



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 09 382 T2 2005.03.10**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 052 274 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 09 382.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 201 351.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **14.04.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.03.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C09D 11/00**
C09B 44/14

(30) Unionspriorität:

299412 26.04.1999 US

(73) Patentinhaber:

Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y., US

(74) Vertreter:

**WAGNER & GEYER Partnerschaft Patent- und
Rechtsanwälte, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Evans, Steven, Rochester, New York 14650-2201,
US; Kovacs, Csaba A., Rochester, New York
14650-2201, US; Weber, Helmut, Rochester, New
York 14650-2201, US**

(54) Bezeichnung: **Kationischer Azofarbstoff für Tintenstrahlntinte**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen bestimmten kationischen Azofarbstoff, der sich als Färbemittel in einer Tintenstrahl-Tintenkomposition eignet.

[0002] Der Tintenstrahl Druck ist eine berührungsfreie Methode zur Herstellung von Bildern durch pixelweises Aufbringen von Tintentröpfchen auf ein Bildaufzeichnungselement in Erwiderung digitaler Signale. Es gibt viele Methoden, die sich für die Steuerung der Ablagerung von Tintentröpfchen auf dem Bildaufzeichnungselement unter Erhalt des gewünschten Bildes verwenden lassen. In einem Verfahren, das unter der Bezeichnung kontinuierlicher Tintenstrahl bekannt ist, wird ein kontinuierlicher Strom von Tröpfchen geladen und entsprechend den Bildinformationen auf die Oberfläche des Bildaufzeichnungselements gelenkt, wohingegen nicht zum Bildaufbau beitragende Tröpfchen aufgefangen und zurück in den Tintensumpf geschickt werden. In einem anderen Verfahren, bekannt unter der Bezeichnung Drop-on-Demand Tintenstrahl, werden nach Bedarf einzelne Tintentröpfchen auf das Bildaufzeichnungselement geschleudert und bauen das gewünschte Bild auf. Häufig verwendete Methoden der Steuerung der Projektion von Tintentröpfchen im Drop-on-Demand Druck schließen piezoelektrische Wandler und thermische Blasenbildung ein. Tintenstrahl drucker haben breite Anwendung auf Märkten gefunden, die von gewerblicher Etikettierung über gelegentlichen befristeten Druck zum Druck von Dokumenten und Bildern am Arbeitsplatz reicht.

[0003] Die in den zahlreichen Tintenstrahl Druckern verwendeten Tinten werden im allgemeinen in Tinten auf Farbstoffbasis oder Tinten auf Pigmentbasis eingeteilt. Ein Farbstoff ist ein Färbemittel, das in dem Trägermedium gelöst ist. Ein Pigment ist ein Färbemittel, das in dem Trägermedium unlöslich ist, aber in Gestalt kleiner Teilchen dispergiert oder suspendiert ist, die oft durch den Einsatz von Dispergiermitteln gegen Ausflocken und Absitzen stabilisiert sind. Das Trägermedium kann in beiden Fällen bei Raumtemperatur eine Flüssigkeit oder eine Festsubstanz sein. Gewöhnlich eingesetzte Trägermedien schließen Wasser, Gemische von Wasser und organischen Hilfslösungsmitteln und hochsiedende organische Lösungsmittel wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone usw. ein.

[0004] Die Wahl des Färbemittels in Tintenstrahl systemen ist entscheidend für die Bildqualität. Für Farben wie beispielsweise Cyan, Magenta, Gelb, Grün, Orange usw. sind die Scheitelwellenlänge (λ -max) die Breite der Absorptionskurve und die Abwesenheit von sekundären Absorptionen wichtig. Nach dem Drucken auf das Tintenempfangselement sollte das Färbemittel auch in hohem Maße lichtecht sein. Für wässrige Tinten auf Farbstoffbasis muss der Farbstoff hinreichend gut wasserlöslich sein, damit eine Lösung hergestellt werden kann, die eine angemessene Dichte auf dem Empfangselement erzeugt und über längere Lagerzeiten, ohne dass Fällung auftritt, stabil ist. Tintenstrahl Druck hoher Qualität mit Tinten auf Farbstoffbasis erfordert Farbstoffe, die sowohl brillante Farbtöne liefern als auch gute Lichtechtheit aufweisen. Es ist schwierig, Farbstoffe, insbesondere gelbe Farbstoffe, zu finden, die all diesen Anforderungen entsprechen.

[0005] Wässrige Tinten auf Farbstoffbasis für fotorealistische Tintenstrahl druckerzeugnisse hoher Qualität benötigen wasserlösliche Farbstoffe mit ausgezeichneter Farbechtheit und hoher Lichtechtheit und Wasserbeständigkeit. Typischerweise werden die Farbstoffe aus den Klassen der Säurefarbstoffe, der Direktfarbstoffe und der Reaktivfarbstoffe ausgewählt, die für die Einfärbung von Naturfasern wie beispielsweise Papier, Wolle und Baumwolle entwickelt wurden. Ihre Wasserlöslichkeit verdanken diese Farbstoffe dem Einbau von negativ geladenen Substituentengruppen wie zum Beispiel Sulfo- oder Carboxy-Gruppen.

[0006] Eine andere Gruppe von Farbstoffen sind basische oder kationische Farbstoffe, die hauptsächlich für die Einfärbung von synthetischen Textilfasern wie beispielsweise Acrylfasern und säuremodifizierten Polyester entwickelt wurden. Diese Farbstoffe sind entweder wegen des Einbaus von hängenden, positiv geladenen Substituentengruppen wie zum Beispiel Tetraalkylammonium-Gruppen oder aufgrund eines basischen Chromophors, der ein delokalisiertes kationisches System umfasst, zum Beispiel eines Cyanins, eines Azacyanins oder eines Azodiazacyanins, positiv geladen.

