Morpholinpropansulfonsäure (MOPSO), und 4-Morpholinpropansulfonsäure (MOPS).

Metallchelatbildner

[0037] Die Tinten der vorliegenden Erfindung enthalten gegebenenfalls 0 bis etwa 1,5 Gew.-% Metallchelatbildner. Bevorzugt enthalten die Tinten etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gew.-% eines Metallchelatbildners, wobei eine Konzentration von etwa 0,1 bis 0,3 Gew.-% am meisten bevorzugt wird.

[0038] Die in der Praxis der vorliegenden Erfindung verwendeten Metallchelatbildner werden verwendet, um Übergangsmetallkationen zu binden, welche in der Tinte vorhanden sein können. Beispiele von bevorzugt verwendeten Metallchelatbildnern umfassen Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylenetriaminpentaessigsäure (DTPA), trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (CDTA), (Ethylenedioxy)diethylenitrilotetraessigsäure (EGTA) oder andere Chelatbildner, welche Übergangsmetallkationen binden können. Bevorzugter werden EDTA und DTPA verwendet und am meisten bevorzugt wird EDTA in seiner Dinatriumform in der Praxis der Erfindung verwendet.

Biozid

[0039] Die Tinten der vorliegenden Erfindung enthalten gegebenenfalls 0 bis etwa 1,5 Gew.-% eines Biozides. Bevorzugt enthalten die Tinten von etwa 0,1 bis etwa 0,5 Gew.-% Biozid, wobei eine Konzentration von etwa 0,1 bis etwa 0,3 Gew.-% am meisten bevorzugt wird. Es können in der Praxis der vorliegenden Erfindung irgendwelche der normalerweise für TintenstrahlTinten verwendeten Biozide verwendet werden, wie Nuosept 95, erhältlich von Huls America (Piscataway, N.J.); Proxel GXL, erhältlich von Zeneca (Wilmington, Del.); und Glutaraldehyd, erhältlich von Union Carbide Company (Bound Brook, N.J.) unter dem Warennamen Ucaricid 250. Proxel GXL ist das bevorzugte Biozid. Der spezifische Tintensatz, welcher hier offenbart wird, soll kommerziell beim Tintenstrahl Druck Anwendung finden.

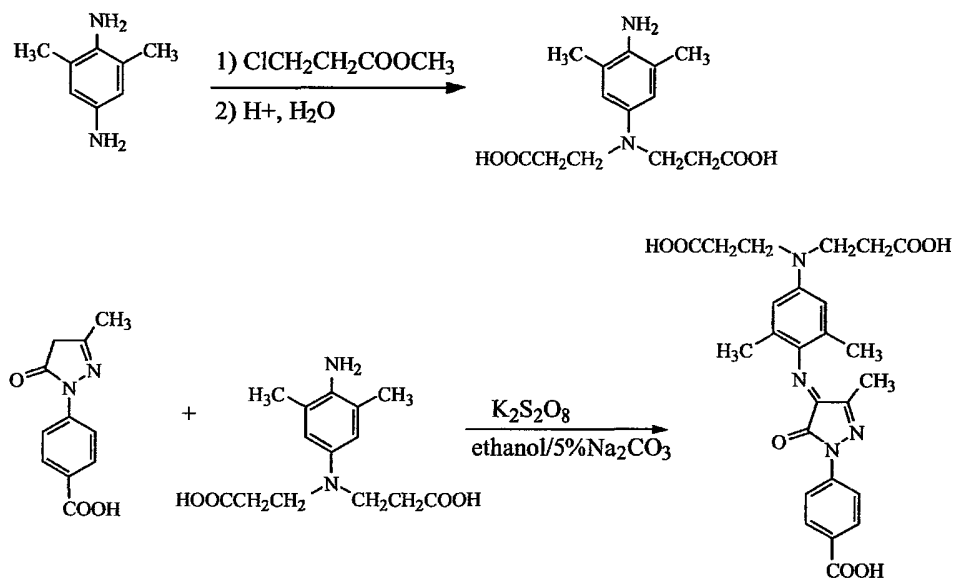
Beispiele

Beispiel 1

[0040] Ein Pyrazolonazomethinfarbstoff als Farbstoff der vorliegenden Erfindung wird wie nachstehend angegeben synthetisiert:

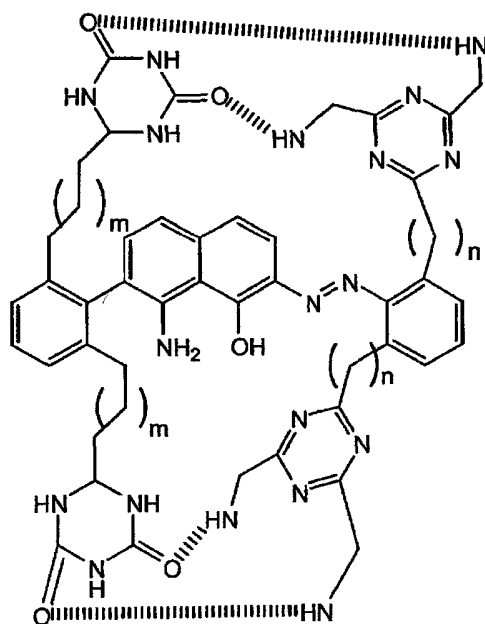
[0041] Das gewünschte gehinderte Phenylendiamin wird hergestellt, indem 2,5-Dimethyl-1,4-phenylendiamin mit Methyl-3-chlorpropanat behandelt wird und der resultierende Ester zur Säure hydrolisiert wird. In der obigen Formel wurde der Pyrazolonazomethin-Farbstoff [4-(3-Methyl-4-) 4-(N, N-di-(ethylsulfonsäure)amino)-1-phenylimino)-5-oxo-2-pyrazolin-1-yl)benzoesäure] hergestellt, indem 0,6 g Kaliumpersulfat zu einer gerührten Mischung von 4-(3-Methyl-5-oxo-2-pyrazolin-1-yl)benzoesäure (1 mmol), N,N-Diethylsulfonsäure-1,4-phenylendiamin (0,25 g), Methanol (10 ml) und Natriumcarbonat in Wasser (5%; 20 ml) zugegeben wurde. Die Mischung wurde während etwa 40 Minuten gerührt und dann wurde zusätzliches Wasser (70 ml) zugegeben. Der Pyrazolonazomethin-Farbstoff wurde durch Filtration gesammelt, getrocknet und mit Methanol oder Ethanol umkristallisiert.

[0042]



Patentansprüche

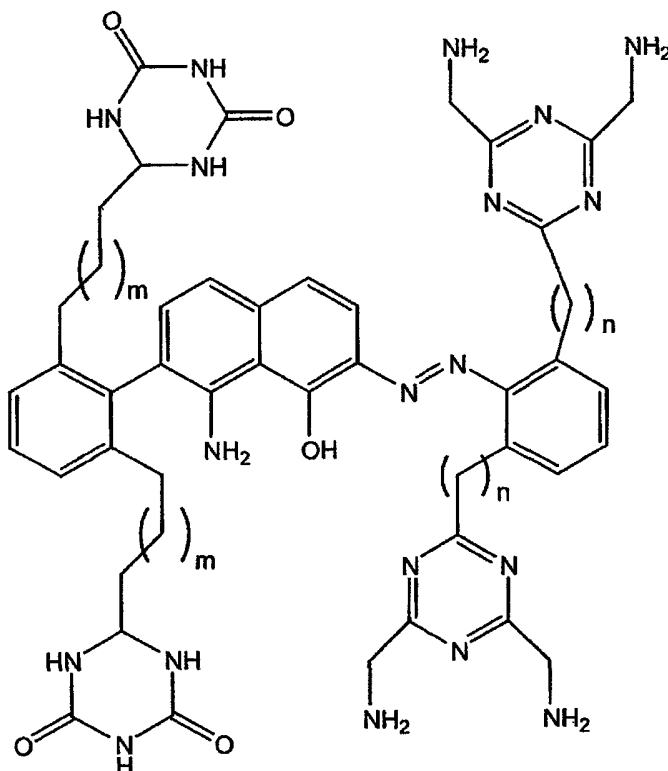
1. Magentatinte für den Tintenstrahl Druck, enthaltend einen Farbstoff, welcher folgende Struktur besitzt:



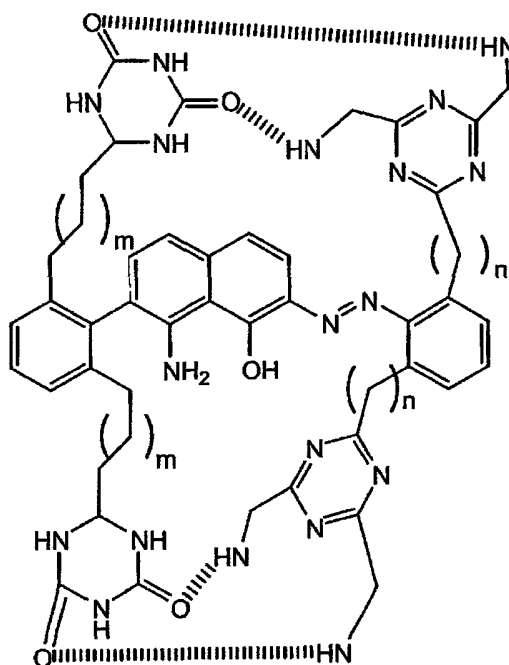
worin m und n 0 bis 4 zusätzliche Kohlenstoffatome bedeuten.

2. Magentatinte gemäss Anspruch 1, worin die genannte Magentatinte 0,5 bis 6 Gew.-% Farbstoff enthält.
3. Magentatinte gemäss Anspruch 2, worin die genannte Magentatinte 0,5 bis 4 Gew.-% Farbstoff enthält.
4. Magentatinte gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, welche weiter enthält: 5 bis 30 Gew.-% mindestens eines organischen Lösungsmittels; 0 bis 2 Gew.-% mindestens einer Komponente, welche unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus oberflächenaktiven Mitteln, Puffern, Bioziden und Metallchelatlignern.
5. Magentatinte gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, worin der Farbstoff eine Absorption des sichtbaren Lichtes von 0,01 bis 0,57 bei λ_{max} bei einer Verdünnung in Wasser von 1: 10 000 aufweist.

6. Verfahren für die Stabilisierung von Chromophorfarbstoffen, welche Arme enthalten, welche in mindestens einer Cyanur- und Melamingruppe enden:

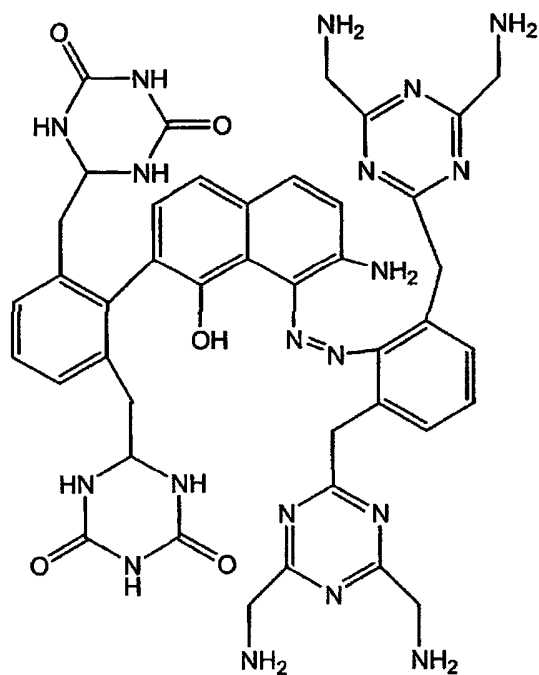
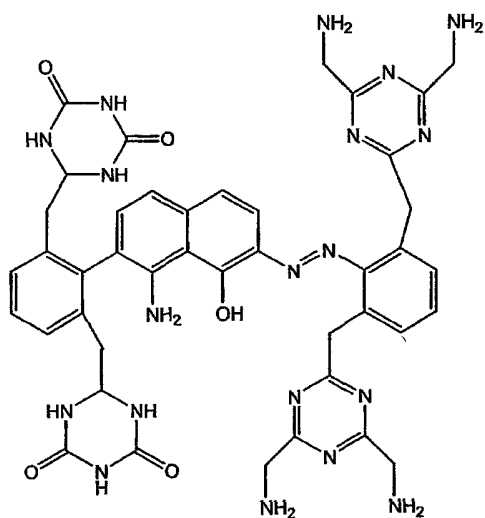


