



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 11 020 T2 2008.01.31**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 333 070 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 11 020.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 250 259.3**

(96) Europäischer Anmeldetag: **15.01.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.08.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **10.01.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.01.2008**

(30) Unionspriorität:

62596 30.01.2002 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, NL

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

**Wang, Patricia A., Salem, OR 97306, US; Kabalnov,
Alexey S., Corvallis, OR 97330, US**

(74) Vertreter:

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

(54) Bezeichnung: **Farbstabile Tintenzusammensetzungen auf Basis von Rhodamin- und metallhaltigen Farbstoffen**

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

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich allgemein auf Tintenstrahl-tintenzusammensetzungen und Verfahren zum Herstellen derartiger Zusammensetzungen. Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf bezüglich eines Lichtverblässens stabile Magenta-Tintenstrahl-tintenzusammensetzungen, die sowohl eine hohe Lichtechtheit als auch eine hohe Farbtintensität aufweisen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Ein Tintenstrahlbild wird erzeugt, wenn ein genaues Muster von Tintenpunkten aus einer als „Druckkopf“ bekannten Tropfenerzeugungsvorrichtung auf ein Druckmedium ausgestoßen wird. Ein typischer Tintenstrahl-druckkopf weist ein Array von präzise gebildeten Düsen auf, die auf einer Düsenplatte angeordnet sind und an einer Tintenstrahl-druckkopfbasis angebracht sind. Die Basis beinhaltet ein Array von Abfeuerungskammern, die flüssige Tinte (Farbmittel, die in einem Lösungsmittel aufgelöst oder dispergiert sind) durch eine Fluidkommunikation mit einem oder mehreren Tintenreservoirien aufnehmen. Jede Kammer weist einen Dünnschichtwiderstand auf, der als „Abfeuerungswiderstand“ bekannt ist und der der Düse gegenüber angeordnet ist, so dass sich Tinte zwischen dem Abfeuerungswiderstand und der Düse sammeln kann. Insbesondere misst jedes Widerstandselement, das üblicherweise eine Auflagefläche eines widerstandsbehafteten Materials ist, etwa 35 um × 35 um. Der Druckkopf wird durch ein äußeres Gehäuse, das als Druckkassette, d.h. Tintenstrahlstift, bezeichnet wird, gehalten und geschützt.

[0003] Nachdem ein bestimmtes Widerstandselement mit Energie versorgt wird, wird ein Tintentröpfchen durch die Düse auf das Druckmedium ausgeworfen. Das Abfeuern von Tintentröpfchen erfolgt unter der Steuerung eines Mikroprozessors, der Signale durch elektrische Bahnen an die Widerstandselemente leitet. Somit ist die Bildung von alphanumerischen und anderen Schriftzeichen auf dem Druckmedium möglich.

[0004] Sowohl die anfängliche Qualität als auch die Dauerhaftigkeit des durch eine Tintenzusammensetzung erzeugten Bildes, wenn diese auf ein gegebenes Druckmedium oder Substrat aufgebracht ist, sind wichtig. Verschiedene Bildcharakteristika bestimmen die Gesamtbildqualität und Dauerhaftigkeit und können manipuliert werden, um die gewünschten Ergebnisse, die für eine spezifische Anwendung geeignet sind, zu erreichen. Somit umfassen die Bildqualitätsattribute Merkmale wie z.B. die Lebendigkeit und Sättigung der Farben, die Körnigkeit, die Qualität der Halbtongebung und die Richtigkeit der Farbwiedergabe. Die Lebendigkeit der Farbe kann durch die Farbtintensitätszahl (C^*) des CIELAB-Farbsystems gekennzeichnet sein und kann ohne weiteres anhand eines Spektrophotometers gemessen werden. Die Lebendigkeit der Farbe hängt im Wesentlichen von dem Papier ab, auf das das Bild gedruckt wird. Normalerweise verstärken spezielle Tintenstrahlphotopapiere die Farblebendigkeit von Tintenstrahl-tinten. Dagegen stellen Büropapiere eine größere Herausforderung beim Bereitstellen der benötigten Farblebendigkeit dar. Deshalb ist es üblich, die Farblebendigkeit eines gegebenen Tintensatzes durch die Farbtintensität auf einem einfachen Büropapier, beispielsweise auf HP Printing^{Wz}-Papier, zu charakterisieren.

[0005] Andererseits umfassen die Bilddauerhaftigkeitsattribute die Stabilität von Bildern gegenüber Licht (Lichtechtheit), die Stabilität gegenüber Feuchtigkeit (Feuchtigkeitsechtheit) sowie die Stabilität gegenüber atmosphärischen Gasen und Verunreinigungen (Luftechtheit). Von diesen drei Attributen schenkt man in der letzten Zeit der Lichtechtheit die meiste Beachtung. Die Lichtverblässung ist ein gut dokumentiertes Phänomen bei Farbphotographien; siehe beispielsweise die Monographie: Wilhelm, H.G., The permanence and care of color photographs: traditional and digital color prints, color negatives, slides, and motion pictures, Grinnell, Iowa, U.S.A.: Preservation Pub. Co., 1993, die durch Bezugnahme in das vorliegende Dokument aufgenommen ist. Es ist üblich, die Lichtechtheit von Photographien in Jahren bis zu einem Versagen zu messen. Laut Wilhelm tritt das Versagen nach einem spezifischen Prozentsatz eines Verlustes an optischer Dichte auf. Beispielsweise stellt bei Magenta ein 25%iger Verlust der optischen Grünfilter-Dichte das Versagen dar. Bei der Monographie Wilhelms wird vorgeschlagen, dass die durchschnittliche Belichtung von Photographien in Innenräumen 450 Lux pro 12-Stunden-Tag beträgt, was gleich 1971 kLux/Stunde pro Jahr ist. Wenn man diese Zahl berücksichtigt, kann man die ungefähre Zeit bis zum Versagen schätzen, auf der Basis der Gesamtbelichtung der Probe in Lux-Einheiten, die erforderlich sind, um den Versagensendpunkt zu erreichen.

[0006] In der Technik der Formulierung von Tintenstrahl-tinten ist es erwiesen, dass die Farbstoffe, die leuchtendere Farben erzeugen, dazu neigen, eine schlechtere Lichtechtheit zu erzeugen, und umgekehrt, das heißt, dass Farbstoffe, die eine bessere Lichtechtheit aufweisen, tendenziell matt sind. Somit liefern übliche Tinten-

strahlfarbstoffe wie z.B. Acid Red 52 (Magenta), Acid Blue 9 (Cyan) und Acid Yellow 23 (Gelb) eine hervorragende Farblebendigkeit, aber eine extrem schlechte Lichtecktheit. Dagegen zeigen Farbstoffe, die in ihrer Struktur ein Metall enthalten (nachstehend als metallisierte Farbstoffe bezeichnet), z.B. Reactive Red 23 oder Direct Blue 199, eine geringe oder mittlere Farblebendigkeit, die mit einer sehr hohen Lichtecktheit kombiniert ist. Schließlich gibt es eine Gruppe von Farbstoffen, die eine mittlere Lichtecktheit und Farblebendigkeit kombiniert; unter diesen Farbstoffen kann man beispielsweise Azofarbstoffe wie z.B. Reactive Red 180 erwähnen.

[0007] Ein bekannter Lösungsansatz beim Formulieren von Tintenstrahl-tinten beinhaltet ein Miteinandervermischen mehrerer Farbstoffe, so dass ein Farbstoff in der Mischung die Farblebendigkeit liefert, während der andere die Lichtecktheit verbessert. Dieser Lösungsansatz wurde beispielsweise in den US-Patentschriften 5,536,306 von Johnson et al. und 5,772,742 von Wang beschrieben. Man weiß sehr wenig über die Wechselwirkung der Farbstoffe in den Gemischen bezüglich der Lichtecktheit der Mischung im Vergleich zu der der einzelnen Farbstoffe. Beispielsweise ist bekannt, dass manche Farbstoffe in der Gegenwart der anderen Farbstoffe ein autokatalytisches Verblässen zeigen; beispielsweise verblasst der von Ilford, Schweiz, erzeugte Farbstoff M377 in der Gegenwart von Kupferphthalocyaninen rascher, wie der Hersteller berichtet. In vielen anderen Fällen wird ein moderater Stabilisierungseffekt beobachtet; somit ist die Farbstoffverblässung bei HP 970C Magenta als Primärfarbe auf Photopapier HP Premium Plus schneller als bei den Sekundärfarben und in dem zusammengesetzten Schwarz. Diese Effekte werden als geringfügig erachtet, und als erste Annäherung nimmt man an, dass die Lichtecktheit der Gemische additiv ist. Wenn also ein stabilerer Farbstoff für die Mischung gewählt wird, erwartet man, dass die Lichtecktheit der Mischung zunimmt.