[0007] US-A-5,560,996 teilt eine Vielfalt von kationischen Farbstoffen für den Einsatz in Tintenstrahl tinten mit, einschließlich kationischer Azofarbstoffe wie zum Beispiel Basic Yellow 25 und anderer kationischer Gelbfarbstoffe wie zum Beispiel Basic Yellow 2 und Basic Yellow 11. Jedoch gibt es, wie nachstehend gezeigt, bei diesen Farbstoffen dadurch ein Problem, dass sie eine schlechte Wasserlöslichkeit, Farbechtheit und/oder Lichtechtheit aufweisen.

[0008] EPA 624628 beschreibt die Synthese und den Einsatz von quaternisierten kationischen Pyrazolazoin-del-Gelbfarbstoffen in der herkömmlichen Einfärbung von Textilien. Es gibt jedoch in dieser Publikation keine

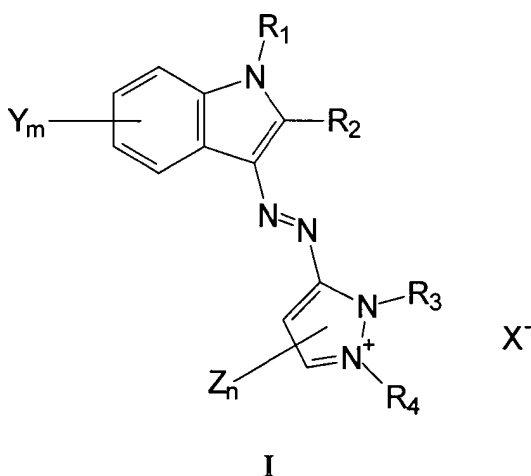
Mitteilung darüber, ob diese Farbstoffe in einer Tintenstrahl-Tintenkomposition eingesetzt werden können.

[0009] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, leuchtende, wasserlösliche und lichtechte kationische Gelbfarbstoffe zur Verfügung zu stellen, die sich für den Tintenstrahl-Druck mit Tinten auf der Basis von Wasser eignen.

[0010] Diese und andere Aufgaben werden in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung gelöst, die sich auf eine Tintenstrahl-Tintenkomposition bezieht, die Wasser, ein Feuchthaltemittel und einen sich von der Quaternisierung eines Pyrazolazoindol-Farbstoffs ableitenden kationischen Azofarbstoff umfasst.

[0011] Es wurde gefunden, dass quaternisierte kationische gelbe Pyrazolazoindol-Farbstoffe eine Kombination von Farbe, Wasserlöslichkeit und Lichtechtheit bieten, die den dem bisherigen Stande der Technik entsprechenden kationischen gelben Farbstoffen überlegen ist.

[0012] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der quaternisierte kationische gelbe Pyrazolazoindol-Farbstoff durch die folgende Struktur dargestellt:



in der:

R_3 und R_4 jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-Gruppe mit 1–6 Kohlenstoff-Atomen, eine substituierte oder unsubstituierte Allyl-Gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl-Gruppe mit 6–10 Kohlenstoff-Atomen, eine substituierte oder unsubstituierte Heteroaryl-Gruppe mit 5–10 Atomen oder eine Polyoxyalkylen-Gruppe mit 2–20 Alkylenoxid-Resten darstellen; R_1 Wasserstoff oder dieselben oben für R_3 und R_4 aufgelisteten Gruppen darstellt; R_2 , Y und Z jeweils unabhängig voneinander dieselben oben für R_1 aufgelisteten Gruppen, Halogenatome, Nitro-Gruppen, Cyano-Gruppen, substituierte oder unsubstituierte Alkoxy-Gruppen mit 1–6 Kohlenstoff-Atomen, substituierte oder unsubstituierte Alkoxy- oder Aryloxy-carbonyl-Gruppen mit 1–10 Kohlenstoff-Atomen, Carbamoyl-Gruppen, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-Gruppen, Aralkyl-Gruppen, Aryl-Gruppen, Diaryl-Gruppen oder Dialkylcarbamoyl-Gruppen mit 1–20 Kohlenstoff-Atomen, Sulfamoyl-Gruppen, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-Gruppen, Aralkyl-Gruppen, Aryl-Gruppen, Diaryl-Gruppen oder Dialkylsulfamoyl-Gruppen mit 1–20 Kohlenstoff-Atomen, Acylamino-Gruppen, Ureido-Gruppen, Sulfonylamino-Gruppen, Amino-Gruppen, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-Gruppen, Aralkyl-Gruppen, Aryl-Gruppen, Diaryl-Gruppen oder Dialkylamino-Gruppen mit 1–20 Kohlenstoff-Atomen, quaternäre Ammonium-Gruppen oder Phosphonium-Gruppen darstellen;

m eine ganze Zahl zwischen 0–4 ist;

n eine ganze Zahl zwischen 0–2 ist; und

X^- ein Anion darstellt;

jeweils zwei beliebige Y oder Z zusammen einen 5- bis 7-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten heterocyclischen oder carbocyclischen kondensierten Ring bilden können; und

jeweils ein beliebiges R_1 und ein beliebiges R_2 , ein beliebiges R_3 und ein beliebiges R_4 , ein beliebiges R_1 und ein beliebiges Y und ein beliebiges R_4 und ein beliebiges Z zu einem 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen oder carbocyclischen Ring kombiniert werden können.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung stellt R_1 in der obenstehenden Formel H oder eine Methyl-Gruppe dar. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform stellt R_2 H, eine Methyl-Gruppe, eine Ethoxycarbonyl-Gruppe oder eine Phenyl-Gruppe dar. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform stellt R_3 eine Methyl-Gruppe, eine Ethyl-Gruppe, eine Allyl-Gruppe oder eine Phenyl-Gruppe dar. In einer wiederum

anderen bevorzugten Ausführungsform stellt R_4 eine Methyl-Gruppe, eine Ethyl-Gruppe oder eine Allyl-Gruppe dar.