worin m und n 0 bis 4 zusätzliche Kohlenstoffatome bedeuten, wobei das Verfahren die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbindungen zwischen den Cyanur- und Melamingruppen umfasst:

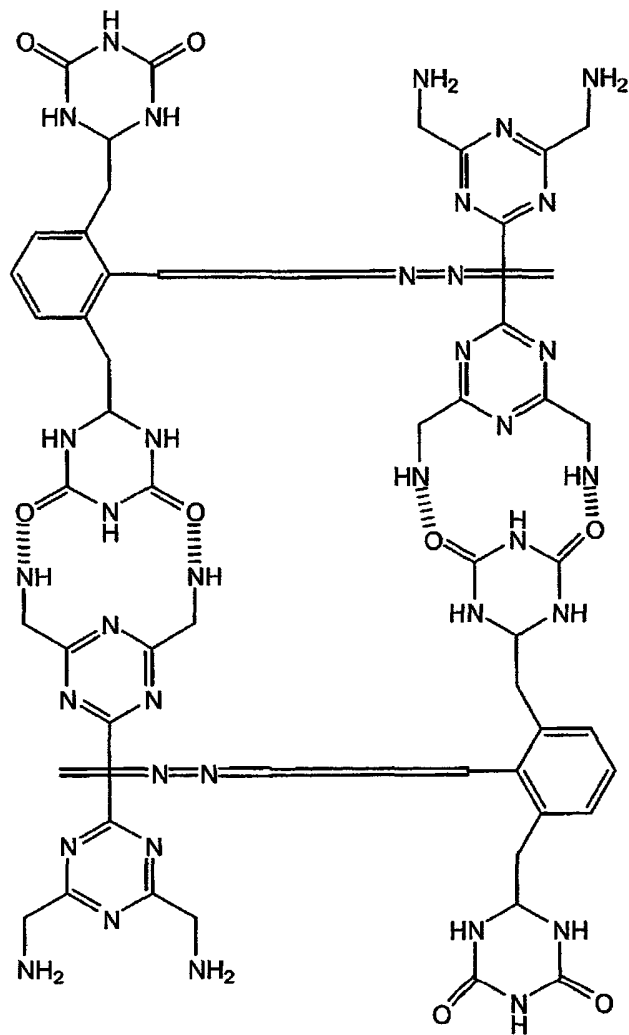


worin m und n 0 bis 4 zusätzliche Kohlenstoffatome bedeuten.

7. Verfahren zur Stabilisierung von Chromophorfarbstoffen mit mindestens einer der folgenden Strukturen, welche Arme enthalten, die in mindestens einer Cyanur- und Melamingruppe enden:



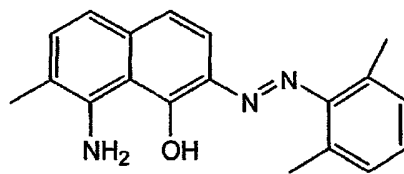
wobei das Verfahren die Bildung von intermolekularen Wasserstoffbindungen zwischen den Cyanur- und Melanin-
gruppen von zwei verschiedenen Farbstoffmolekülen umfasst:



worin



eine Azofarbstoffstruktur ist



oder eine Farbstoffstruktur auf Basis einer Gammasäure ist:

CH 696 543 A8