[0008] Trotz der beträchtlichen Anstrengungen, die Leistungsfähigkeit von Tintenstrahl-tinten bezüglich der Lichtecktheit und Farblebendigkeit zu optimieren, besteht weiterhin das Erfordernis einer weiteren Verbesserung sowohl der Farblebendigkeit als auch der Lichtecktheit.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0009] Demgemäß liefert die vorliegende Erfindung eine Magenta-Tintenstrahl-tintenformulierung, die ein Gemisch einer effektiven Menge des Rhodamin-Magenta-Farbstoffs Acid Red 52 und einer effektiven Menge eines metallisierten Magenta-Farbstoffs in einem Tintenträgermittel umfasst. Man hat festgestellt, dass eine derartige Tintenstrahl-tintenformulierung hervorragende Farbintensitäts- und Lichtecktheitscharakteristika liefert, die synergistisch sind (d.h. sie übersteigen die erwartete Leistungsfähigkeit für eine derartige Kombination). Bezüglich eines Aspekts erreicht die Formulierung eine Farbintensität von zumindest etwa 57 auf HP-Druckpapier (HP Printing Paper) und eine Lichtecktheit von zumindest etwa fünf Jahren auf HP Premium Plus Photo Paper. Bezüglich eines detaillierteren Aspekts erreicht die Formulierung eine Farbintensität von 60 auf HP Printing Paper und eine Lichtecktheit von zumindest etwa zehn Jahren auf HP Premium Plus Photo Paper.

[0010] Bei der Tintenstrahl-tintenformulierung der vorliegenden Erfindung können eine Anzahl von metallisierten Magenta-Farbstoffen verwendet werden. Jedoch kann der metallisierte Magenta-Farbstoff bei einem Aspekt ein Kupfer enthaltender Farbstoff sein. Bezüglich eines anderen Aspekts kann der metallisierte Magenta-Farbstoff ein Nickel enthaltender Farbstoff sein. Bezüglich eines wieder anderen Aspekts kann der Kupfer enthaltende Farbstoff ein Angehöriger sein, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die im Wesentlichen aus Folgenden besteht: Reactive Red 23, pacified bzw. pazifiziertes Reactive Red 23 und Gemischen derselben. Bezüglich eines weiteren Aspekts kann der Kupfer enthaltende Farbstoff pacified Reactive Red 23 sein.

[0011] Die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Menge an Rhodamin- und metallisierten Magenta-Farbstoffen kann eine beliebige Menge sein, die ausreichend ist, um eine Tintenstrahl-tinte mit den erhöhten Farbintensitäts- und Lichtecktheitscharakteristika, die anhand der vorliegenden Erfindung erzielt werden, zu erreichen. Jedoch ist bezüglich eines Aspekts der vorliegenden Erfindung die Menge an Rhodamin-Farbstoff oder an Rhodamin-Farbstoffmischung ausreichend, um eine Absorbanz von 0,03 bis 0,20 bei einer Verdünnung von 1:10.000 zu erzielen, wie sie bei der Spitzenabsorbanzwellenlänge, die zwischen 500 und 600 nm liegt, gemessen wird. Bezüglich eines weiteren Aspekts ist die Menge an metallisiertem Magenta-Farbstoff ausreichend, um eine Absorbanz von 0,03 bis 0,20 bei einer Verdünnung von 1:10.000 zu erzielen, wie sie bei der Spitzenabsorbanzwellenlänge, die zwischen 500 und 600 nm liegt, gemessen wird.

[0012] Die vorliegende Erfindung umfasst zusätzlich ein Verfahren zum Herstellen einer Tintenstrahl-tintenformulierung, die hervorragende Farbintensitäts- und Lichtecktheitscharakteristika erzielt. Bezüglich eines Aspekts umfasst ein derartiges Verfahren den Schritt des Mischens einer effektiven Menge eines Rhodamin-Farbstoffs und einer effektiven Menge eines metallisierten Magenta-Farbstoffs in einem Tintenträgermittel. Die spezifischen Typen jeder Komponente, wie sie hierin beschrieben sind, können in einer Vielzahl von Kom-

binationen verwendet werden, um eine derartige Tintenstrahlntinte zu bilden.

[0013] Die vorliegende Erfindung umfasst ferner ein Verfahren zum Herstellen eines Tintenstrahibildes, das hohe Lichtechtheits- und Farbintensitätscharakteristika aufweist. Bezüglich eines Aspekts erreicht die Formulierung eine Farbintensität von zumindest 57 auf HP Printing Paper und eine Lichtechtheit von zumindest fünf Jahren auf PH Premium Plus Photo Paper. Bezüglich eines detaillierteren Aspekts erreicht die Formulierung eine Farbintensität von 60 auf HP Printing Paper und eine Lichtechtheit von zumindest zehn Jahren auf HP Premium Plus Photo Paper.

[0014] Ziemlich breit gefasst wurden also die wichtigeren Merkmale der Erfindung dargelegt, so dass die ausführliche Beschreibung derselben, die nun folgt, besser verständlich wird, so dass der vorliegende Beitrag zur Technik besser nachvollzogen werden kann. Andere Merkmale der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden ausführlichen Beschreibung der Erfindung, die zusammen mit den beiliegenden Ansprüchen genommen wird, deutlicher oder können durch die Praxis der Erfindung erfahren werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER FIGUREN

[0015] [Fig. 1](#) ist eine graphische Darstellung der anfänglichen Reflektanzspektren, die durch zwei Tintenformulierungen auf der Basis einer Mischung aus Rhodamin-Farbstoff und metallisiertem Farbstoff im Vergleich zu der Tintenformulierung, die nur einen Rhodamin-Farbstoff enthält, erzielt werden.

[0016] [Fig. 2](#) ist eine graphische Darstellung der abschließenden Reflektanzspektren, die durch zwei Tintenformulierungen auf der Basis einer Mischung aus Rhodamin-Farbstoff und metallisiertem Farbstoff im Vergleich zu der Tintenformulierung, die nur den Rhodamin-Farbstoff enthält, nach einem simulierten Lichtverblassungszeitraum von 5,7 Jahren erzielt werden.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Definitionen

[0017] Zu dem Zweck, ein Verständnis der Prinzipien der Erfindung zu fördern, wird nun auf ein oder mehrere Ausführungsbeispiele der Erfindung Bezug genommen, und es wird eine spezifische Sprache zum Beschreiben derselben verwendet. Trotzdem versteht es sich, dass dadurch keine Einschränkung des Schutzzumfangs der Erfindung beabsichtigt ist. Jegliche Änderungen und weitere Modifikationen der hierin veranschaulichten erfindungsgemäßen Merkmale und jegliche zusätzlichen Anwendungen der Prinzipien der Erfindung, wie sie hierin veranschaulicht sind, die Fachleuten auf dem Gebiet der relevanten Technik, die im Besitz dieser Offenbarung sind, einfallen würden, sind als in dem Schutzzumfang der Erfindung enthalten anzusehen.

[0018] Bezüglich der Beschreibung und Beanspruchung der vorliegenden Erfindung wird die folgende Terminologie verwendet.

[0019] Die Singularformen „ein“, „eine“, „einer“ und „der“, „die“ und „das“ umfassen Mehrzahlbezugnahmen, es sei denn, der Kontext gibt deutlich etwas Anderes vor. Somit umfasst beispielsweise eine Bezugnahme auf „einen Farbstoff“ einen oder mehr Farbstoffe, eine Bezugnahme auf „ein Bild“ umfasst ein oder mehr unterschiedliche Bilder, und eine Bezugnahme auf „das Substrat“ umfasst ein oder mehr Drucksubstrate.

[0020] Die Begriffe „Formulierung“ und „Zusammensetzung“ können hierin austauschbar verwendet werden.

[0021] Gemäß der Verwendung in dem vorliegenden Dokument bezieht sich „effektive Menge“ auf die minimale Menge einer Substanz oder eines Mittels, die zum Erzielen eines gewünschten Effekts ausreichend ist. Beispielsweise ist eine effektive Menge eines „Tintenträgermittels“ die minimale Menge, die erforderlich ist, um eine Tinte zu erzeugen, die die festgelegten Standards bezüglich der Leistungsfähigkeit und Charakteristik erfüllt. Außerdem wäre die minimale Menge eines „Farbstoffs“ oder eines „Pigments“ die minimale Menge, die noch die festgelegten Standards bezüglich der Leistungsfähigkeit und Charakteristik erfüllen kann.