[0014] In noch einer anderen bevorzugten Ausführungsform stellt Y ein H-Atom dar. In schließlich noch einer anderen bevorzugten Ausführungsform stellt Z ein H-Atom, eine Cyano-Gruppe, eine Methyl-Gruppe oder eine Phenyl-Gruppe dar.

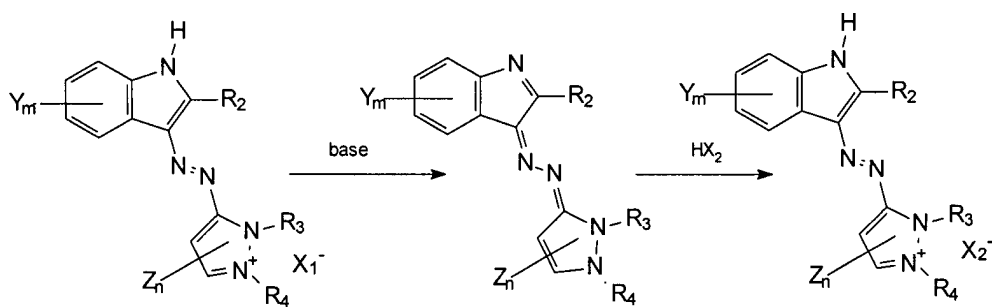
[0015] In der obenstehenden Definition umfassen Beispiele für substituierte oder unsubstituierte Alkyl-Gruppen Methyl-Gruppen, Ethyl-Gruppen, Isopropyl-Gruppen, Hydroxyethyl-Gruppen, 3-(N,N-Dimethyl-amino)propyl-Gruppen und Benzyl-Gruppen. Beispiele für substituierte oder unsubstituierte Aryl-Gruppen schließen Phenyl-Gruppen, Naphthyl-Gruppen und 4-Chlorphenyl-Gruppen ein. Beispiele für substituierte oder unsubstituierte Heteroaryl-Gruppen schließen Pyridyl-Gruppen, Imidazolyl-Gruppen und Chinolyl-Gruppen ein. Beispiele für Polyoxyalkylen-Gruppen mit 2–20 Alkylenoxid-Resten schliessen 3,6,9-Trioxadecyl-Gruppen, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-5,8-dimethyldodecyl-Gruppen und 11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecyl-Gruppen ein. Beispiele für Halogenreste schliessen Chlor-, Fluor-, Brom- und Iod-Substituenten ein. Beispiele für substituierte oder unsubstituierte Alkoxy-Gruppen schliessen Methoxy-Gruppen, Isopropoxy-Gruppen und 2-Hydroxyethoxy-Gruppen ein. Beispiele für substituierte oder unsubstituierte Alkoxycarbonyl-Gruppen oder Aryloxycarbonyl-Gruppen mit 1–10 Kohlenstoff-Atomen schliessen Methoxycarbonyl-Gruppen, Ethoxycarbonyl-Gruppen, 2-Methoxyethoxycarbonyl-Gruppen und Phenoxycarbonyl-Gruppen ein. Beispiele für substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Diaryl- oder Dialkylcarbamoyl-Gruppen schliessen N-Methylcarbamoyl-Gruppen, N-Methyl-N-phenylcarbamoyl-Gruppen, N-p-(Trimethylammonium)-phenylcarbamoyl-Gruppen und N,N-Bis(4-dimethylaminophenyl)carbamoyl-Gruppen ein. Beispiele für substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Diaryl- oder Dialkylsulfamoyl-Gruppen schliessen N-Methylsulfamoyl-Gruppen, N-Methyl-N-phenylsulfamoyl-Gruppen, N-p-(Trimethylammonium)-phenylsulfamoyl-Gruppen und N,N-Bis(4-dimethylaminophenyl)sulfamoyl-Gruppen ein. Beispiele für Acylamino-Gruppen schliessen Acetamido-Gruppen, Methoxyethylacetamido-Gruppen und Benzamido-Gruppen ein. Beispiele für Ureido-Gruppen schliessen N-Methylureido-Gruppen, Ureido-Gruppen und N,N'-Dimethylureido-Gruppen ein. Beispiele für Sulfonylamino-Gruppen schliessen Methansulfonamido-Gruppen, p-Toluolsulfonamido-Gruppen und 2-(Trimethylammonium)-ethansulfonamido-Gruppen ein. Beispiele für substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Diaryl- oder Dialkylamino-Gruppen schliessen Methylamino-Gruppen, N,N-Dimethylamino-Gruppen, Methoxyethylamino-Gruppen und Anilino-Gruppen ein. Beispiele für quaternäre Ammonium-Gruppen schliessen Trimethylammonium-Gruppen und Benzyltrimethylammonium-Gruppen ein. Beispiele für Phosphonium-Gruppen schliessen Triphenylphosphonium-Gruppen und Trimethylphosphonium-Gruppen ein.