[0022] Gemäß der Verwendung in dem vorliegenden Dokument bezieht sich „Tintenträgermittel“ auf das Trägermittel, in das ein Farbmittel, z.B. ein Pigment oder Farbstoff, platziert wird, um Tinte zu erzeugen. Tintenträgermittel sind in der Technik hinreichend bekannt, und es können eine große Vielfalt an Tintenträgermitteln bei der Tintenzusammensetzung der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Derartige Tintenträgermittel können ein Gemisch einer Vielzahl unterschiedlicher Mittel, einschließlich, jedoch nicht ausschließlich, Lö-

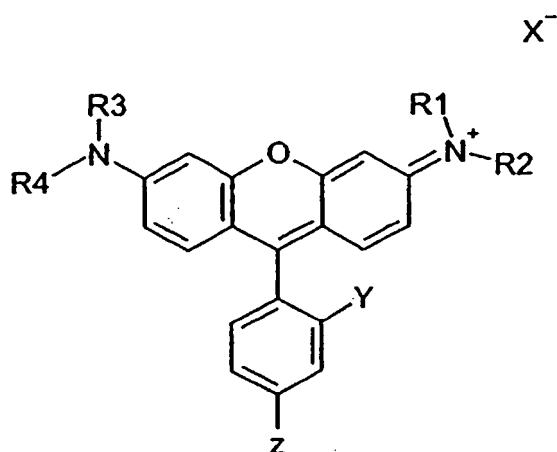
sungsmitteln, Hilfslösungsmitteln, Puffern, Bioziden, Mitteln zur Modifizierung der Viskosität, oberflächenaktiver Mittel (d.h. Tensiden), Salzen und Wasser umfassen.

[0023] Gemäß der Verwendung in dem vorliegenden Dokument bezieht sich „Farbintensität“ auf die relative Farbigkeit einer gegebenen Farbe. Die Farbintensität ist in der Technik als Farbigkeit eines Bereichs bekannt, die proportional zu der Leuchtdichte eines ähnlich beleuchteten Bereichs, der weiß zu sein scheint, beurteilt wird. Ferner sind Instrumente und Berechnungen zum Messen und Ermitteln der Höhe der Farbintensität Fachleuten hinreichend bekannt, wie sie beispielsweise bei *The Reproduction of Colour*, 5. Ausgabe, Kap. 8, von R.W.G. Hunt beschrieben sind, die durch Bezugnahme in das vorliegende Dokument aufgenommen ist.

[0024] Gemäß der Verwendung in dem vorliegenden Dokument bezieht sich „Lichtechtheit“ auf die Fähigkeit der Tintenstrahl-tinte, ihre Farbintensität und/oder optische Dichte sowie andere Farbtoneigenschaften über eine Zeit, in der sie sichtbarem Licht ausgesetzt sind, beizubehalten.

[0025] Gemäß der Verwendung in dem vorliegenden Dokument bezieht sich „optische Dichte“ auf die Vollheits- und Intensitätscharakteristika einer Tintenstrahl-tinte nach einer Aufbringung auf ein Druckmedium. Die optische Dichte kann als negatives Protokoll des Verhältnisses des Lichts berechnet werden, das von den Druckmedien abreflektiert wird, geteilt durch die Lichtmenge, die auf die Druckmedien auftrifft. Zum Messen der optischen Dichte unterschiedlicher Farben werden unterschiedliche Lichtfilter verwendet. Somit werden die Farben Cyan, Magenta und Gelb durch den Rot-, Grün bzw. Blau-Filter gemessen.

[0026] Gemäß der Verwendung in dem vorliegenden Dokument bezieht sich „Rhodamin“ auf einen Farbstoff, der die allgemeine Formel:



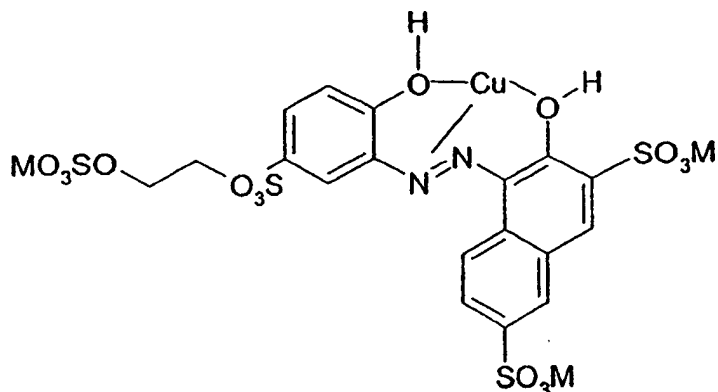
aufweist, wobei R1, R2, R3 und R4 entweder Wasserstoff oder Wasserstoffgruppen sind, die eine oder mehr ionische Gruppen, z.B. Sulfonatgruppen, enthalten können, aber nicht müssen, X^- ein geeignetes Gegenion zu quaternisiertem Stickstoff ist, Y entweder ein Wasserstoff oder eine ionische Gruppe ist, z.B. eine Sulfonat- oder Carboxygruppe, und Z entweder ein Wasserstoff oder eine ionische Gruppe ist, z.B. eine Sulfonat- oder Carboxygruppe. Rhodamin-Farbstoffe können anionisch, kationisch oder zwitterionisch sein, je nach der spezifischen Kombination funktioneller Gruppen, die als R1-R4, Y und Z angelagert sind. Fachleuten auf dem Gebiet der Tintenstrahl-tinten sind viele Rhodamin-Farbstoffe bekannt. Eine zusätzliche Erörterung und Beispiele von Rhodamin-Farbstoffen sind von O. Valcl, I. Nemcova, V. Suk. in dem *Handbook of Triarylmethane and Xanthene Dyes*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1985, das durch Bezugnahme in das vorliegende Dokument aufgenommen ist, offenbart.

[0027] Gemäß der Verwendung in dem vorliegenden Dokument bezieht sich „Acid Red 52“ auf einen Rhodamin-Farbstoff, bei dem R1-R4 jeweils CH_2CH_3 sind und Y und Z $SO_3^-M^+$ sind, wobei M^+ ein Gegenion ist, z.B. Na^+ , K^+ , Li^+ oder NH_4^+ . Dieser Farbstoff ist auch als Sulfhodamin B bekannt, und seine Struktur ist in dem Handbuch von M. Okawara, T. Kitao, T. Hirashima, M. Matsuoka, *Organic Colorants: A Handbook of Data for Electro-Optical Applications*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1988), das durch Bezugnahme in das vorliegende Dokument aufgenommen ist, gezeigt.

[0028] Man sollte sich darüber im Klaren sein, dass handelsübliche Farbstoffe oft ein Gemisch von Isomeren darstellen und dass die Position mancher Gruppen, beispielsweise Sulfonat- und Carboxygruppen, sich von denen, die in der obigen chemischen Struktur gezeigt sind, etwas unterscheiden kann.

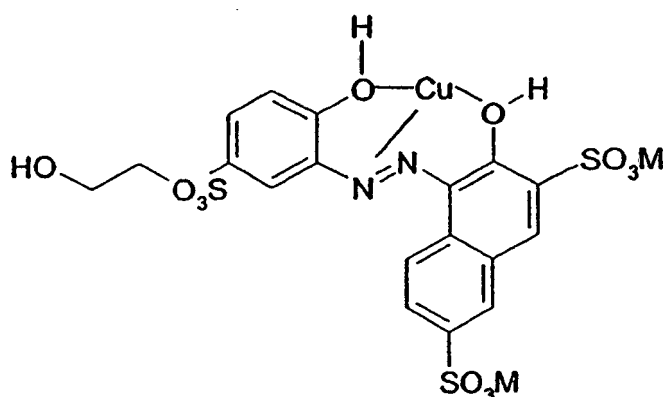
[0029] Gemäß der Verwendung in dem vorliegenden Dokument bezieht sich ein „metallisierter Magenta-Farbstoff“ auf einen roten, magentafarbenen oder violetten Farbstoff, der einen Metallionenkomplex umfasst. Fachleuten sind verschiedene Verfahren zur Komplexbildung von Metallionen mit organischen chemischen Gruppen, beispielsweise durch Gelatbildung, bekannt. Ferner kann eine Vielzahl von Metallionen dazu verwendet werden, den Metallionenkomplex zu erzeugen, z.B. Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen.

[0030] Gemäß der Verwendung in dem vorliegenden Dokument bezieht sich „Reactive Red 23“ auf einen Farbstoff, der die allgemeine Formel:



aufweist, wobei M ein positiv geladenes monovalentes Gegenion wie z.B. Na⁺, K⁺, Li⁺ oder NH₄⁺ darstellt.

[0031] Gemäß der Verwendung in dem vorliegenden Dokument bezieht sich „pacified Reactive Red 23“ auf eine pazifizierte Form von Reactive Red 23, wie es oben angeführt wurde, das durch Beseitigung der endständigen Sulfatgruppe wie folgt pazifiziert wird:



wobei M ein positiv geladenes monovalentes Gegenion wie z.B. Na⁺, K⁺, Li⁺ oder NH₄⁺ darstellt.

[0032] Gemäß der Verwendung in dem vorliegenden Dokument können „Druckmedien“, „Druckoberfläche“ und „Substrat“ austauschbar verwendet werden und beziehen sich auf eine Oberfläche, auf die Tinte aufgebracht wird, um ein Bild zu erzeugen.

[0033] Konzentrationen, Mengen und andere numerische Daten können hierin in Form von Bandbreiten ausgedrückt oder dargestellt werden. Es versteht sich, dass ein derartiges Bandbreitenformat lediglich der Zweckmäßigkeit und Kürze halber verwendet wird und somit dahin gehend flexibel interpretiert werden sollte, dass es nicht nur die explizit als die Grenzen der Bandbreite angeführten numerischen Werte umfasst, sondern auch alle einzelnen numerischen Werte oder Teilbandbreiten, die innerhalb dieser Bandbreite liegen, umfasst, so als ob jeder numerische Wert und jede Teilbandbreite explizit angeführt wird. Zur Veranschaulichung sollte ein Konzentrationsbereich von „etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-%“ dahin gehend interpretiert werden, dass er nicht nur die explizit aufgeführte Konzentration von etwa 1 bis etwa 5 Gew.-% umfasst, sondern auch einzelne Konzentrationen und die Teilbandbreiten in dem angegebenen Bereich umfasst. Somit sind in diesem numerischen Bereich einzelne Konzentrationen wie z.B. 2 Gew.-%, 3 Gew.-% und 4 Gew.-% und Teilbandbreiten wie z.B. von 1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, von 2 Gew.-% bis 4 Gew.-%, von 3 Gew.-% bis 5 Gew.-% usw. enthalten. Dieses selbe Prinzip gilt für Bereiche, die lediglich einen numerischen Wert angeben. Ferner sollte eine derartige Interpretation ungeachtet des Umfangs der Bandbreite oder der beschriebenen Charakteristika gelten.

[0034] Alle Konzentrationen in dieser Patentschrift sind in Gewichtsprozent angegeben, mit Ausnahme der Konzentrationen von Farbstoffen, die gelegentlich als Absorbanz (A) bei der Spitzen-Magenta-Wellenlänge bei einer Verdünnung von 1:10.000, bezogen auf das Gewicht, angegeben werden. Die Spitzen-Magenta-Wellenlänge ist als die Wellenlänge zwischen 500 und 600 nm definiert, bei der die Absorbanz der zu 1:10.000, bezogen auf das Gewicht, verdünnten Farbstofflösung das Maximum erreicht. Die Gewichtskonzentration des Farbstoffs C und der Absorbanz A sind durch die folgenden Gleichung aufeinander bezogen:

$$C, \text{ Gew.-%} = 10^3(A/\epsilon)$$

wobei ϵ der Extinktionskoeffizient des Farbstoffes in Liter/(g cm) bei der Spitzenwellenlänge ist. Manche Extinktionskoeffizienten der Farbstoffe sind in der nachstehenden Tabelle gezeigt.

[0035] Extinktionskoeffizienten, Liter/(g cm) mancher Farbstoffe

Farbstoff	Extinktionskoeffizient (Wellenlänge, nm)
Pacified Reactive Red 180 (Sensient, NJ)	44 (541)
Acid Red 52 Li-Salz (Sensient, NJ)	125 (566)
Pacified Reactive Red 23, (Avecia, Wilmington, DE)	33 (522)

Erfindung

[0036] Die vorliegende Erfindung umfasst eine Tintenstrahlformulierung, die ein Gemisch einer effektiven Menge des Rhodamin-Farbstoffs Acid Red 52 und einer effektiven Menge eines metallisierten Magenta-Farbstoffs in einem Tintenträgermittel umfasst. Überraschenderweise hat man festgestellt, dass die Kombination von Acid Red 52 und metallisierten Magenta-Farbstoffen einen synergistischen Effekt hat, der der Tinte ein unerwartet hohes Maß an Farbintensität und Lichtechtheit verleiht. Folglich weisen Bilder, die mit einer solchen Tinte erzeugt werden, bezüglich dieser visuellen Charakteristika eine hohe Qualität auf und können über eine große Vielzahl von Druckanwendungen hinweg eingesetzt werden. Die synergistischen Lichtechtheitseffekte werden bei Kombinationen der metallisierten und Nicht-Rhodamin-Magenta-Farbstoffe, einschließlich relativ lichtechter Nicht-Rhodamin-Farbstoffe, nicht angetroffen. Ferner liefern die Kombinationen von metallisierten und Nicht-Rhodamin-Farbstoffen nicht die hohe Farbintensität und die hohe Lichtechtheit der Mischungen mit Acid Red 52.

[0037] Eine große Anzahl derartiger Farbstoffe wurden von M. Okawara, T. Kitao, T. Hirashima, M. Matsuoka in ihrer Veröffentlichung *Organic Colorants: A Handbook of Data for Electro-Optical Applications*, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1988), katalogisiert.

[0038] Eine Anzahl von metallisierten Magenta-Farbstoffen sind Fachleuten bekannt und können bei der Tintenformulierung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden. Bezüglich eines Aspekts kann der verwendete metallisierte Magenta-Farbstoff ein Magenta-Farbstoff sein, der einen Metallionenkomplex mit einem Metall enthält, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Folgenden besteht: Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen und Gemischen derselben. Bezüglich eines anderen Aspekts kann das Metall Kupfer sein. Bezüglich eines wieder anderen Aspekts kann das Metall Nickel sein. Beispiele von spezifischen metallisierten Magenta-Farbstoffen umfassen, ohne Einschränkung, Reactive Red 23, pacified Reactive Red 23 sowie Gemische derselben. Bezüglich eines weiteren Aspekts kann der verwendete metallisierte Magenta-Farbstoff pacified Reactive Red 23 sein.

[0039] Die Menge jeder Farbstoffkomponente, die bei der Formulierung der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann auf jegliche Höhe oder jegliches Verhältnis angepasst werden, die bzw. das erforderlich ist, um ein spezifisch gewünschtes Ergebnis, z.B. eine bestimmte visuelle Charakteristik, zu erreichen. Viele visuelle Charakteristika können unter Verwendung von Lichtreflektanz- und -absorbanztechniken, die Fachleuten bekannt sind, gemessen und ermittelt werden. Bezüglich eines Aspekts kann die Menge an Acid Red 52 eine Menge sein, die ausreichend ist, um eine Absorbanz von 0,03 bis 0,20 bei einer Verdünnung von 1:10.000 zu erzielen, wie sie bei der Magenta-Spitzenabsorbanz gemessen wird, die normalerweise zwischen 500 und 600 nm liegt. Bezüglich eines weiteren Aspekts kann die in der Tintenformulierung enthaltene Menge an Acid Red 52 von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-% der Tintenformulierung betragen. Bezüglich eines weiteren Aspekts kann die Menge an Rhodamin-Farbstoff von etwa 0,3 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-% der Tintenformulierung ausmachen. Bezüglich eines wieder anderen Aspekts kann die Menge an Acid Red 52 etwa 1,1 bis etwa 1,7 Gew.-% der Tintenformulierung ausmachen.

[0040] Dieselben Prinzipien, die oben für die Menge an Acid Red 52 angeführt wurden, sind gleichermaßen auf die Menge an metallisiertem Magenta-Farbstoff anwendbar. Fachleute können eine große Vielzahl von Mengen verwenden, um ein spezifisches Ergebnis zu erzielen, und die verwendete spezifische Menge kann teilweise von dem verwendeten spezifischen metallisierten Magenta-Farbstoff abhängen. Jedoch kann bezüglich eines Aspekts die Menge an metallisiertem Magenta-Farbstoff ausreichend sein, um eine Absorbanz von 0,03 bis 0,20 bei einer Verdünnung von 1:10.000 zu erzielen, wie sie bei der Magenta-Spitzenabsorbanzwellenlänge gemessen wird, die normalerweise zwischen 500 und 600 nm liegt. Bezüglich eines weiteren Aspekts kann die Menge an metallisiertem Magenta-Farbstoff von etwa 0,2 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-% der Tintenformulierung ausmachen. Bezüglich eines weiteren Aspekts kann die Menge an metallisiertem Magenta-Farbstoff von etwa 1 Gew.-% bis etwa 5 Gew.-% der Tintenformulierung ausmachen. Bezüglich eines weiteren Aspekts der Erfindung kann die Menge an metallisiertem Magenta-Farbstoff etwa 1 bis etwa 2 Gew.-% betragen. Zusätzlich zu den oben angegebenen Mengen können die Farbstoffe der vorliegenden Tintenformulierung bei einem beliebigen Verhältnis von einem zu dem anderen enthalten sein, das zum Erzielen eines gewünschten Ergebnisses erforderlich ist.