[0016] Beispiele für X^- schliessen Chlorid, Methylsulfat, Acetat, Chloracetat, Trifluoracetat, Methansulfonat, p-Toluolsulfonat, Lactat, Citrat, Gluconat und 3-Ureidopropionat ein. In einer bevorzugten Ausführungsform stellt X^- Methylsulfat oder Lactat dar.

[0017] Wie oben erwähnt, werden die in der vorliegenden Erfindung eingesetzten Farbstoffe und ihre Synthese in EPA 624628 beschrieben.

[0018] Die Wasserlöslichkeit kationischer Farbstoffe wird signifikant durch die Art des Gegenions X^- beeinflusst. Das aus Gründen der Löslichkeit bevorzugte Gegenion wird im Verlaufe der Synthese häufig nicht ohne Schwierigkeiten eingebaut. Ionenaustausch mit der Hilfe von Austauschharzen oder Dialyse/Ultrafiltration gestalten sich oft schwierig, zeitraubend und/oder kostspielig. Außerdem ist es wegen ihrer hohen Wasserlöslichkeit oft schwierig, die bevorzugten Salzformen der Farbstoffe zu isolieren, zu reinigen und zu charakterisieren.

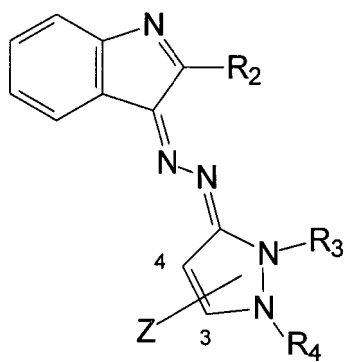
[0019] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erhält man, wenn es sich bei R_1 in der obenstehenden Struktur I um H handelt. In diesem Fall kann die elektrisch neutrale deprotonierte Form des kationischen Farbstoffs (z.B. II unten) durch Behandlung des kationischen Farbstoffs mit einer Base bequem isoliert, gereinigt und charakterisiert werden. Der kationische Farbstoff mit dem gewünschten Gegenion kann im Verlauf der Herstellung der Tinte einfach durch Lösen der elektrisch neutralen Form des Farbstoffs in einer wässrigen Lösung der konjugierten Säure des Gegenions regeneriert werden. Dieser Vorgang wird im Folgenden gezeigt:



II

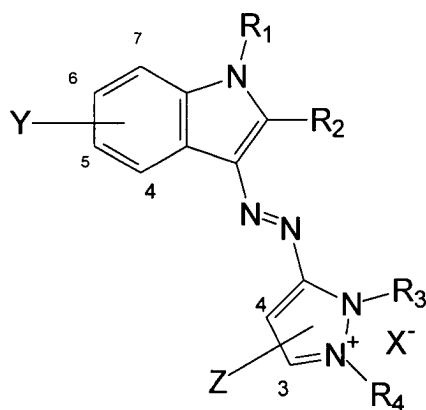
[0020] Eine Methode zur Herstellung der angestrebten Salzformen der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Farbstoffe über die elektrisch neutralen deprotonierten Formen der Struktur II entsprechenden kationischen quaternisierten Pyrazolazoindol-Farbstoffe wird in den nachfolgenden Beispielen beschrieben.

[0021] Repräsentative Beispiele der elektrisch neutralen deprotonierten Formen der in der vorliegenden Erfindung verwendeten kationischen quaternisierten Pyrazolazoindol-Farbstoffe sind weiter unten aufgelistet.



Farbstoff	R ₂	R ₃	R ₄	Z	λ-max der kationischen Form ¹
1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	4-CN	453 451 ²
2	CH ₃	C ₂ H ₅ /CH ₃ Gemisch	CH ₃ /C ₂ H ₅ Gemisch	4-CN	456
3	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-CN	457
4	CH ₃	Allyl/CH ₃ Gemisch	CH ₃ /Allyl Gemisch	4-CN	458
5	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	4-CN	466 466 ²
6	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	3-CH ₃ 4-CN	466
7	CH ₃	2-CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	4-CN	468 466 ²
8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	3-C ₆ H ₅	432
9	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	3-C ₆ H ₅	434 433 ²
10	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	3-CH ₃	437 440 ²
11	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	H	440 441 ²
12	CH ₃	4- CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	3-CH ₃	436
13	CH ₃	CH ₂ CF ₃	CH ₃	3-CH ₃ 4-CN	446
14	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	4-CN	481
15	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	4-CN	444
16	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₂ H ₅ /CH ₃ Gemisch	CH ₃ /C ₂ H ₅ Gemisch	4-CN	446
17	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	3-C ₆ H ₅	449 ²
18	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	3-CH ₃	463 459 ²

¹Gemessen in verdünnte HCl enthaltendem Ethanol²Gemessen in 5%iger wässriger Essigsäure**[0022]** Andere in der vorliegenden Erfindung eingesetzte Farbstoffe schliessen die folgenden ein:



Farbstoff	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Y	Z	X ⁻
19	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₅ OH	CH ₃	5-OCH ₃	3-CH ₃	CH ₃ OSO ₃ ⁻
20	Allyl	CH ₃	2-Pyridyl	CH ₃	5,7-(CH ₃) ₂	4-CONH ₂	4-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻
21	(CH ₃) ₃ N ⁺ C ₃ H ₆ Cl ⁻	C ₂ H ₅	CH ₃	Allyl	5-Cl	3-C ₆ H ₅	Cl ⁻
22	NCC ₂ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅ OH	5-NO ₂	4-CONHCH ₃	CF ₃ CO ₂ ⁻
23	C ₆ H ₅ CH ₂	H	-C ₃ H ₆ -		5,6-(CH ₃ O) ₂	4-NO ₂	CH ₃ SO ₃ ⁻
24	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	6,7-Benzo	3-C ₆ H ₅	CH ₃ OSO ₃ ⁻
25	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	H	4-CN	CH ₃ OSO ₃ ⁻
26 ¹	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	4-CN	CH ₃ OSO ₃ ⁻

¹λ-max = 451 (gemessen in 5%iger wässriger Essigsäure)

[0023] Im allgemeinen umfassen die oben stehenden Farbstoffe 0,2 Gew.-% bis 5 Gew. %, vorzugsweise 0,5 Gew.-% bis 3 Gew.-% der Tintenstrahl-Tintenkomposition.

[0024] Ein Feuchthaltemittel wird in der erfindungsgemäßen Tintenstrahl-Tintenkomposition eingesetzt, um die Tinte vor dem Austrocknen zu bewahren oder daran zu hindern, die Öffnungen des Druckerkopfes zu verkrusten. Beispiele für Feuchthaltemittel, die sich einsetzen lassen, schliessen mehrwertige Alkohole wie beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, 2-Methyl-2,4-pentandiol, 1,2,6-Hexantriol und Thioglykol; sich von Alkylenglykolen ableitende niedere Alkylmonoether oder -diether wie beispielsweise Ethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether, Propylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether, Triethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether, Diethylenglykoldimethyl- oder -diethylether, und Diethylenglykolmonobutylether; stickstoffhaltige cyclische Verbindungen wie zum Beispiel Pyrrolidon, N-Methyl-2-pyrrolidon und 1,3-Dimethyl-Z-imidazolidinon; und schwefelhaltige Verbindungen wie beispielsweise Dimethylsulfoxid und Tetramethylensulfon ein. Bevorzugte Feuchthaltemittel für die erfindungsgemäße Komposition sind Diethylenglykol, Glycerin oder Diethylenglykolmonobutylether.

[0025] Mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel können ebenfalls der erfindungsgemäßen wässrigen Tinte zugesetzt werden, um das Eindringen der Tinte in das Empfängersubstrat zu unterstützen, besonders dann, wenn es sich bei dem Substrat um ein hochgeleimtes Papier handelt. Beispiele für derartige Lösungsmittel schliessen Alkohole, wie zum Beispiel Methylalkohol, Ethylalkohol, n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, n-Butylalkohol, sec-Butylalkohol, t-Butylalkohol, Isobutylalkohol, Furfurylalkohol und Tetrahydrofurfurylalkohol; Ketone oder Ketoalkohole wie zum Beispiel Aceton, Methylethylketon und Diacetonalkohol; Ether wie beispielsweise Tetrahydrofuran und Dioxan; und Ester wie zum Beispiel Ethyllactat, Ethylencarbonat und Propylencarbonat ein.

[0026] Grenzflächenaktive Substanzen können zugesetzt werden, um die Oberflächenspannung der Tinte auf ein angemessenes Niveau zu bringen. Die grenzflächenaktiven Substanzen können anionischer, kationischer, amphoterer oder nichtionischer Natur sein.

[0027] Ein Biocid kann der erfindungsgemäßen Komposition zugesetzt werden, um das Wachstum von Mikroorganismen wie beispielsweise Schimmelpilzen, Pilzen usw. in wässrigen Tinten zu unterbinden. Ein bevorzugtes Biocid für die Tintenkomposition der vorliegenden Erfindung ist Proxel® GXL (Zeneca Specialties Co.) in einer finalen Konzentration von 0,0001– 0,5 Gew.-%.

[0028] Die pH-Werte der wässrigen Tintenkompositionen der vorliegenden Erfindung können durch die Zugabe von organischen oder anorganischen Säuren oder Basen eingestellt werden. Geeignete Tinten haben bevorzugte pH-Werte zwischen 2 und 10, in Abhängigkeit von dem Typ des verwendeten Farbstoffs. Typische anorganische Säuren schliessen Salzsäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure ein. Typische organische Säuren schliessen Methansulfonsäure, Essigsäure und Milchsäure ein. Typische anorganische Basen schliessen Alkalimetallhydroxide und -carbonate ein. Typische organische Basen schliessen Ammoniak, Triethanolamin und Tetramethylethyldiamin ein.

[0029] Eine typische Tintenkomposition der vorliegenden Erfindung kann zum Beispiel die folgenden Gewichtsmengen an Bestandteilen enthalten: Färbemittel (0,05–20 %), Wasser (20–95 %), Feuchthaltemittel (5–70 %), mit Wasser mischbare Hilfslösungsmittel (2–20 %), grenzflächenaktive Substanzen (0,1–10 %), Biocide (0,05–5 %) und pH -Regler (0,1–10 %).

[0030] Weitere Zusatzstoffe, die wahlweise in der Tintenstrahl-Tintenkomposition der vorliegenden Erfindung vorliegen können, schliessen Verdickungsmittel, die Leitfähigkeit verbessernde Mittel, Antikoagulierungsmittel, Trocknungsmittel und Entschäumungsmittel ein.