[0041] Fachleute werden in der Lage sein, die gewünschte Kombination von Farbstoffen zu ermitteln, und gründen eine derartige Entscheidung vielleicht teilweise auf Faktoren wie z.B. die spezifische Druckanwendung, bei der die Tinte verwendet werden soll, die spezifische Kombination von Farbstoffen usw. Jedoch kann das Verhältnis von Acid Red 52 zu metallisiertem Magenta-Farbstoff bezüglich eines Aspekts von etwa 1:10 bis etwa 10:1 durch Absorbanz bei der Spitzenwellenlänge betragen. Bezüglich eines weiteren Aspekts kann das Verhältnis von etwa 1:5 bis etwa 5:1 durch Absorbanz bei der Spitzenwellenlänge betragen. Bezüglich eines wieder anderen Aspekts kann das Verhältnis von etwa 1,5:1 bis etwa 1:1,5 durch Absorbanz bei der Spitzenwellenlänge betragen. Bezüglich eines weiteren Aspekts der Erfindung kann das Verhältnis etwa 1:1 durch Absorbanz bei der Spitzenwellenlänge betragen.

[0042] Allgemein versteht es sich, dass bei einer detaillierten Implementierung dieser Erfindung beide Farbstoffe insgesamt dieselbe molekulare Ladung führen oder dass ein Farbstoff oder beide Farbstoffe neutral sind, um eine Ausfällung zu vermeiden. Wenn der metallisierte Farbstoff also anionisch ist, muss der Rhodamin-Farbstoff entweder neutral oder anionisch sein. Falls dies nicht der Fall ist, können standardmäßige Modifizierungen der Rhodamin-Struktur vorgenommen werden, z.B. eine Einführung der Sulfonat- oder Carboxygruppen.

[0043] Zusätzlich zu dem oben angegebenen Gemisch von Acid Red 52 und metallisierten Magenta-Farbstoffen umfasst die bei der vorliegenden Erfindung verwendete Tintenformulierung ein Tintenträgermittel. Viele hinreichend bekannte Tintenträgermittelkomponenten können in variierenden Mengen eingesetzt werden, einschließlich, ohne Einschränkung, Inhaltsstoffe wie z.B. Wasser, organischer Lösungsmittel, oberflächenaktiver Mittel (Tensiden), Puffern, Mitteln zur Modifizierung der Viskosität, Bioziden, Tensiden, Salzen und Metallchelatlösern.

[0044] Wasser kann einen großen Prozentsatz des gesamten Tintenträgermittels der vorliegenden Erfindung ausmachen. Bezüglich eines Aspekts kann das Wasser entionisiertes Wasser in einer Menge von etwa 51 Gew.-% bis etwa 90 Gew.-% der Tintenzusammensetzung sein. Verschiedene Entionisierungstechniken und Zustände für Wasser sind bekannt. Bezüglich eines Aspekts kann das Wasser bei 18 Mohm entionisiert werden.

[0045] Organische Lösungsmittel oder Hilfslösungsmittel können als Komponente des Tintenträgermittels enthalten sein und sind allgemein wasserlösliche Lösungsmittel. Bezüglich eines Aspekts kann die Menge an organischer Lösungsmittelkomponente von etwa 5 Gew.-% bis etwa 49 Gew.-% der Tintenformulierung ausmachen. Es kann bzw. können ein oder mehrere Lösungsmittel verwendet werden, um die oben angegebene Menge zu erzielen. Wenn ein Gemisch von Lösungsmitteln verwendet wird, kann außerdem die Kombination in einer Vielzahl von Verhältnissen enthalten sein, wenn dies notwendig ist, um ein spezifisches Ergebnis zu erzielen.

[0046] Beispiele geeigneter Lösungsmittel umfassen, ohne Einschränkung: Lactame wie z.B. 2-Pyrrolidon, N-Methylpyrrolid-2-on (NMP), 1,3-Dimethylimidazolid-2-on und Octylpyrrolidon; Dirole wie z.B. Ethandiole (z.B. 1,2-Ethandiol), Propandiole (z.B. 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3-propandiol, Ethylhydroxypropandiol), Butandiole (z.B. 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol), Pentandiole (z.B. 1,5-Pentandiol), Hexandiole (z.B. 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 2,5-Hexandiol), Heptandiole (z.B. 1,2-Heptandiol, 1,7-Heptandiol), Octandiole (z.B. 1,2-Octandiol, 1,8-Octandiol); Glykole, Glykolether und Thioglykolether, üblicherweise in Tintenstrahl-tinten verwendet wie z.B. Polyalkylenglykole wie z.B. Polyethylenglykole (z.B. Di-

ethylenglykol (DEG), Triethylenglykol, Tetraethylenglykol), Polypropylenglykole (z.B. Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol), polymere Glykole (z.B. PEG 200, PEG 300, PEG 400, PPG 400), ethoxylierte Glycerole und Thiodiglykol.

[0047] In den vorliegenden Tintenformulierungen kann bzw. können ein oder mehr Tensidinhaltsstoffe enthalten sein. Bezüglich eines Aspekts kann der Tensidinhaltsstoff in einer Menge von bis zu etwa 5 Gew.-% der Tintenzusammensetzung hinzugegeben werden. Bezüglich eines Aspekts kann das Tensid in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 4 % vorliegen. Bezüglich eines anderen Aspekts kann das Tensid in einer Menge von etwa 1 Gew.-% der Tintenformulierung vorliegen. Derartige Mengen können unter Verwendung eines einzigen Tensidinhaltsstoffs oder eines Gemisches von Tensidinhaltsstoffen erzielt werden.

[0048] Allgemein werden Tenside verwendet, um die Eindringung der Tinte in das Druckmedium zu erhöhen. Es können eine große Vielzahl von Tensidklassen verwendet werden, einschließlich, ohne Einschränkung, kationischer, anionischer, zwitterionischer oder nicht-ionischer Tenside. Ein Beispiel nicht-ionischer Tenside sind Sekundär-Alkohol-Ethoxylate. Derartige Verbindungen sind im Handel erhältlich, beispielsweise Serie Tergitol, Silwet, Surfynol und Dowfax, z.B. TERGITOL 15-S-5, TERGITOL 15-S-7 (Dow Chemical Co.), SILWET L77 (Witco Chemicals), SURFYNOL 104E, SURFYNOL CT 111, SURFYNOL 440 (Air Products And Chemicals, Inc.) und DOWFAX 8390 (Dow Chemical Co.).

[0049] Das Tintenträgermittel der vorliegenden Tintenzusammensetzung kann optional bis zu etwa 5 Gew.-% eines Biozids umfassen. Bezüglich eines Aspekts kann das Biozid in einer Menge von bis zu etwa 1 Gew.-% der Tintenzusammensetzung vorliegen. Bezüglich eines weiteren Aspekts kann das Biozid in einer Menge von bis zu 0,2 Gew.-% der Tintenzusammensetzung vorliegen. Derartige Mengen können das Ergebnis eines einzigen Biozidinhaltsstoffs oder eines Gemisches von zwei oder mehr Bioziden sein.

[0050] Bei der Praxis der vorliegenden Erfindung können Beliebige der Biozide, die üblicherweise in Tintenstrahl-tinten eingesetzt werden und Fachleuten bekannt sind, verwendet werden, z.B. NUOSEPT 95, das von Huls America (Piscataway, N.J.) erhältlich ist; PROXEL GXL, das von Avecia (Wilmington, Del.) erhältlich ist; und Glutaraldehyd, das von Dow Chemical Company unter der Handelsbezeichnung UCARCIDE 250 erhältlich ist. Bezüglich eines Aspekts ist das Biozid PROXEL GXL.

[0051] Zusätzlich zu den oben angeführten Inhaltsstoffen kann die vorliegende Tintenstrahl-tintenzusammensetzung ein Puffermittel umfassen. Bezüglich eines Aspekts kann das Puffermittel in einer Menge von bis zu etwa 5 Gew.-% der Tintenzusammensetzung vorliegen. Bezüglich eines anderen Aspekts kann der Puffer in einer Menge von bis zu etwa 1 Gew.-% der Tintenzusammensetzung vorliegen. Diese Mengen können unter Verwendung eines einzigen Puffermittels oder einer Kombination von Puffermitteln erzielt werden.

[0052] Die Puffer in dem Tintenträgermittel werden vorwiegend dazu verwendet, den pH-Wert zu modulieren. Derartige Puffer können biologische Puffer auf organischer Basis oder anorganische Puffer sein. Die spezifische Art und Menge an Puffer kann durch Fachleute ohne weiteres ausgewählt werden, um ein spezifisches Ergebnis zu erzielen. Beispiele spezifischer Puffer, die verwendet werden können, umfassen, ohne Einschränkung, Trizma Base, 4-Morpholinethansulfonsäure (MES) und 4-Morpholinpropansulfonsäure (MOPS), die alle von Aldrich Chemical (Milwaukee, Wis.) erhältlich sind.

[0053] Metallchelatabbildner-Mittel können in dem Tintenträgermittel der vorliegenden Tintenzusammensetzung enthalten sein. Bezüglich eines Aspekts kann der Metallchelatabbildner in einer Menge von bis zu etwa 2 Gew.-% der Tintenzusammensetzung vorliegen. Bezüglich eines anderen Aspekts kann der Metallchelatabbildner in einer Menge von bis zu etwa 1 Gew.-% der Tintenzusammensetzung vorliegen. Bezüglich eines weiteren Aspekts kann der Metallchelatabbildner in einer Menge von bis zu etwa 0,1 Gew.-% der Tintenzusammensetzung vorliegen. Bezüglich eines wieder anderen Aspekts kann der Metallchelatabbildner in einer Menge von bis zu etwa 0,01 Gew.-% der Tintenzusammensetzung vorliegen. Es kann bzw. können ein oder mehrere Metallchelatabbildner verwendet werden, um diese Mengen zu erzielen.

[0054] In Verbindung mit der vorliegenden Erfindung können eine Vielzahl von Metallchelatabbildnern verwendet werden, wie Fachleuten einleuchten wird. Beispiele geeigneter Metallchelatabbildner umfassen ohne Einschränkung Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure, trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure, (Ethylendioxy) diethylendinitrilotetraessigsäure und andere Chelatbildner, die Übergangsmetallkationen binden. Bezüglich eines Aspekts ist der Metallchelatabbildner EDTA.

[0055] Außerdem umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen der Tintenformulierungen

der vorliegenden Erfindung. Es können eine Vielzahl von Verfahren, die Fachleuten bekannt sind, dazu verwendet werden, die vorliegenden Tintenzusammensetzungen herzustellen. Jedoch umfasst ein derartiges Verfahren bezüglich eines Aspekts der Erfindung den Schritt des Mischens einer effektiven Menge an Acid Red 52 und einer effektiven Menge eines metallisierten Magenta-Farbstoffs in einem Tintenträgermittel.

[0056] Ferner umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen eines Tintenstrahlbildes, das eine Farbintensität von zumindest etwa 57 auf HP Printing Paper und eine Lichteinheit von zumindest etwa 5 Jahren auf HP Premium Plus Photo Paper aufweist. Bezüglich eines Aspekts umfasst ein derartiges Verfahren die Schritte des Bereitstellens einer Tintenformulierung gemäß der Beschreibung in dem vorliegenden Dokument; und des Aufbringens der Tintenstrahl- tinte auf ein Druckmedium unter Verwendung eines Tintenstrahlstiftes. Selbstverständlich können Beliebige der metallisierten Magenta-Farbstoffe, wie sie hierin beschrieben sind, bei einem derartigen Verfahren verwendet werden. Ferner können die Menge und Art sowie die spezifischen Komponenten des Tintenträgermittels spezifisch ausgewählt werden, um den Grad der erzielten Lichtintensität oder Lichteinheit zu einem Wert zu verändern, der größer ist als die oben angegebenen Werte.

[0057] Das nachfolgend bereitgestellte Beispiel veranschaulicht lediglich verschiedene spezifische Ausführungsbeispiele der Tintenzusammensetzungen und Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung, die hierin offenbart sind, und durch das Beispiel ist keine Einschränkung beabsichtigt.

Beispiel 1. Mischungen aus Acid Red 289 – Pacified Reactive Red 23 (vergleichend)

[0058] Es werden drei Tintenformulierungen hergestellt, die die folgenden Zusammensetzungen aufweisen:

Tabelle 1. Formulierung Nr. 1A

Inhaltsstoff	Gew.-%
Trimethylolpropan (Aldrich)	7,5
2-Pyrrolidinon (Aldrich)	7,5
Alkyldiol	8
Sekundär-Alkohol-Ethoxylat	2
Puffer	0,2
Chelatbildungsmittel	0,2
Acid Red 289 Na-Salz	1,7
Wasser bis auf	100

Tabelle 2. Formulierung Nr. 1B

Inhaltsstoff	Gew.-%
Trimethylolpropan (Aldrich)	7,5
2-Pyrrolidinon (Aldrich)	7,5
Alkyldiol	8
Sekundär-Alkohol-Ethoxylat	2
Puffer	0,2
Chelatbildungsmittel	0,2
Acid Red 289 Na-Salz	1,7
Pacified Reactive red 23 Na-Salz	1,8
Wasser bis auf	100

Tabelle 3. Formulierung Nr. 1C

Inhaltsstoff	Gew.-%
Trimethylolpropan (Aldrich)	7,5
2-Pyrrolidinon (Aldrich)	7,5
Alkyldiol	8
Sekundär-Alkohol-Ethoxylat	2
Puffer	0,2
Chelatbildungsmittel	0,2
Acid Red 289	1,7
Pacified Reactive red 23 Na-Salz	1,2
Wasser bis auf	100

[0059] Beachtenswerterweise weisen alle Tinten identische Tintenträgermittel und dieselbe Menge und dieselbe Art des Rhodamin-Farbstoffs auf. Jedoch weisen die Tintenformulierungen Nr. 1B und Nr. 1C unterschiedliche Mengen an mit Kupfer stabilisiertem Farbstoff, pacified Reactive Red 23, auf, während Tinte Nr. 1A keinen aufweist.

[0060] Jede der Tinten wurde in Farbstifte HP C6578D gefüllt und in einem Drucker HP 970Cxi getestet und unter Verwendung von HP Colorfast Paper (Teilenummer C7013A) und HP Premium Plus Paper (Teilenummer C6944A) in Bezug auf Lichtechtheitseigenschaften ausgewertet. Die optische Grünfilterdichte jedes Testdruckes betrug 0,5, und das Versagenskriterium betrug 25 % Verlust an optischer Dichte, gemäß Wilhelm-Versagenskriterien. Die Proben wurden unter Verwendung einer Coolwhite-Lichtquelle einer bloßen Glühbirne bei der Lichtintensität von 70 kLux verblasst, und die Bilder wurden nicht durch Glas geschützt. Die Zeit bis zum Versagen in Jahren auf der Basis der geschätzten Belichtung mit 1971 kLux/Stunde pro Jahr sind in der nachstehenden Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4. Lichtechtheit von AR 289-pRR23-Mischungen

Tintenformulierung	Lichtechtheit, Jahre, auf HP ColorfastPapier	Lichtechtheit, Jahre, auf HP Premium Plus-Papier	Farbintensität, HP Printing Papier
Nr. 1A	2,4	2,1	71
Nr. 1B	8,3	7,3	57
Nr. 1C	6,0	5,7	58

[0061] Wie man sehen kann, verbessert die Hinzufügung des Magenta-Metall-Farbstoffs zu dem Rhodamin-Farbstoff die Lichtechtheit der Tintenformulierungen um etwa das Dreifache.