[0031] Die durch die vorliegende Erfindung bereitgestellten Tintenstrahl-Tinten können in Tintenstrahl-Druckverfahren verwendet werden, in denen Tropfen der flüssigen Tinte durch Herausschleudern von Tintentröpfchen aus einer Vielzahl von Düsen oder Öffnungen des Druckerkopfes eines Tintenstrahl Druckers in geregelter Weise auf eine Tintenaufnahmeschicht gelenkt werden.

[0032] Substrate für die Aufnahme von Tinte, die sich für den Tintenstrahl Druck eignen, sind dem Fachmann wohl bekannt. Repräsentative Beispiele für derartige Substrate werden in US-A- 5,605,750; US-A-5,723,211 und US-A-5,789,070 und EP 813 978 A1 mitgeteilt.

[0033] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Brauchbarkeit der vorliegenden Erfindung.

Synthese von Farbstoff 10

[0034] Die folgende Vorschrift ist repräsentativ für Methoden zur Herstellung von in der vorliegenden Erfindung verwendeten kationischen Pyrazolazoindol-Farbstoffen und ihren deprotonierten, elektrisch neutralen Vorläufern.

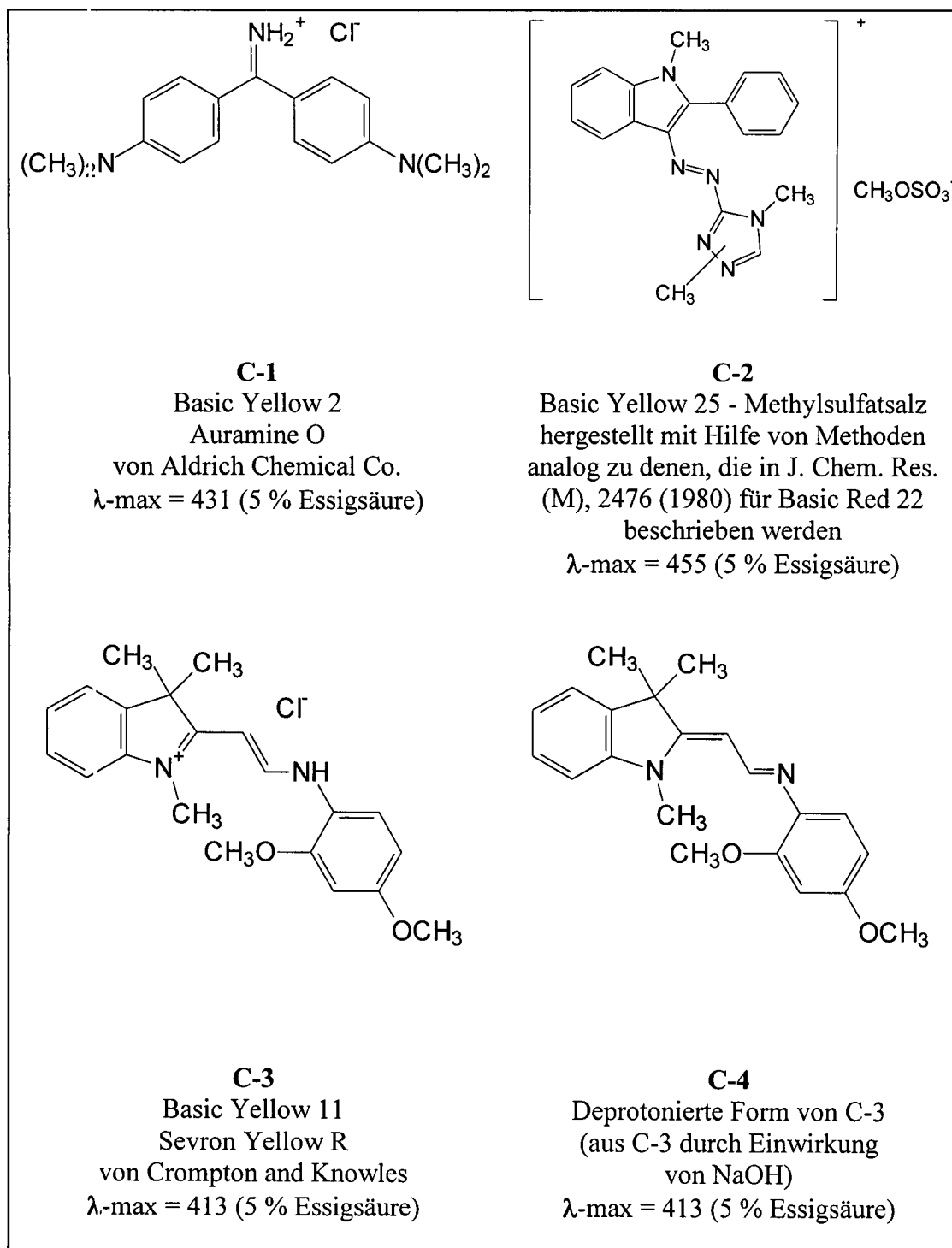
[0035] Zu einer kalten (0–5 °C) Mischung von frisch aus 14,5 g, 0,1785 mol, Natriumnitrit und 200 g konzentrierter Schwefelsäure hergestellter Nitrosylschwefelsäure und 150 ml eines Gemischs von Propionsäure und Essigsäure im Verhältnis 1:5 wurden 34,6 g, 0,2 mol, 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol gegeben. Nachdem die Mischung über einen Zeitraum von 2 Stunden gerührt worden war, wurde die überschüssige salpetrige Säure durch Zugabe von 0,5 g Harnstoff zerstört, und die Mischung wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 26,2 g, 0,17 mol, 2-Methylindol in 500 ml Essigsäure hinzugefügt. Es wurde 1 Stunde lang gerührt, dann wurden 250 g Natriumacetat und anschließend 300 ml Wasser zugesetzt. Nachdem eine weitere Stunde lang gerührt worden war, wurden 2000 ml Wasser zugesetzt, und der Feststoff wurde abfiltriert und sorgfältig mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde danach mit 500 ml siedendem Acetonitril digeriert, abkühlen gelassen und abfiltriert. Die Ausbeute betrug 52,5 g 2-Methyl-3-(1-phenyl-3-methylpyrazol-5-ylazo)-indol in Gestalt einer gelben Festsubstanz.