Beispiel 2. Mischungen aus Acid Red 388 – Pacified Reactive Red 23 (vergleichend)

[0062] Es werden drei Tintenformulierungen hergestellt, die die folgenden Zusammensetzungen aufweisen:

Tabelle 5. Formulierung Nr. 2A

Inhaltsstoff	Gew.-%
Trimethylolpropan (Aldrich)	7,5
2-Pyrrolidinon (Aldrich)	7,5
Alkyldiol	8
Sekundär-Alkohol-Ethoxylat	2
Puffer	0,2
Chelatbildungsmittel	0,2
Acid Red 388 Na-Salz	1,2
Wasser bis auf	100

Tabelle 6. Formulierung Nr. 2B

Inhaltsstoff	Gew.-%
Trimethylolpropan (Aldrich)	7,5
2-Pyrrolidinon (Aldrich)	7,5
Alkyldiol	8
Sekundär-Alkohol-Ethoxylat	1
Puffer	0,2
Chelatbildungsmittel	0,2
Acid Red 388 Na-Salz	1,2
Pacified Reactive red 23 Na-Salz	1,8
Wasser bis auf	100

Tabelle 7. Formulierung Nr. 2C

Inhaltsstoff	Gew.-%
Trimethylolpropan (Aldrich)	7,5
2-Pyrrolidinon (Aldrich)	7,5
Alkyldiol	8
Sekundär-Alkohol-Ethoxylat	1
Puffer	0,2
Chelatbildungsmittel	0,2
Pacified Reactive red 23 Na-Salz	1,8
Wasser bis auf	100

[0063] Alle Tinten weisen identische Tintenträgermittel auf. Jedoch enthält die Tinte Nr. 2A lediglich den Rhodamin-Farbstoff, Nr. 2C lediglich Pacified Reactive Red 23, und Nr. 2B enthält das Gemisch der beiden. Jede der Tinten wurde in Farbstoffe HP C6578D gefüllt und gemäß der Beschreibung in Beispiel 1 getestet. Die Ergebnisse bezüglich des Lichtechtheitsverhaltens sind in der nachstehenden Tabelle 8 gezeigt.

Tabelle 8. Lichtecktheit von Mischungen aus AR 388 – pRR23

Tintenformulierung	Lichtecktheit, Jahre, auf HP ColorfastPapier	Lichtecktheit, Jahre, auf HP Premium Plus-Papier	Farbintensität, HP Printing Papier
Nr. 2A	0,3	0,3	76
Nr. 2B	13,0	7,4	58
Nr. 2C	18,2	11,6	49

[0064] Wie man sehen kann, verbessert die Hinzufügung des Magenta-Metall-Farbstoffs zu dem Rhodamin-Farbstoff die Lichtecktheit der Tintenformulierungen um das Zehnfache und macht sie der des metallisierten Farbstoffs allein ähnlich. Die Farbstoffintensität der Mischungen ist jedoch im Vergleich zu der des metallisierten Farbstoffs allein stark verbessert.

Beispiel 3. Mischungen aus Acid Red 52 – Pacified Reactive Red 23

[0065] Drei Tintenformulierungen wurden hergestellt, die die folgenden Zusammensetzungen aufwiesen:

Tabelle 9. Formulierung Nr. 3A

Inhaltsstoff	Gew.-%
Trimethylolpropan (Aldrich)	7,5
2-Pyrrolidinon (Aldrich)	6,5
Alkyldiol	8
Sekundär-Alkohol-Ethoxylate	2
Natriumhexadecyldipheylsulfonat	0,4
Magnesiumnitratsexahydrat (Aldrich)	6
Ammoniumnitrat	1
Puffer	0,2
Chelatbildungsmittel	0,2
Acid Red 52 Li-Salz	1,1
Wasser bis auf	100

Tabelle 10. Formulierung Nr. 3B

Inhaltsstoff	Gew.-%
Trimethylolpropan (Aldrich)	7,5
2-Pyrrolidinon (Aldrich)	7,5
Alkyldiol	8
Puffer	0,2
Sekundär-Alkohol-Ethoxylate	2
Natriumhexadecyldipheylloxiddisulfonat	0,4
Magnesiumnitrathexahydrat (Aldrich)	6
Ammoniumnitrat	1
Chelatbildungsmittel	0,2
Acid Red 52 Li-Salz	1,1
Pacified Reactive red 23 Na-Salz	1,8
Wasser bis auf	100

Tabelle 11. Formulierung Nr. 3C

Inhaltsstoff	Gew.-%
Trimethylolpropan (Aldrich)	7,5
2-Pyrrolidinon (Aldrich)	7,5
Alkyldiol	8
Puffer	0,2
Sekundär-Alkohol-Ethoxylate	2
Natriumhexadecyldipheylloxiddisulfonat	0,4
Magnesiumnitrathexahydrat (Aldrich)	6
Ammoniumnitrat	1
Chelatbildungsmittel	0,2
Pacified Reactive red 23 Na-Salz	1,8
Wasser bis auf	100

[0066] Alle Tinten weisen identische Tintenträgermittel auf. Jedoch enthielt Nr. 3A lediglich den Rhodamin-Farbstoff, Nr. 3C lediglich Pacified Reactive Red 23, und Nr. 3B enthielt das Gemisch der beiden. Jede der Tinten wurde in Farbstifte HP C6578D gefüllt und in einem Drucker HP 970Cxi gemäß der Beschreibung im Beispiel 1 getestet. Das Lichtechtheitsverhalten ist in der nachstehenden Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 12. Lichtechtheit von Mischungen aus AR 52 – pRR23

Tintenformulierung	Lichtechtheit, Jahre, auf HP Colorfast-Papier	Farbintensität, HP Printing Papier
Nr. 3A	1	76
Nr. 3B	39	57
Nr. 3C	73	49

[0067] Man kann eine beträchtliche (30fache) Verbesserung der Lichtechtheit der Mischung im Vergleich zu der Lichtechtheit des AR52-Farbstoffs alleine erkennen.

Beispiel 4. Vergleich von Lichteichtheit und Einfaches-Papier-Farbintensität einer Vielzahl von Drucksystemen.

[0068] Ein Azo-Magenta-Farbstoff, d.h. Reactive Red 180 (Sensient, NJ), wurde allein getestet, sowie die Mischungen mit pacified Reactive Red 23. Alle Tinten wiesen das im Beispiel 3 beschriebene Trägermittel auf. Die Konzentrationen der Farbstoffe in dem Tintenträgermittel sind in der Tabelle 13 und 14 als Wert der Absorbanz bei einer Verdünnung von 1:10.000 bei der Spitzenwellenlänge in der Magenta-Region zwischen 500 und 600 nm angegeben.

Tabelle 13. Lichteichtheit und Einfaches-Papier-Farbintensität verschiedener einzelner Magenta-, Azo- und metallisierter Farbstoffe.

Farbstoff	Lichteichtheit, Jahre, 25 % Verlustversagenskriterium, OD = 0,5, HP Premium Plus Photo Paper	Lichteichtheit, Jahre, 25 % Verlustversagenskriterium, CD = 0,5, HP Colorfast Photo Paper	Einfaches-Papier-Farbintensität (HP Printing Paper)
Metallisierte Farbstoffe			
PRR23, Abs = 0,15	24	73	49
Azo-Farbstoffe			
Reactive Red 180, Abs = 0,10	1,6	2,7	65
Rhodamin-Farbstoffe			
Acid Red 388 Na (Formulierung Nr. 2A)	0,3	0,3	76
Acid Red 52 Li, Abs = 0,14	0,3	1	76
Acid Red 289 Na, Abs = 0,15	2,1	2,4	71

Tabelle 14. Lichteichtheit und Einfaches-Papier-Farbintensität verschiedener Farbstoffmischungen.

Farbstoff 1	Farbstoff 2	Lichteichtheit, Jahre, 25 % Verlustversagenskriterium, OD = 0,5, HP Premium Plus Photo Paper	Lichteichtheit, Jahre, 25 % Verlustversagenskriterium, OD = 0,5, HP Colorfast Photo Paper	Einfaches-Papier-Farbintensität (HP Printing Paper)
Mischungen von Azo- und metallisierten Farbstoffen				
*PRR23, Abs = 0,10	Reactive Red 180, Abs = 0,10	6,4	7,5	54
Mischungen von Rhodamin- und metallisierten Farbstoffen (Formulierungen 1B, 2B, 3B)				
*PRR23, Abs = 0,08	Acid Red 289 Na, Abs = 0,15	7,3	8,3	57
*PRR23, Abs = 0,08	Acid Red 388 Na	7,4	13	58
PRR23, Abs = 0,1	Acid Red 52 Li, Abs = 0,14	Keine Daten	39	57

* vergleichend

[0069] Aus der Tabelle 13 ist ersichtlich, dass die Rhodamin-Farbstoffe alleine im Vergleich zu den Azo-Farb-

stoffen sehr instabil sind. Wie man in Tabelle 14 erkennen kann, sind die Mischungen von Rhodaminen mit pacified Reactive Red 23 bezüglich eines Lichtverblässens stabiler als ähnliche Mischungen von Azo-Farbstoffen. Dies ist ein ziemlich unerwartetes Ergebnis, da man erwarten würde, dass ein stabilerer Farbstoff auch in einer Mischung stabiler sei. Dagegen sind die Rhodamin-Mischungen beträchtlich leuchtender, das heißt sie liefern eine höhere Einfaches-Papier-Farbintensität als die Mischungen mit Azo-Farbstoff. Dadurch werden Rhodamin-Mischungen sowohl vom Gesichtspunkt der besseren Lichtechtheit als auch von dem der besseren Einfaches-Papier-Farbintensität attraktiv.