[0036] Zu einer Suspension von 49 g, 0,124 mol, des obigen Pyrazolazoindol-Farbstoffs in 425 ml Butyronitril wurden 115,5 g, 0,62 mol, Methyl-p-toluolsulfonat hinzugefügt, und die erhaltene Mischung wurde während 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 0–5 °C wurde die feste Substanz abgetrennt, mit kaltem Butyronitril und danach mit Ethylether gewaschen. Durch Trocknen wurden 66,16 g (85 % der Theorie) 2-Methyl-3-(1-phenyl-2,3-dimethylpyrazol-5-ylazo)-indolium-p-toluolsulfonat in Gestalt einer orangegelben

Festschubstanz erhalten.

[0037] Eine Lösung von 36,5 g, 0,0729 mol, des obigen kationischen Farbstoff-p-toluolsulfonats in einem Gemisch von 750 ml Methanol und 100 ml Wasser wurde mit 58 ml einer 10%igen wässrigen Lösung von Natriumhydroxid versetzt. Nachdem das Gemisch 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde es mit 1500 ml Wasser verdünnt, und die resultierende feste Substanz wurde abfiltriert und getrocknet. Es wurden 23,84 g (99,3 % der Theorie) Farbstoff 10, λ -max = 440 nm in 5%iger wässriger Essigsäure, erhalten.

[0038] Die folgenden Vergleichsfarbstoffe wurden als Vergleichsbeispiele evaluiert:



Herstellung von Tinten

[0039] Erfindungsmemäßige Farbstoffe enthaltende Tinten und Vergleichsfarbstoffe wurden in der Weise hergestellt, dass eine geeignete Menge des Farbstoffs in entionisiertem Wasser aufgelöst wurde, das jeweils 6

Gew.-% der Feuchthaltemittel Diethylenglykol und Glycerin, 0,003 Gew.-% des Biocids Proxel GXL[®] und 0,5 Gew.-% der grenzflächenaktiven Substanz Surfynol 465[®] (Air Products Co.) enthält. Milchsäure wurde wahlweise zugesetzt, um die Solubilisierung der Farbstoffe zu unterstützen und/oder die elektrisch neutralen deprotonierten Formen der Farbstoffe in die entsprechenden Lactatsalze zu überführen.

[0040] Die Farbstoffkonzentrationen wurden auf die Absorptionsspektren in Lösung bezogen und so gewählt, dass die fertige Tinte bei Verdünnung auf 1:1000 eine optische Dichte von annähernd 1,0 in Transmission aufwies. Im Fall des Vergleichsfarbstoffs C-3 war der Farbstoff unlöslich, um selbst bei Zugabe von Milchsäure eine Tinte der richtigen Konzentration herstellen zu können. Die Verwendung der deprotonierten Form (C-4) im Verein mit Milchsäure führte zu einem besser wasserlöslichen Salz und ermöglichte die Formulierung einer Tinte. Tabelle 1 informiert über die Details der verschiedenen Tinten.

Tabelle 1

Tinte	Farbstoff	Gew.-% Farbstoff	Gew.-% Milchsäure
1	1	0,99	2,5
2	9	1,17	2,5
3	10	1,18	0,5
4	11	1,16	2,5
5	17	1,60	2,5
6	18	1,58	2,5
7	26	1,35	-
C-1	C-1	0,88	1,7
C-2	C-2	1,97	0,7
C-3	C-3	Nicht ausreichend löslich	-
C-4	C-4	0,8	5

Drucken von Testbildern

[0041] Die obengenannten Tinten wurden dann durch ein 0,45 µm Polytetrafluorethylen-Filter filtriert, in eine saubere Hewlett-Packard Tintenpatrone Nr. HP 51629A eingefüllt und in der für schwarze Tinte vorgesehenen Halterung eines Hewlett-Packard DeskJet 600[®] Druckers untergebracht. Ein Testbild aus einer Reihe von 21 Feldern, etwa 15 mal 13 mm groß, die von 5 % Rasterpunktdeckung bis 100 % Rasterpunktdeckung reichten, wurde auf im Handel erhältliches Kodak Inkjet Photographic Quality Paper, Katalog-Nr. 899-9161, gedruckt und während 24 Stunden bei Raumtemperatur und -feuchtigkeit trocknen gelassen.

Evaluierung von Testbildern

[0042] Die Status A-Dichten in Reflexion für Rot, Grün und Blau der maximalen Felder der oben beschriebenen abgestuften Bilder wurden mit einem X-Rite[®] 820 Densitometer gemessen. Die D-max-Blaudichten sind in Tabelle 2 aufgelistet. Maximaldichten von mehr als 1,5 sind akzeptabel. Das Verhältnis der Blaudichten zu den Gründichten (B/G), ein Maß für die Farbreinheit, wurde ebenfalls für jedes gedruckte Bild berechnet. Hohe B/G-Verhältnisse zeigen eine geringere Zahl an unerwünschten Absorptionen und bessere Farbreinheit an, was bevorzugt wird.