[0070] Beispiel 5. Messungen von Reflektanzspektren Um den synergistischen Effekt der Rhodamin- und Magenta-Metall-Farbstoff-Gemische in Tinten umfassender zu veranschaulichen, werden die Reflexionsspektren der drei in dem Beispiel 1 beschriebenen Tintenformulierungen ausgewertet. Testproben werden mit einem Tintenfluss von 15 Pikolitern pro 300 dpi auf weißes HP Premium Plus-Papier gedruckt. Die anfängliche optische Grünfilter-Dichte der probeweisen Tintenstellen beträgt etwa 0,7. Die Ergebnisse der Reflektanzanalyse sind in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) gezeigt.

[0071] Wie man aus [Fig. 1](#) erkennen kann, weisen alle drei Tintenformulierungen eine minimale Reflektanz bei 540 nm auf. Bei diesem Punkt der minimalen Reflektanz sind die anfänglichen spezifischen Reflektanzwerte sehr ähnlich, wobei die Formulierung Nr. 1A eine Reflektanz von etwa 0,19 erzielt, die Formulierung Nr. 18 eine Reflektanz von etwa 0,15 erzielt und die Formulierung Nr. 1C eine Reflektanz von etwa 0,16 erzielt. Wie jedoch in [Fig. 2](#) gezeigt ist, zeigt die Kontrollformulierung Nr. 1A nach einer simulierten Verblässung von 5,7 Jahren eine beträchtliche Zunahme der Reflektanz auf 0,46 (d.h. das Bild wird auf Grund eines Verblässens heller, und die Reflektanz hat zugenommen), während sowohl die Farbstoffmischungstinte Nr. 18 als auch Nr. 1C stabil bleibt. Somit kann man erkennen, dass die in den Tinten enthaltenen Farbstoffmischungen synergistisch wirken, wobei sie den Tintenformulierungen eine beträchtlich verbesserte Lichtechtheit verleihen, ohne die Farbintensität derselben bedeutend zu beeinträchtigen.

Patentansprüche

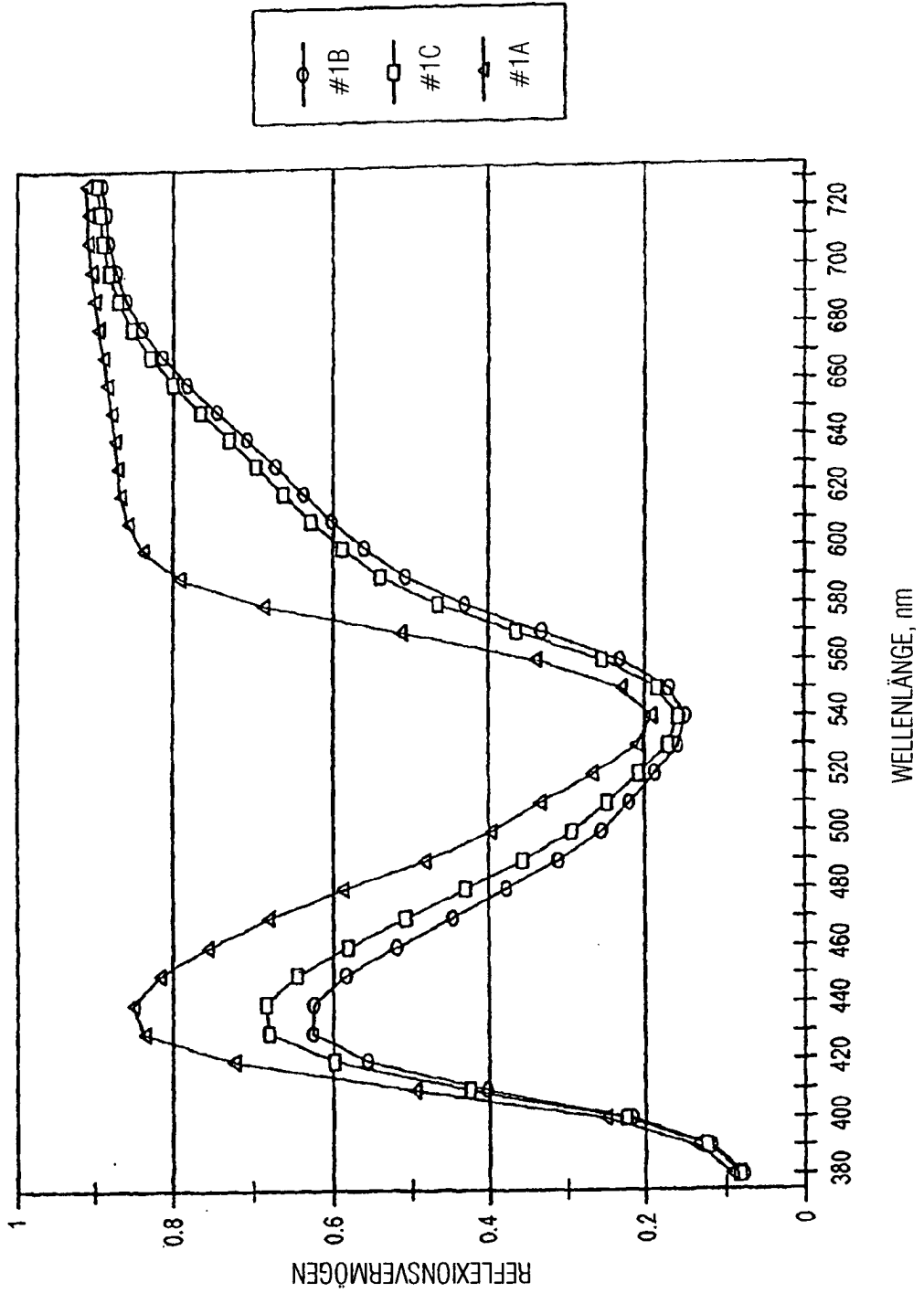
1. Eine Tintenstrahlintenformulierung, die folgendes Merkmal aufweist:
ein Gemisch einer effektiven Menge eines Rhodamin-Farbstoffs und einer effektiven Menge eines metallisierten Magenta-Farbstoffs in einem Tintenträgermittel, wobei der Rhodamin-Farbstoff Acid Red 52 ist.
2. Die Tintenstrahlintenformulierung gemäß Anspruch 1, bei der der metallisierte Magenta-Farbstoff ein Kupfer enthaltender Farbstoff ist.
3. Die Tintenstrahlintenformulierung gemäß Anspruch 1, bei der der metallisierte Magenta-Farbstoff ein Nickel enthaltender Farbstoff ist.
4. Die Tintenstrahlintenformulierung gemäß Anspruch 2, bei der der Kupfer enthaltende Farbstoff aus der Gruppe ausgewählt ist, die im Wesentlichen aus Reactive Red 23, pacified Reactive Red 23 und Gemischen derselben besteht.
5. Die Tintenstrahlintenformulierung gemäß Anspruch 1, bei der die Menge an Rhodamin-Farbstoff ausreichend ist, um eine Absorbanz von 0,15 bei einer Verdünnung von 1:10.000 zu erzielen, wie sie bei einer Spitzenabsorbanzwellenlänge gemessen wird, die zwischen 500 und 600 nm liegt.
6. Die Tintenstrahlintenformulierung gemäß Anspruch 1, bei der die Menge an metallisiertem Magenta-Farbstoff ausreichend ist, um eine Absorbanz von 0,04 bei einer Verdünnung von 1:10.000 zu erzielen, wie sie bei einer Spitzenabsorbanzwellenlänge gemessen wird, die zwischen 500 und 600 nm liegt.
7. Ein Verfahren zum Herstellen einer Tintenstrahlintenformulierung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, das folgenden Schritt umfasst:
Mischen einer effektiven Menge an Acid Red 52 und einer effektiven Menge eines metallisierten Magenta-Farbstoffs in einem Tintenträgermittel.
8. Ein Verfahren zum Herstellen eines Tintenstrahlbildes, das eine Farbintensität von zumindest 57 auf einfachem Papier und eine Lichtechtheit von zumindest etwa 5 Jahren auf einem Papier von Photoqualität aufweist, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
a) Bereitstellen einer Tintenformulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6; und

b) Aufbringen der Tintenstrahl-tinte auf ein Druckmedium unter Verwendung eines Tintenstrahlstiftes.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIGUR 1



FIGUR 2