[0043] Die abgestuften Bilder wurden dann über einen Zeitraum von 1 Woche durch Bestrahlung mit Tageslicht hoher Intensität von 50 Klux bei 50 % relativer Luftfeuchtigkeit auf Lichtechtheit geprüft. Die Status A-Blaudichten der abgestuften Bilder wurden erneut gemessen, und die prozentuale Abnahme der Status A-Blaudichten der D-max-Felder wurde berechnet. Abnahmen von weniger als 10 % werden bevorzugt.

Tabelle 2

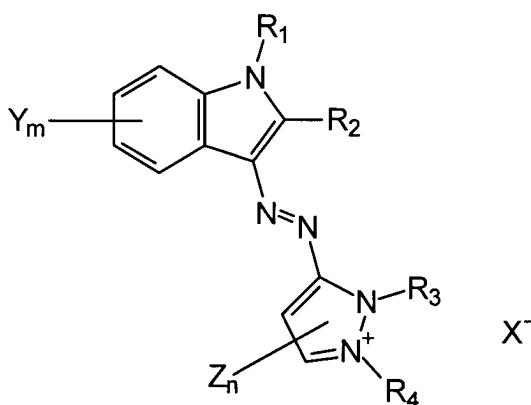
Tinte	D-max Blau	Lichteinheit % Abnahme	B/G-Verhältnis
1	2,2	4	13
2	1,9	2	17
3	2,0	3	20
4	2,0	1	13
5	2,2	1	4
6	2,1	3	3
7	1,8	6	7
C-1	1,7	87	-
C-2	2,0	3	7
C-4	1,8	16	-

[0044] Die obigen Ergebnisse zeigen, dass die in der Erfindung verwendeten Farbstoffe wesentlich lichtechter sind als C-1 und C-4 des bisherigen Standes der Technik. Die in der Erfindung verwendeten Farbstoffe weisen im allgemeinen, bei äquivalenter oder besserer Lichteinheit und Dichte, auch bessere Farbtöne als C-2 auf.

Patentansprüche

1. Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung mit Wasser, einem Feuchthaltemittel, und einem kationischen Azofarbstoff, der durch Quaternisierung eines Pyrazolazoindol-Farbstoffs erhalten wurde.

2. Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der durch Quaternisierung eines Pyrazolazoindol-Farbstoffs erhaltene kationische Azofarbstoff die folgende Struktur aufweist:



in der:

R₃ und R₄ jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkyl-Gruppe mit 1–6 Kohlenstoff-Atomen, eine substituierte oder unsubstituierte Allyl-Gruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aryl-Gruppe mit 6–10 Kohlenstoff-Atomen, eine substituierte oder unsubstituierte Heteroaryl-Gruppe mit 5–10 Atomen oder eine Polyoxyalkylen-Gruppe mit 2–20 Alkylenoxidresten darstellen;

R₁ stellt ein Wasserstoff-Atom dar oder eine der oben für R₃ und R₄ angegebenen Gruppen;

R₂, Y und Z stellen jeweils unabhängig voneinander dieselben oben für R₁ aufgeführten Gruppen dar sowie Halogen, Nitro-Gruppen, Cyano-Gruppen, substituierte oder unsubstituierte Alkoxy-Gruppen mit 1–6 Kohlenstoff-Atomen, substituierte oder unsubstituierte Alkoxy- oder Aryloxycarbonyl-Gruppen mit 1–10 Kohlenstoff-Atomen, Carbamoyl-Gruppen, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Diaryl- oder Dialkyl-

carbamoyl-Gruppen mit 1–20 Kohlenstoff-Atomen, Sulfamoyl-Gruppen, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Diaryl- oder Dialcylsulfamoyl-Gruppen mit 1–20 Kohlenstoff-Atomen, Acylamino-Gruppen, Ureido-Gruppen, Sulfonylamino-Gruppen, Amino-Gruppen, substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Diaryl- oder Dialkylamino-Gruppen mit 1–20 Kohlenstoff-Atomen, quaternäre Ammonium-Gruppen oder Phosphonium-Gruppen;

m ist eine ganze Zahl von 0–4;

n ist eine ganze Zahl von 0–2 und

X⁻ ist ein Anion;

jeweils zwei beliebige Y oder Z können zusammen einen 5- bis 7-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten hetero- oder carbocyclischen kondensierten Ring darstellen; und

jeweils beliebige R₁ und R₂, R₃ und R₄, R₁ und Y und R₄ und Z können unter Bildung eines 5- bis 7-gliedrigen hetero- oder carbocyclischen Rings kombiniert werden.

3. Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe ist.

4. Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R₂ ein Wasserstoff-Atom, eine Methyl-Gruppe, eine Ethoxycarbonyl-Gruppe oder eine Phenyl-Gruppe ist.

5. Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R₃ eine Methyl-Gruppe, Ethyl-Gruppe, Allyl-Gruppe oder Phenyl-Gruppe ist.

6. Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass R₄ eine Methyl-Gruppe, Ethyl-Gruppe oder Allyl-Gruppe ist.

7. Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass X⁻ eine Methosulfat- oder Lactat-Gruppe ist.

8. Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Y ein Wasserstoff-Atom ist.

9. Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Z ein Wasserstoff-Atom, eine Cyano-Gruppe, Methyl-Gruppe oder Phenyl-Gruppe ist.

10. Tintenstrahl-Tintenzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Feuchthaltemittel Diethylenglykol, Glycerin oder Diethylenglykolmonobutylether ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen