



**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

 Anmeldenummer: 88810092.2

 Int. Cl.4: **B 41 M 1/26**  
**D 21 H 1/28**

 Anmeldetag: 15.02.88

 Priorität: 18.02.87 CH 599/87

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**31.08.88 Patentblatt 88/35**

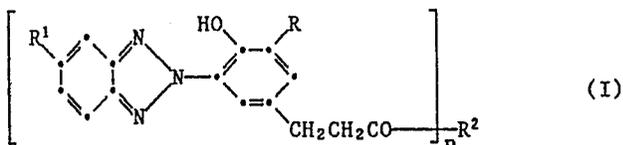
 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE FR GB IT NL**

 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**  
**Klybeckstrasse 141**  
**CH-4002 Basel (CH)**

 Erfinder: **Laver, Hugh, Dr.**  
**Route de Schiffenen 12**  
**CH-1700 Fribourg (CH)**

 Verwendung von bestimmten Benztriazolderivaten als Lichtschutzmittel für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck.

 UV-Absorber der Formel I,



worin n 1 bis 4 ist, R H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl bedeutet, R<sup>1</sup> H, Cl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy bedeutet und R<sup>2</sup> eine n-wertige hydrophile Gruppe ist, eignen sich in besonderer Weise zur Lichtstabilisierung von Tintenstrahl-Drucken. Hierbei wird die Verbindung der Formel I dem Aufzeichnungsmaterial zugesetzt, bevorzugt in einer Oberflächenbeschichtung. Solche Verbindungen haben ausserdem den Vorteil, das sie besonders stabile Emulsionen bilden.

## Beschreibung

Verwendung von bestimmten Benztriazolderivaten als Lichtschutzmittel für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahl Druck

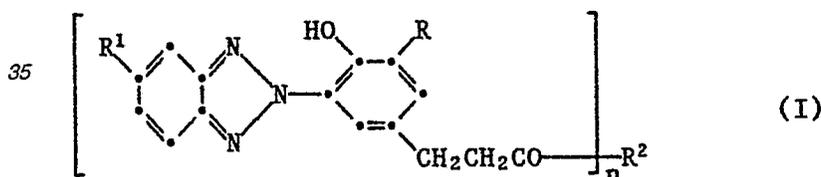
5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von bestimmten UV-Absorben vom Typ der 2-(2-Hydroxyphenyl)-benztriazole als Lichtschutzmittel für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahl Druck sowie die mittels dieser Verbindungen gegen Lichtschädigung stabilisierten Aufzeichnungsmaterialien.

Das Drucken mittels Tintenstrahl ist ein sehr schnelles Druckverfahren, das durch elektrische Signale gesteuert werden kann. Dabei wird ein feiner Strahl von Tintentröpfchen durch eine Düse auf das Aufzeichnungsmaterial gespritzt. Die Tinte ist eine Lösung eines Farbstoffes in einem wässrigen oder nicht-wässrigen Lösungsmittel. Das Aufzeichnungsmaterial soll den Farbstoff der Tinte rasch und dauerhaft aufnehmen. Meist verwendet man hierfür besonders präparierte Papiere oder Plastikfolien, die mit einer farbstoffbindenden Schicht beschichtet sind. Wegen der Feinheit der Düsen werden Pigmente kaum verwendet, sondern vorwiegend Farbstoffe, die im Medium des Tintenstrahls vollständig gelöst sind. Diese Farbstoffe haben allerdings generell eine geringere Lichtecktheit als die in konventionellen Druckfarben üblichen Farb-Pigmente. Als Folge davon sind im Tintenstrahl Druck hergestellte Aufzeichnungen unter Lichtzutritt nur beschränkt lagerfähig. Bei längerer Lagerung am Licht beginnen sie zu verblassen oder sich zu verfärben.

Um dieses Problem zu lösen, hat man bereits vorgeschlagen (US-A-4,256,493), der Tinte einen wasserlöslichen UV-Absorber zuzusetzen. Durch Interaktion mit dem Farbstoff können dabei in der Tinte feste Teilchen ausfallen, die die feine Düse verstopfen. Man ist daher den anderen Weg gegangen und setzt dem Aufzeichnungsmaterial Lichtschutzmittel zu. So wird in der GB-A-2 088 777 der Zusatz von UV-Absorbern vom Benztriazol-Typ in Kombination mit sterisch gehinderten Phenolen vorgeschlagen als Massnahme gegen das Ausbleichen der Farbstoffe. Diese Additive werden in gelöster Form einer Beschichtungsmasse aus farblosen Füllstoffen, einem Bindemittel und einem Farbstoffrezeptor oder Beizmittel zugemischt, die auf eine Seite des Aufzeichnungsmaterials (meist Papier) aufgetragen wird. Der Lichtschutz von Hardcopy-Drucken, einschliesslich Tintenstrahl-Drucken, durch Zusatz von UV-Absorbern verschiedener Typen zum Aufzeichnungsmaterial ist in Research Disclosure Nr. 24239 (1984, 284) beschrieben.

Es wurde nun gefunden, dass sich bestimmte UV-Absorber vom Benztriazol-Typ besonders für diesen Zweck eignen. Es handelt sich um Verbindungen der Formel I



40 worin n 1 bis 4 ist,

R Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl bedeutet,

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy bedeutet und im Falle von n = 1 auch -COOR<sup>3</sup> bedeutet und

R<sup>2</sup> a) im Falle von n = 1 eine Gruppe -OR<sup>3</sup> oder NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> bedeutet,

45 b) im Falle von n = 2 eine zweiwertige Gruppe -O-R<sup>6</sup>-O-, -O-R<sup>6</sup>-N(R<sup>7</sup>)-, -N(R<sup>7</sup>)-R<sup>8</sup>-N(R<sup>7</sup>)- oder

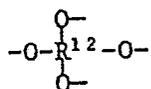


bedeutet,

c) im Falle von n = 3 eine dreiwertige Gruppe -O- $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{R}^{11}}}$ -O- oder -N(R<sup>7</sup>)-R<sup>8</sup>- $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$ -R<sup>8</sup>-N(R<sup>7</sup>)- bedeutet und

d) im Falle von n = 4 eine vierwertige Gruppe

55

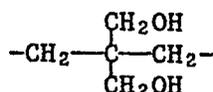


60

oder -N(R<sup>7</sup>)-R<sup>8</sup>- $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$ -R<sup>8</sup>- $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}$ -R<sup>8</sup>-N(R<sup>7</sup>)- bedeutet, worin

R<sup>3</sup> Wasserstoff, durch ein oder mehrere -OH oder -O-COR<sup>10</sup> substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, durch ein oder mehrere -O- oder -N(R<sup>7</sup>)-unterbrochenes C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, das durch ein oder mehrere Gruppen -OH oder

-O-COR<sup>10</sup> substituierte sein kann, unsubstituiertes oder durch -OH substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch -OH substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Phenylalkyl oder -Alkylphenylalkyl, Glycidyl, Furfuryl oder eine Glykosylgruppe bedeutet, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, durch -O- oder -N(R<sup>7</sup>)- unterbrochenes C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Phenylalkyl oder -Alkylphenylalkyl bedeutet oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinring bilden, R<sup>6</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylen, C<sub>4</sub>-Alkinylen, Cyclohexylen, durch ein oder mehrere -O- oder -N(R<sup>7</sup>)- unterbrochenes C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylen oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-R<sup>9</sup>-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- oder

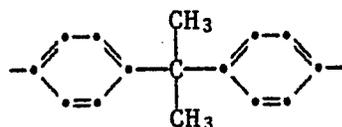


bedeutet,

R<sup>7</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl bedeutet,

R<sup>8</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen sein kann, bedeutet

R<sup>9</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, durch ein oder mehrere -O- unterbrochenes C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen oder eine Gruppe



bedeutet,

R<sup>10</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Phenyl bedeutet,

R<sup>11</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkantriyl und

R<sup>12</sup> C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkantetrayl bedeutet.

Einige der Verbindungen der Formel I sind in der EP-A-57 160 als Stabilisatoren für organische Materialien, wie z.B. Polymere, Lacke oder photographische Materialien, beschrieben. Dort ist auch die Herstellung dieser Verbindungen beschrieben. Soweit die Verbindungen neu sind, können sie in Analogie dazu hergestellt werden. In der Research Disclosure Nr. 22 519 (1983 [1],6) wird die Verwendung solcher Benzotriazole als Lichtschutzmittel für Reproduktionsmaterialien und für die darin enthaltenen Farbstoffe vorgeschlagen. Erwähnt ist dort auch die Verwendung in Tinten. Eine Verwendung in Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck ist dort nicht erwähnt.

R als C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl kann z.B. Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Butyl, tert. Butyl, sec. Butyl, tert. Pentyl, sec. Pentyl, n-Hexyl, sec. Hexyl, n-Octyl, ditert. Octyl, sec. Decyl oder n-Dodecyl sein. R als Cycloalkyl kann insbesondere Cyclohexyl sein. R als Phenylalkyl kann insbesondere  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl sein. R ist bevorzugt ein verzweigter Alkylrest, insbesondere tert. Butyl.

R<sup>1</sup> als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -Alkoxy kann z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, tert. Butyl, Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, Butoxy oder tert. Butoxy sein.

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>10</sup> als C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl kann unverzweigtes oder verzweigtes Alkyl sein, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec. Butyl, Isobutyl, tert. Butyl, n-Pentyl, Isopentyl, n-Hexyl, 2-Ethylbutyl, n-Octyl, Isooctyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3,3-Tetraethylbutyl, n-Decyl, Isodecyl, n-Dodecyl, 1,1,7,7-Tetramethyloctyl, n-Tetradecyl oder n-Octadecyl.

R<sup>3</sup> als durch -OH oder -OCOR<sup>10</sup> substituiertes Alkyl kann z.B. 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl, 3-Hydroxybutyl, 2,3-Dihydroxypropyl, 2,2-Di(hydroxymethyl)-propyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 8-Hydroxyoctyl, 2-Acetoxyethyl, 2-Propionyloxyethyl, 2-Octanoyloxypropyl, 2,3-Diacetyloxypropyl oder 4-Acetoxybutyl sein.

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> als durch -O- oder -N(R<sup>7</sup>)- unterbrochenes C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl können z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Octyloxyethyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl, 5-Hydroxy-3-oxapentyl oder 11-Hydroxy-3,6,9-trioxaundecyl sein. R<sup>3</sup> Insbesondere ein Rest  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CH}_3$  mit m = 2-10.

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl können z.B. Hydroxymethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxybutyl sein.

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> als C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl können z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Cyclooctyl oder Cyclododecyl sein.

R<sup>3</sup> kann auch durch OH substituiertes Cycloalkyl sein, z.B. 4-Hydroxycyclohexyl.

R<sup>3</sup> als C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, das durch OH substituiert sein kann, kann z.B. Vinyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl-1, Oleyl oder 4-Hydroxy-2-butenyl-1 sein. R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> als C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl können insbesondere Allyl sein.

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> als C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Phenylalkyl oder -Alkylphenylalkyl können z.B. Benzyl, 2-Phenylethyl, 1-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl-2, 4-Methylbenzyl oder 4-Octylbenzyl sein.

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> als durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl können z.B. 4-Tolyl, 4-Isopropylphenyl, 3-Methoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-Fluorphenyl oder 4-Chlorphenyl sein.

R<sup>6</sup> und R<sup>9</sup> als C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen können verzweigtes oder geradkettiges Alkylen sein, wie z.B. 1,2-Ethylen, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa- oder Octamethylen, 2,2-Dimethyl-1,3-propylen, 1,2-Propylen oder 1,2-Butylen. R<sup>8</sup> als C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen kann darüber hinaus auch z.B. Deca- oder Dodecamethylen sein.

R<sup>6</sup> als Alkenylen oder Alkinylen kann z.B. 2-Butenylen-1,4, 2-Butinylen-1,4 oder 2-Methyl-2-butenylen-1,4 sein.

R<sup>6</sup> und R<sup>9</sup> als durch -O- oder -N(R<sup>7</sup>)- unterbrochenes Alkylen kann z.B. 3-Oxapenteylen-1,5, 3,6-Dioxaocteylen-1,8, 3,6,9-Trioxaundecylen-1,11, 3-(Methylaza)-penteylen-1,5 oder 3,9-Dioxa-5-(methylaza)-undecylen-1,11 sein. R<sup>6</sup> ist insbesondere ein Rest  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  mit m = 1-6.

R<sup>11</sup> als Alkantriyil-Rest kann z.B. Propan-1,2,3-triyil oder ein Rest CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> sein. R<sup>12</sup> als Alkantetrayl-Rest kann z.B. Butan-1,2,3,4-tetrayl oder ein Rest C(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> sein.

Bevorzugt verwendet man Verbindungen der Formel I, worin n 1 oder 2 ist, R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist, R<sup>1</sup> Wasserstoff, Chlor oder Methoxy bedeutet,

R<sup>2</sup> a) im Falle von n = 1 eine Gruppe -OR<sup>3</sup> oder -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> bedeutet,

b) im Falle von n = 2 eine Gruppe -O-R<sup>6</sup>-O- bedeutet, wobei

R<sup>3</sup> Wasserstoff, durch 1 bis 3 OH-Gruppen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, durch ein oder mehrere -O- unterbrochenes C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, das durch ein oder mehrere -OH substituiert sein kann, Cyclohexyl oder Allyl bedeutet, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxyalkyl bedeuten oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin oder Morpholinring bilden,

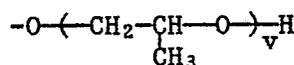
R<sup>6</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, durch ein oder mehrere -O- unterbrochenes C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylen oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-R<sup>9</sup>-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- bedeutet, und

R<sup>9</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen oder durch ein oder mehrere -O- unterbrochenes C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen bedeutet.

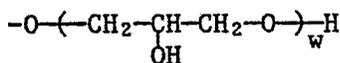
Bevorzugt sind darunter solche Verbindungen der Formel I, worin R tert. Butyl ist.

Je nach der Bedeutung von R<sup>2</sup> sind die Verbindungen der Formel I Carbonsäuren, Carbonsäureester oder Carbonsäureamide. Besonders geeignet sind die Ester, insbesondere die Verbindungen der Formel I, worin n 1 oder 2 ist und R<sup>2</sup> eine Gruppe -OR<sup>3</sup> oder -O-R<sup>6</sup>-O- ist.

Besonders bevorzugt verwendet man Verbindungen der Formel I, worin n 1 oder 2 ist, R<sup>1</sup> Wasserstoff, Chlor oder Methoxy bedeutet, R<sup>2</sup> a) im Falle von n = 1 eine Gruppe der Formel  $-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_u\text{H}$ ,

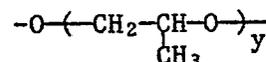


oder



bedeutet, worin u 1-9, v 1-6 und w 1-6 ist,

b) im Falle von n = 2 eine Gruppe der Formel  $-\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_x$  oder

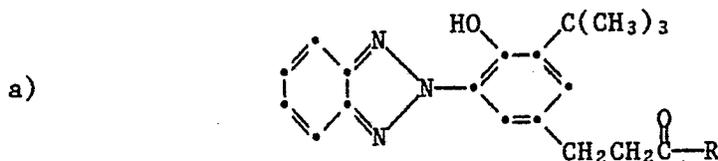


bedeutet, worin x 1-7 und y 1-4 ist.

Bevorzugt sind ferner Verbindungen der Formel I, worin n = 1 ist, R<sup>1</sup> -COOR<sup>3</sup> ist und R<sup>2</sup> -OR<sup>3</sup> ist.

Bevorzugt verwendet man solche Verbindungen der Formel I, die bei Raumtemperatur flüssig sind.

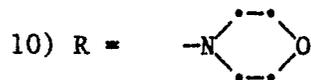
Beispiels für einzelne Verbindungen der Formel I sind die Verbindungen der folgenden Formeln:



- 1) R = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
- 2) R = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9-n</sub>
- 3) R = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH
- 4) R = -O  $\leftarrow$  CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O  $\rightarrow$ <sub>2</sub> H
- 5) R = -O  $\leftarrow$  CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O  $\rightarrow$ <sub>3</sub> H

- 6) R = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O -  $\xrightarrow{3}$  CH<sub>3</sub>  
 7) R = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O -  $\xrightarrow{4}$  H  
 8) R = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O -  $\xrightarrow{m}$  H m = 5-7  
 9) R = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O -  $\xrightarrow{m}$  CH<sub>3</sub> m = 5-7

5



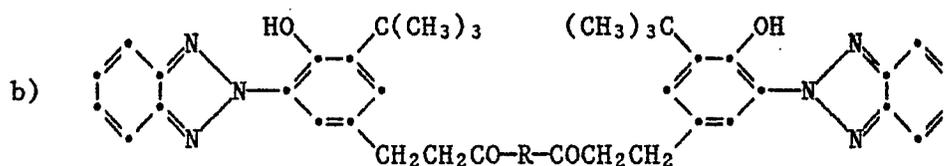
10

- 11) R = -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-n  
 12) R = -NHC(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>  
 13) R = -OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH  
 14) R = -OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-n  
 15) R = -OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>  
 16) R = -NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 17) R = -OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>  $\begin{matrix} \text{CH-C} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$  4H<sub>9</sub>-n  
 18) R = -O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>-n  
 19) R = -O - CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O -  $\xrightarrow{2}$  H  
 20) R = -O - CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O -  $\xrightarrow{m}$  H m = 3-6  
 21) R = -O - CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O -  $\xrightarrow{m}$  -CH<sub>3</sub> m = 3-6  
 22) R = -O - CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O -  $\xrightarrow{2}$  H  
 23) R = -O - CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O -  $\xrightarrow{m}$  H m = 3-5

15

20

25

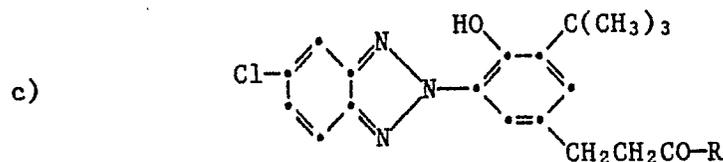


30

- 24) R = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-  
 25) R = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O -  $\xrightarrow{2}$   
 26) R = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O -  $\xrightarrow{3}$   
 27) R = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O -  $\xrightarrow{4}$   
 28) R = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O -  $\xrightarrow{m}$  m = 5-7  
 29) R = -O - CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-O -  $\xrightarrow{2}$   
 30) R = -O - CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)-O -  $\xrightarrow{3}$   
 31) R = -O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-

35

40

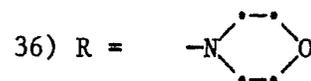


45

50

- 32) R = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH  
 33) R = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O -  $\xrightarrow{3}$  H  
 34) R = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O -  $\xrightarrow{m}$  H m = 5-7  
 35) R = -NH-C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>

55



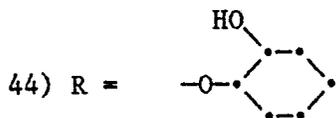
60

- 37) R = -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-n  
 38) R = -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>  
 39) R = -OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-OC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>  
 40) R = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-n

65

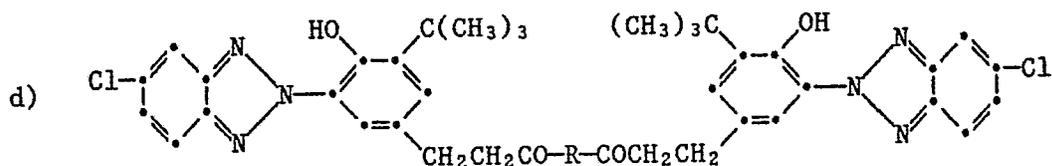
- 41) R = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 42) R = -OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-OCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>  
 43) R = -OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-OC<sub>4</sub>H<sub>9-n</sub>

5



10

15

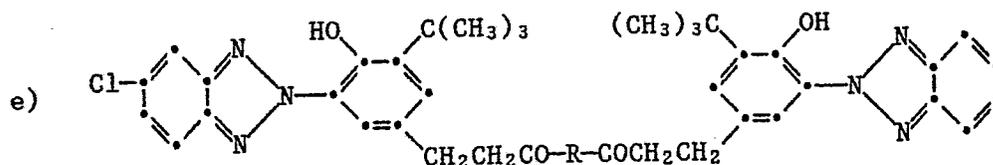


20

- 45) R = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-  
 46) R = -O ← CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O →<sub>3</sub>  
 47) R = -O ← CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O →<sub>m</sub> m = 5-7  
 48) R = -OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>O-

25

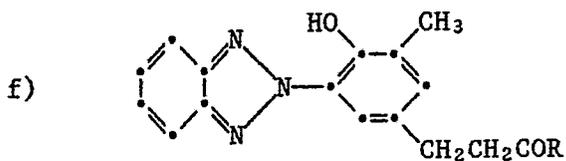
30



35

- 49) R = -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-  
 50) R = -O ← CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O →<sub>3</sub>  
 51) R = -O ← CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O →<sub>m</sub> m = 5-7

40

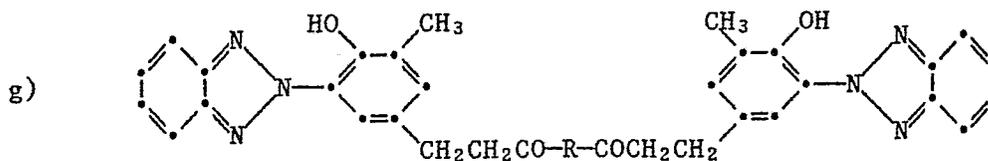


45

- 52) R = -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>  
 53) R = -O ← CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O →<sub>2</sub>-H  
 54) R = -O ← CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O →<sub>4</sub> C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 55) R = -OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH  
 56) R = -O ← CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O →<sub>m</sub> H m = 8-10

50

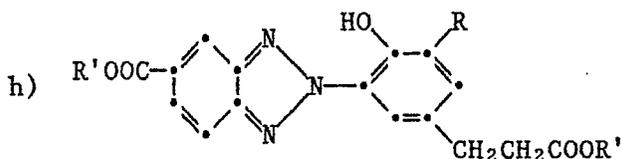
55



60

- 57) R = -O ← CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O →<sub>2</sub>  
 58) R = -O ← CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O →<sub>4</sub>  
 59) R = -O ← CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O →<sub>m</sub> m = 8-10

65



60) R = tert.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> R' = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>

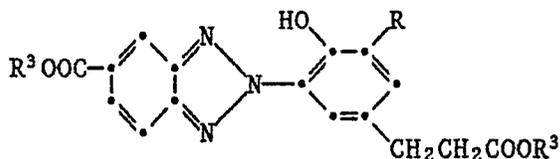
61) R = tert.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> R' = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

62) R = CH<sub>3</sub> R' = -O - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>

Bei der Herstellung dieser Verbindungen fallen oft Gemische von mehreren Verbindungen der Formel I an. Beispielsweise kann bei der Veresterung eines Diols der Monoester neben dem Diester entstehen. Polyalkylenglykole sind oft technische Gemische mit verschiedenem Oxyalkylierungsgrad. Verwendet man solche als Diole, so erhält man entsprechende Gemische von Verbindungen der Formel I. Solche Gemische sind für die erfindungsgemässe Verwendung genauso gut zu gebrauchen wie einheitliche Verbindungen. Da solche Gemische meist flüssig sind, können sie sogar von besonderem Vorteil sein.

Beispiele hierfür sind die vorhin aufgezählten Verbindungen 8), 20), 21), 23), 28), 34), 47) und 51) oder Gemische von 3) und 24), von 19) und 29), von 33) und 46) oder von 5), 26), 33) und 46).

Neue Verbindungen und als solche auch Gegenstand der Erfindung sind die Verbindungen der Formel II,



worin R und R<sup>3</sup> die eingangs gegebenen Bedeutungen haben.

Gegenüber den in Research Disclosure Nr. 24239 vorgeschlagenen UV-Absorbern vom Benzotriazol-Typ zeichnen sich die erfindungsgemäss verwendeten Benzotriazole durch eine erhöhte Hydrophililität aus. Es war aber nicht zu erwarten, dass sich hydrophile UV-Absorber als Lichtschutzmittel für Tintenstrahl-druck-Aufzeichnungsmaterialien besonders eignen. Die Wirkung der UV-Absorber besteht bekanntlich in einer Ausfilterung des kurzwelligeren Lichtes (200-400 nm) und diese Wirkung sollte nur vom Wellenlängenbereich der Lichtabsorption des Moleküls abhängen, aber von sonstigen Eigenschaften des Moleküls unabhängig sein. Insofern war die hohe Wirksamkeit der erfindungsgemässe UV-Absorber überraschend.

Ausserdem lassen sich die Verbindungen der Formel I gut dispergieren. Sie ergeben in Kombination mit geeigneten Tensiden sehr stabile Oel-in-Wasser-Emulsionen mit sehr kleinem Tröpfchendurchmesser. Ferner wurde gefunden, dass solche erfindungsgemässen Emulsionen beim Auftrocknen nicht agglomerieren, wodurch der UV-Absorber auf dem Aufzeichnungsmaterial in sehr homogener Verteilung vorliegt, während entsprechende Emulsionen oder Dispersionen mit den in Research Disclosure Nr. 24239 angegebenen UV-Absorbern beim Auftrocknen zur Agglomeration des UV-Absorbers neigen.

Das Aufzeichnungsmaterial ist ein zweidimensionales Flächengebilde, das aus einer oder mehreren Schichten bestehen kann. Die Trägerschicht besteht üblicherweise aus Papier oder einer Plastik-Folie oder einem Laminat solcher Materialien. Die Trägerschicht kann einseitig oder beidseitig beschichtet sein mit einem Material, das besonders aufnahmefähig für die Tintenfarbstoffe ist. Das Aufzeichnungsmaterial kann transparent sein, beispielsweise im Falle von Projektionsfolien. Meist ist das Aufzeichnungsmaterial jedoch nicht transparent und wird in der Aufsicht gelesen.

Der erfindungsgemässe UV-Absorber kann bereits bei der Herstellung des Trägermaterials in dieses inkorporiert werden, beispielsweise bei der Herstellung von Papier durch Zusatz in die Papiermasse, oder bei der Herstellung von Plastikfolien durch Zusatz zum Polymeren vor der Extrusion. Eine zweite Applikationsmethode ist das Besprühen des Trägermaterials mit einer Lösung des UV-Absorbers in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel.

Meist wird jedoch eine farbstoffaffine Schicht auf das Trägermaterial aufgebracht und in diesem Fall setzt man den erfindungsgemässen UV-Absorber der Beschichtungsmasse zu. Diese Beschichtungsmassen bestehen üblicherweise aus einem festen Füllstoff und einem Bindemittel sowie kleineren Anteilen an Additiven.

Der Füllstoff ist der mengenmässige Hauptbestandteil der Beschichtungsmasse. Beispiele für übliche Füllstoffe sind Kalk, Kreide, Silika, Kaolin, Talk, Ton, Ca-, Mg- oder Al-Silikate, Gips, Baryt, Zeolith, Bentonit, Diatomeenerde, Vermiculit, Titandioxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, Stärke oder die in JP-A-85/260 377 beschriebene oberflächenmodifizierte Silika.

Das Bindemittel bindet den Füllstoff unter sich und an das Trägermaterial. Es kann als wässrige Lösung, organische Lösung oder wässrige Dispersion eingesetzt werden. Beispiele für gebräuchliche Bindemittel sind

Polyvinylalkohol, partielle hydrolysiertes Polyvinylacetat, Cellulose-ether, Polyvinylpyrrolidon und dessen Copolymere, Polyethylenoxid, Salze von Polyacrylsäure, Natriumalginat, oxidierte Stärke, Gelatine, Casein, Pflanzengummi, Dextrin, Albumin, Dispersionen von Polyacrylaten oder Acrylat-Methacrylat-Copolymeren, Latices von Natur- oder Synthesekautschuk, Poly(meth)acrylamid, Polyvinylether, Polyvinylester, Copolymere von Maleinsäure, Melaminharze, Harnstoffharze oder chemisch modifizierte Polyvinylalkohole, wie in den JP-A-86/134 290 oder 86/134 291 beschrieben.

Dem Bindemittel kann ein Farbstoffrezeptor oder Beizmittel zugesetzt werden, den den Farbstoff fester an die Beschichtung fixieren. Farbstoffrezeptoren für saure Farbstoffe sind kationischer oder amphoterer Natur. Beispiele für kationische Rezeptoren sind polymere Ammoniumverbindungen wie z.B. Polyvinylbenzyl-trimethylammoniumchlorid, Polydiallyl-dimethylammoniumchlorid, Polymethacryloxyethyl-dimethyl-hydroxyethylammonium-chlorid, Polyvinylbenzylmethylimidazolium-chlorid, Polyvinylbenzyl-picoliniumchlorid oder Polyvinylbenzyl-tributylammoniumchlorid. Weitere Beispiele sind basische Polymere wie z.B. Poly-(dimethylaminoethylmethacrylat), Polyalkylenpolyamine und deren Kondensationsprodukte mit Dicyandiamid, Amin-Epichlorhydrin-Polykondensate oder die in den JP-A-82/36 692, 82/64 591, 82/187 289, 82/191 084, 83/177 390, 83/208 357, 84/20 696, 84/33 176, 84/96 987, 84/198 199, 85/49 990, 85/71 796, 85/72 785, 85/161 188, 85/187 582, 85/189 481, 85/189 482, 86/14 979, 86/43 593, 86/57 379, 86/57 380, 86/58 788, 86/61 887, 86/63 477, 86/72 581, 86/95 977, 86/134 291 oder in den US-A-4 547 405 und 4 554 181 sowie in der DE-A-3 417 582 beschriebenen Verbindungen. Ein Beispiel für amphotere Farbstoff-Rezeptoren ist die Gelatine.

Die farbstoffbindende Beschichtung kann eine Reihe weiterer Additive enthalten, wie z.B. Antioxidantien, Lichtschutzmittel (darunter auch UV-Absorber, die nicht den erfindungsgemässen UV-Absorbern angehören), Viskositätsverbesserer, optische Aufheller, Biocide oder/und Antistatika.

Beispiele für geeignete Antioxidantien sind insbesondere sterisch gehinderte Phenole und Hydrochinone, wie z.B. die in der GB-A-2 088 777, oder den JP-A-85/72 785, 85/72 786 und 85/71 796 aufgeführten Antioxidantien.

Beispiele für geeignete Lichtschutzmittel sind insbesondere organische Nickelverbindungen und sterisch gehinderte Amine, wie z.B. die in den JP-A-83/152 072, 86/146 591, 86/163 886, 85/72 785 und 86/146 591 oder die in der GB-A-2 088 777, JP-A-84/169 883 und 86/177 279 erwähnten Lichtschutzmittel.

Ist der erfindungsgemäss verwendete UV-Absorber eine Flüssigkeit, so kann man diese Zusätze direkt im UV-Absorber lösen. Oder man löst sie in einem organischen Lösungsmittel vor und mischt sie mit dem flüssigen UV-Absorber oder mit einer Lösung des UV-Absorbers in einem organischen Lösungsmittel.

Vorzugsweise werden wässrige Beschichtungsmassen verwendet. In diesem Fall müssen der UV-Absorber und die sonstigen Additive in der Beschichtungsmasse möglichst homogen dispergiert werden. Ist der UV-Absorber flüssig, so kann er nach Zugabe oberflächenaktiver Mittel direkt im Bindemittel oder in der Beschichtungsmasse dispergiert werden. Ist der UV-Absorber fest oder viskos, so empfiehlt es sich, diesen in einem organischen Lösungsmittel zu lösen und diese Lösung in der Beschichtungsmasse zu dispergieren.

Als Lösungsmittel verwendet man vorzugsweise ein schwer-flüchtiges Lösungsmittel, damit der UV-Absorber auch nach längerer Lagerung des Aufzeichnungsmaterials im flüssigen Zustand bleibt. Zur Herstellung der Dispersionen setzt man jedoch meist noch ein flüchtiges Hilfs lösungsmittel zu, welches während des Herstellungsprozesses des Aufzeichnungsmaterials wieder entfernt wird. Beispiele für schwerflüchtige Lösungsmittel sind organische Flüssigkeiten von öligem Charakter und mit hohem Siedepunkt, wie z.B. Phthalsäureester (z.B. Dimethyl-, Diethyl-, Dibutyl-, Diamyl-, Dihexyl-, Diheptyl-, Dioctyl-, Dinonyl- oder Didecylphthalat, oder Dibutyl-chlorphthalat), Glycolsäureester (z.B. Butylphthalylbutylglycolat), Phenole (z.B. 2,4-Di-n-amyphenol, 2,4-Di-tert.amylphenol), Phosphorsäureester (z.B. Diphenyl-, Triphenyl-, Tricresyl-, Cresyl-diphenyl-, Dioctyl-, Dioctyl-butyl-, Trioctyl-, Tridecyl-, Trixylenyl-, Tri(isopropylphenyl)-, Tributyl-, Trihexyl-, Trinonyl-, Trioctyl- oder Tri(butoxyethyl)-phosphat), Citronensäureester (z.B. O-Acetyl-triethyl-, -tributyl-, -triethyl-, -trioctyl-, -trinonyl- oder -tridecylcitrat), Benzoesäureester (z.B. Butyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Octadecyl- oder Oleyl-benzoat), Ester von substituierten Benzoesäuren (z.B. Butyl-2-methoxybenzoat, Pentyl-o-methylbenzoat, Decyl-p-methylbenzoat, Lauryl-o-chlorbenzoat, Propyl-2,4-dichlorbenzoat, Oleyl-2,4-dichlorbenzoat oder Octyl-n-methoxybenzoat), Fettsäureester und Dicarbonsäureester (z.B. Hexadecyl-myristat, Dibutylsebacat, Dibutoxyethyl-succinat, Dioctyl-adipat, Dioctylazelat, Benzyl-caprylat), Ester von Polyolen (z.B. Decamethylenglykoldiacetat, Triacetyl- oder Tributylol-glycerin, Pentaerythritetracapronat, oder Isosorbit-dicaprylat), Fettsäureamide (z.B. N,N-Dimethyl-, N,N-Diethyl- oder N,N-Dibutyllaurylamid), chlorierte Paraffine, aliphatische oder aliphatisch-aromatische Ether (z.B. Glycerin-trialkylether, Glycerin-1,3-dialkylether, n-Pentadecylphenylether oder 3-Pentadecylphenyl-ethylether), Alkyl-arylcabamate (z.B. Ethyl-N,N-diphenyl-carbamate) oder Mischungen solcher Flüssigkeiten.

Als flüchtige Lösungsmittel kann man Flüssigkeiten, die nicht höher als 150°C sieden, verwenden. Beispiele hierfür sind Niederalkylacetate oder -propionate (z.B. Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, Butyl-acetat, Methyl- oder Ethylpropionat), Ethylformiat, Diethyl-carbonat, niedere Chloralkane (z.B. Tetrachlormethan, Di- und Trichlorethylen, 1,2-Dichlorpropan, Chloroform oder Amylchlorid), Ketone (z.B. Aceton, Methyl-ethyl-ke-ton, Diethylketon oder Methyl-isobutyl-ke-ton), Ether (z.B. Diisopropylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan), Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol), Monoether von Diolen (z.B. Ethylenglykolmonomethylether oder -monoethylether), Kohlenwasserstoffe (z.B. Cyclohexan, Methylcyclohexan, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol), Nitromethan, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylformamid,

Tetrahydrothiophen-dioxid, Butyrolacton oder 1,2-Dimethoxyethan.

Diese Hilfslösungsmittel dienen zur besseren Dispergierung des UV-Absorbers oder seiner Lösung in hochsiedendem Lösungsmittel. Ist jedoch der UV-Absorber eine Flüssigkeit von niedriger Viskosität, die sich auf Grund eines polaren oder hydrophilen Charakters gut dispergieren lässt, so ist kein Lösungsmittel notwendig, dies ist bei vielen der erfindungsgemäss verwendeten UV-Absorbern der Fall. Dadurch kann die Herstellung der Emulsionen vereinfacht werden, es entfällt die Rückgewinnung des Hilfslösungsmittels.

Falls ein Hilfslösungsmittel verwendet wird, so muss dieses vor dem Beschichtungsvorgang wieder entfernt werden. Dies kann durch Erwärmen und/oder Vakuumbehandlung geschehen, z.B. in einem Vakuum-Sprühverdampfer oder einem Vakuum-Rotationsverdampfer.

Wenn das Bindemittel der Beschichtungsmasse eine wässrige Lösung, eine Dispersion oder ein Latex ist, so muss die ölige Phase des UV-Absorbers oder seiner Lösung in der wässrigen Phase homogen dispergiert werden und diese Dispersion soll eine möglichst lange Topfzeit haben, während deren sich die dispergierten Oeltröpfchen nicht vergrössern oder sich die Dispersion entmischt. Dies ist möglich - abgesehen von der Verwendung von Lösungsmitteln - durch Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, durch Zusatz von Kolloiden zur wässrigen Phase sowie durch entsprechend intensive Misch- und Dispergiermaschinen.

Beispiele für geeignete Dispergiermaschinen sind Ultraschall-Geräte, Turbo-Rührer, Homogenisatoren, Kolloidmühlen, Perlmühlen, Sandmühlen oder Hochgeschwindigkeits-Rührer.

Beispiele für Kolloide, die der wässrigen Phase zugesetzt werden und die gebildeten Dispersionen stabilisieren, sind Polyvinylalkohol, Cellulose-ether, Polyethylenoxid, Salze von Polyacrylsäure, Gelatine, Pflanzengummi, Dextrin, Casein oder Albumin. Diese Kolloide sind gleichzeitig auch Bindemittel.

Beispiele für oberflächenaktive Dispergierhilfsmittel können nicht-ionische, amphotere, anionische oder kationische Tenside sein. Beispiele für nicht-ionische Tenside sind Ester oder Ether von Polyethylenoxiden oder Polypropylenoxiden oder von deren Copolymeren, Fettsäurealkanolamide, ethoxylierte Alkanolamide, partielle Fettsäureester von Polyolen (z.B. von Glycerin, Polyglycerin, Sorbit, Pentaerythrit oder Sucrose), N-Alkyl-morpholine oder langkettige Aminoxide.

Beispiele für amphotere Tenside sind Fettsäureamidoalkyl-betaine, Fettsäureamidoalkyl-sultaine, Fettsäureimidazolin-betaine, N-Alkyl- $\beta$ -aminopropionsäuren oder Alkylen-bis(amidoalkylglycinate).

Beispiele für anionische Tenside sind Alkali- oder Ammoniumsalze von Fettsäuren, von Alkylsulfaten, von Amido-ethylenoxid-sulfaten, von Alkyl- oder Alkylaryl-sulfosäuren, von N-Alkyl- und N-Acyl-aurinen, von Fettsäure-isethionaten, von Alkyl-sulfosuccinaten, von Ligninsulfonaten, von Petroleum-sulfonaten, von Mono- oder Dialkylphosphaten, von N-Alkylsarkosinen, von Alkylsulfonamidoessigsäuren, von Alkyl-lactaten, von Monoalkyl-succinaten, von Fettsäure-Protein-Kondensationsprodukten, von (Alkyl)Naphthensäuren, von Abietinsäuren, von sulfonierten Fettsäuren oder von N-Acyl-aminocarbonsäuren.

Beispiele von kationischen Tensiden sind die quaternären Ammoniumsalze von langkettigen Fettaminen und Benzylaminen, Imidazolium-, Pyridinium-, Picollinium- oder Morpholiniumsalze mit langkettigen Alkylresten, quaternäre Ammoniumsalze von langkettigen Alkylamidoalkylaminen oder Bis-ammoniumsalze von quaternären Diaminen.

Das Tensid kann in der Olephase oder in der Wasserphase oder in beiden Phasen vorgelöst werden. Man kann auch in beide Phasen verschiedene Tenside zugeben, diese dürfen aber nicht gegensätzliche Aktivität (kationisch-anionisch) haben.

Im Falle der Verwendung kationischer Tenside kann eine Zerstörung der Oel-in-Wasser-Dispersion beim Zusatz des Füllstoffes eintreten, wenn die Oberfläche des Füllstoffes eine elektronegative Ladung aufweist, wie dies z.B. bei Kieselerde der Fall sein kann. Dieses Problem kann dadurch gelöst werden, dass man die Oberfläche des Füllstoffes vorbehandelt. Hierzu werden meist Silane mit funktionellen Gruppen verwendet, die die elektrische Aufladung der Oberfläche entsprechend modifizieren, wie z.B. 3-(Trimethoxysilyl)propyl-dimethyl-octadecyl-ammoniumchlorid.

Bei Verwendung von Polyvinylalkohol als Bindemittel und Kolloid für die Beschichtungsmasse haben sich als Dispergierhilfsmittel für die ölige Phase, die den UV-Absorber enthält, vor allem folgende Tenside besonders bewährt:

Diisobutyl-phenoxyethyl-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid, Didecyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Talgfettammoniumacetat, Oleyl-dimethylbenzyl-ammoniumchlorid und Alkylarylsulfonate.

Die Wirkung der Alkylarylsulfonate kann durch Zusatz von Netzmitteln noch gesteigert werden, die ebenfalls Tenside sind. Beispiele hierfür sind Natriumdioctylsulfosuccinat und Alkyl-naphthalinsulfonate.

Wenn das Bindemittel der Beschichtungsmasse als Lösung in einem organischen Lösungsmittel appliziert wird, brauchen der UV-Absorber und die sonstigen Zusätze nicht dispergiert werden. Man setzt sie dann direkt der Bindemittellösung zu oder löst sie vorher in einem organischen Lösungsmittel.

Die Beschichtungsmasse wird auf dem Träger, der meist ein Papier ist, aufgetragen und durch Erhitzen getrocknet. Das so präparierte Aufzeichnungsmaterial enthält vorzugsweise 1 bis 5000 mg/m<sup>2</sup>, insbesondere 200-1200 mg/m<sup>2</sup> des UV-Absorbers.

Das so präparierte Aufzeichnungsmaterial, das in seiner Oberflächenschicht mindestens einen der erfindungsgemässen UV-Absorber enthält und die anderen genannten Zusatzstoffe enthalten kann, ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Dieses Aufzeichnungsmaterial hat nicht nur ein gutes Aufnahmevermögen für Tintenstrahl-Farbstoffe, es verleiht dem aufgedruckten Farbstoff ausserdem eine hohe Lichtechtheit. Hierbei spielt es keine Rolle, welche Art die Tinte und der in ihr gelöste Farbstoff ist und welche Art von Druckvorrichtung (printer) verwendet wird.

Bei den heute verwendeten Druckern unterscheidet man solche mit kontinuierlichem und intermittierendem Tintenstrahl. Ferner gibt es drop-on-demand printers, bubble-jet printers, compound-jet printers oder Ionenstrahl-Drucker. Für alle diese apparativen Verfahren lässt sich das erfindungsgemässe Aufzeichnungsmaterial verwenden.

Die Tinten sind meistens wässrige Tinten, sie können aber auch Lösungen des Farbstoffes in einem organischen Lösungsmittel oder in einem geschmolzenen Wachs sein. Wässrige Tinten enthalten meist hoch wasserlösliche Lösungsmittel, wie z.B. Mono-, Di-, Tri- oder höhere Ethylenglykole, Propylenglykol, Butandiol-1,4 oder Ether solcher Glykole, Thiodiglykol, Glycerin und dessen Ether und Ester, Polyglycerin, Mono-, Di- und Triethanolamin, Propanolamin, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Dimethylimidazolidon, Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Diacetonalkohol, Aceton, Methyl-ethyl-ke-ton oder Propylencarbonat.

Wässrige Tinten enthalten wasserlösliche Farbstoffe, wie sie auch für das Färben von natürlichen Fasern bekannt sind. Dies können z.B. Monoazo-, Bisazo- oder Polyazofarbstoffe oder Phthalocyaninfarbstoffe sein. Beispiele hierfür sind Food Black 2, C.I. Direct Black 19, C.I. Sulphur Black 1, Acid Red 35, Acid Yellow 23 oder Kupfer-Phthalocyanine.

Wässrige Tinten können auch verschiedene Additive in kleineren Mengen enthalten, wie z.B. Bindemittel, Tenside, Biocide, Korrosionsinhibitoren, Sequestriermittel, pH-Puffer oder Leitfähigkeitszusätze. Sie können auch wasserlösliche UV-Absorber oder sonstige wasserlösliche Lichtschutzmittel enthalten. Im allgemeinen genügt jedoch die erfindungsgemässe Zugabe eines UV-Absorbers zum Aufzeichnungsmaterial.

Wenn die Tinte eine nicht-wässrige Tinte ist, so stellt sie eine Lösung des Farbstoffes in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch oder in einem geschmolzenen Wachs dar. Beispiele für hierfür verwendete Lösungsmittel sind Alkylcarbitole, Alkylcellsolven, Dialkylformamide, Dialkylacetamide, Alkohole, insbesondere Alkohole mit 1-4 C-Atomen, Aceton, Methyl-ethyl-ke-ton, Diethylketon, Methyl-isobutylketon, Di-isopropylketon, Dibutylketon, Dioxan, Ethylbutyrat, Ethyl-isovalerat, Diethyl-malonat, Diethylsuccinat, Methyl-pelargonat, Butylacetat, Triethylphosphat, Ethylglykol-acetat, Toluol, Xylol, Tetralin, Benzin-Fractionen. Beispiele für feste Wachse als Lösungsmittel sind Stearin- oder Palmitinsäure.

Solche Tinten auf Lösungsmittel-Basis enthalten darin lösliche Farbstoffe wie z.B. Solvent Rot, Solvent Gelb, Solvent Orange, Solvent Blau, Solvent Grün, Solvent Violett, Solvent Braun oder Solvent Schwarz. Auch solche Tinten können noch weitere Additive enthalten, wie sie oben für wässrige Tinten aufgeführt sind.

Die folgenden Beispiele zeigen die Herstellung einer erfindungsgemäss verwendeten Beschichtungsmasse und des daraus erhaltenen Aufzeichnungsmaterials. Sie zeigen ferner die stabilisierende Wirkung des Zusatzes des UV-Absorbers. Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, wenn nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel :

Es werden Beschichtungsmassen auf der Basis Silika/Polyvinylalkohol, enthaltend eine Dispersion eines UV-Absorbers - mit und ohne Zusätze von Tricresylphosphat als ölige Phase -bereitet. Im Falle der Mitverwendung von Tricresylphosphat (TCP) wird dieses im Gewichtsverhältnis UV-Absorber: TCP = 2:1 zugesetzt. Als Dispergiermittel wird folgende Lösung zweier anionischer Tenside verwendet:

10 g Phenylsulfonat HSR-Paste (65 %), Hoechst AG  
1,3 g Nokal® BX-Paste (62,5 %), BASF AG,  
13,7 Wasser.

Pro g UV-Absorber und TCP werden 1,6 g der Tensidlösung verwendet.

UV-Absorber und gegebenenfalls TCP werden in wenig Ethylacetat gelöst. Eine Lösung von 3,27 g Polyvinylalkohol (PVA) in 68 g Wasser wird mit der Tensidlösung gemischt und diese Mischung wird mit der Ethylacetatlösung des UV-Absorbers am Magnet-Rührer vermischt. Die Mischungsverhältnisse sind aus Tabelle 1 zu ersehen.

Das Ethylacetat wird im Rotationsverdampfer bei 45°C entfernt, wobei eine homogene Dispersion der öligen Phase in der PVA-Lösung entsteht. Zu jeweils 3,27 g PVA werden 4,0 g Silika (Type 244, Grace & Co) zugesetzt und die Dispersion 30 Sekunden mit Ultraschall homogenisiert. Die resultierende Beschichtungsmasse wird durch ein Sieb aus Polyesterfasern mit der Maschenweite 24 µm filtriert und der pH auf 7,0 eingestellt durch Zusatz von 2N Natronlauge. Die Beschichtungsmasse (ohne UV-Absorber) enthält 9,7 % Feststoffe.

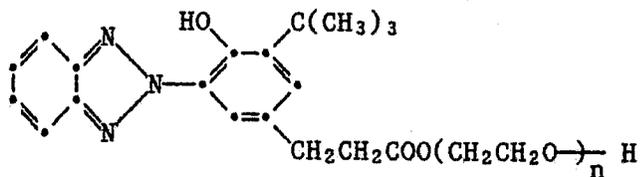
Tabelle 1

Auf 3,27 g PVA und 4,0 g Silika  
verwendete Menge an

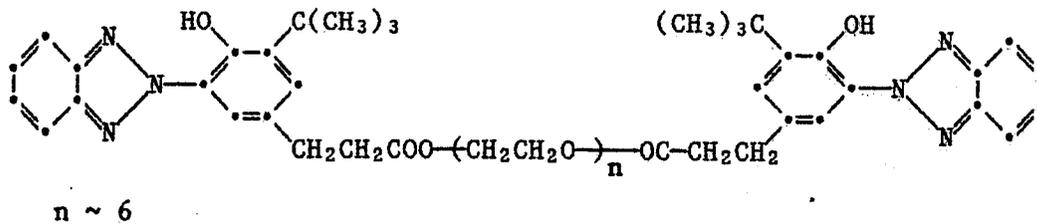
Probe Nr.	UV-Absorber	UV-Absorber	TCP	Tensid- Lösung	Ethyl- acetat	
1	keiner	-	-	0,10 g		5
2	A-1	0,81 g	-	1,30 g	-	10
3	A-1	0,81 g	-	1,30 g	5 g	
4	A-2	0,75 g	-	1,20 g	5 g	
5	A-3	0,60 g	-	0,96 g	5 g	15
6	A-3	0,60 g	0,30 g	1,44 g	5 g	
7	A-4	0,80 g	-	1,29 g	5 g	20

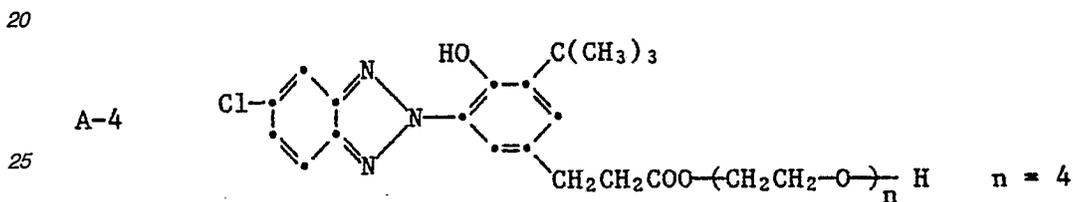
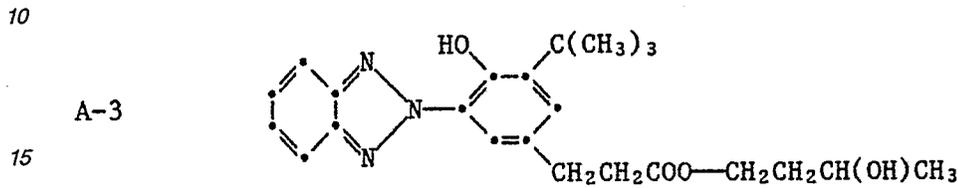
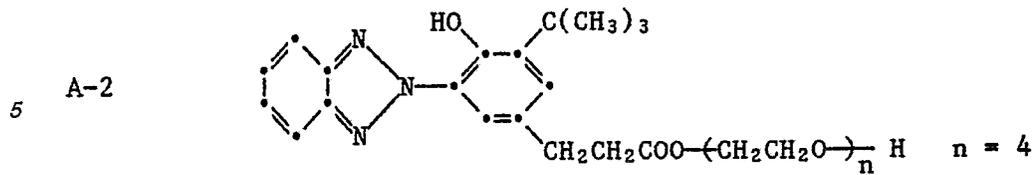
Folgende UV-Absorber werden verwendet:

A-1 Gemisch von ca. 57 %



und ca. 43 %





30 Die Beschichtungsmassen werden mit einer Drahtspirale auf photographisches Papier in einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$  aufgetragen. Die nach dem Trocknen mit warmer Luft erhaltene Beschichtung hat etwa 5  $\text{g}/\text{m}^2$  und enthält 1 mmol UV-Absorber pro  $\text{m}^2$ .

Das so präparierte Aufzeichnungsmaterial wird mit einer gelben und mit einer roten Tinte in einer Tintenstrahl Druckvorrichtung bedruckt. Die gelbe Tinte wird bereitet aus

35 5 Teile Acid Yellow 23  
50 Teilen Diethylenglykol  
45 Teilen Wasser.

Die rote Tinte wird analog bereitet unter Verwendung von Acid Red 35. Die Tinten werden durch ein Ultrafilter mit 0,3  $\mu\text{m}$  Porenweite filtriert und in die Tintenpatronen des Gerätes "Think Jet" (Hewlett-Packard) gefüllt. Probedrucke werden bereitet mit einer Punkt-Dichte von 75 Punkten pro cm.

40 Die Farbdichte (Intensität) der angefärbten Stellen wird bestimmt mit einem Densitometer (Macbeth TR 924) unter Verwendung eines Status A-Filters. Dann werden die Probedrucke in einem Atlas Weatherometer mit einer Xenon-Lampe einer Beleuchtungsstärke von 81 klux hinter einem Filter aus Fensterglas bestrahlt. Anschliessend wird wieder die Farbdichte gemessen. Der prozentuelle Verlust an Farbdichte während der Bestrahlung ist in Tabelle 2 aufgeführt.

45

50

55

60

65

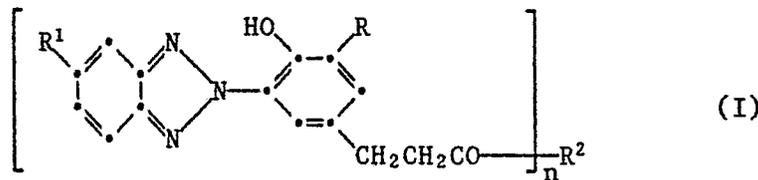
Tabelle 2

Probe Nr.	UV-Absorber	Farbdichteverlust in % nach Bestrahlung von		
		Gelbe Tinte 15 kJ/cm <sup>2</sup> *)	Rote Tinte 5 kJ/cm <sup>2</sup> *)	
1	keiner	53	71	10
2	A-1	43	53	
3	A-1	46	53	
4	A-2	38	38	15
5	A-3	43	48	
6	A-3/TCP	40	37	
7	A-4	35	35	20

\*) Gemessene Menge an Strahlungsenergie im Gebiet von 300-800 nm.

Patentansprüche

1. Verwendung von Verbindungen der Formel I,



worin n 1 bis 4 ist,

R Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, Phenyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl bedeutet,

R<sup>1</sup> Wasserstoff, Chlor, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy bedeutet und im Falle von n = 1 auch -COOR<sup>3</sup> bedeutet und

R<sup>2</sup> a) im Falle von n = 1 eine Gruppe -OR<sup>3</sup> oder NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> bedeutet,

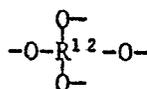
b) im Falle von n = 2 eine zweiwertige Gruppe -O-R<sup>6</sup>-O-, -O-R<sup>6</sup>-N(R<sup>7</sup>)-, -N(R<sup>7</sup>)-R<sup>8</sup>-N(R<sup>7</sup>)- oder



bedeutet,

c) im Falle von n = 3 eine dreiwertige Gruppe -O--O- oder -N(R<sup>7</sup>)-R<sup>8</sup>--N(R<sup>7</sup>)-bedeutet und

d) im Falle von n = 4 eine vierwertige Gruppe



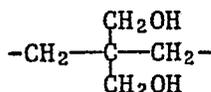
oder -N(R<sup>7</sup>)-R<sup>8</sup>--N(R<sup>7</sup>)-bedeutet, worin

R<sup>3</sup> Wasserstoff, durch ein oder mehrere -OH oder -O-COR<sup>10</sup> substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, durch ein oder

mehrere -O- oder -N(R<sup>7</sup>)-unterbrochenes C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl, das durch ein oder mehrere Gruppen -OH oder -O-COR<sup>10</sup> substituiert sein kann, unsubstituiertes oder durch -OH substituiertes C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch -OH substituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Phenylalkyl oder -Alkylphenylalkyl, Glycidyl, Furfuryl oder eine Glykosylgruppe bedeutet,

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl, durch -O- oder -N(R<sup>7</sup>)- unterbrochenes C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch Hydroxyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen substituiertes Phenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-Phenylalkyl oder -Alkylphenylalkyl bedeutet oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinring bilden,

R<sup>6</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenylen, C<sub>4</sub>-Alkinylen, Cyclohexylen, durch ein oder mehrere -O- oder -N(R<sup>7</sup>)-unterbrochenes C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylen oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-R<sup>9</sup>-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- oder

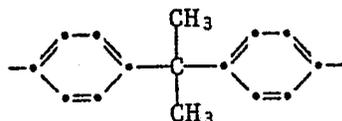


bedeutet,

R<sup>7</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl bedeutet,

R<sup>8</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen, das durch ein oder mehrere -O- unterbrochen sein kann, bedeutet

R<sup>9</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, durch ein oder mehrere -O- unterbrochenes C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen oder eine Gruppe



bedeutet,

R<sup>10</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Phenyl bedeutet, R<sup>11</sup> C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkantriyl und R<sup>12</sup> C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkantetrayl bedeutet, als Lichtschutzmittel für Aufzeichnungsmaterialien für den Tintenstrahldruck.

2. Verwendung gemäss Anspruch 1 von Verbindungen der Formel I, worin n 1 oder 2 ist, R C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist, R<sup>1</sup> Wasserstoff, Chlor oder Methoxy bedeutet,

R<sup>2</sup> a) im Falle von n = 1 eine Gruppe -OR<sup>3</sup> oder -NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup> bedeutet,

b) im Falle von n = 2 eine Gruppe -O-R<sup>6</sup>-O- bedeutet, wobei

R<sup>3</sup> Wasserstoff, durch 1 bis 3 OH-Gruppen substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, durch ein oder mehrere -O- unterbrochenes C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, das durch ein oder mehrere -OH substituiert sein kann, Cyclohexyl oder Allyl bedeutet,

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxyalkyl bedeuten oder R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> zusammen mit dem N-Atom einen Pyrrolidin-, Piperidin-, Piperazin- oder Morpholinring bilden,

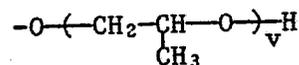
R<sup>6</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen, durch ein oder mehrere -O- unterbrochenes C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub>-Alkylen oder eine Gruppe -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O-R<sup>9</sup>-O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>- bedeutet, und

R<sup>9</sup> C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen oder durch -O- unterbrochenes C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylen bedeutet.

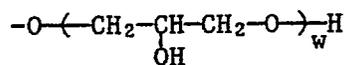
3. Verwendung gemäss Anspruch 1 von Verbindungen der Formel I, worin R tert. Butyl ist.

4. Verwendung gemäss Anspruch 1 von Verbindungen der Formel I, worin n 1 oder 2 ist und R<sup>2</sup> eine Gruppe -OR<sup>3</sup> oder -O-R<sup>6</sup>-O- ist.

5. Verwendung gemäss Anspruch 1 von Verbindungen der Formel I, worin n 1 oder 2 ist, R<sup>1</sup> Wasserstoff, Chlor oder Methoxy bedeutet, R<sup>2</sup> a) im Falle von n = 1 eine Gruppe der Formel -O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>u</sub>-H,

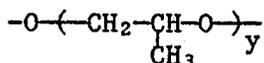


oder



bedeutet, worin u 1-9, v 1-6 und w 1-6 ist.

b) im Falle von n = 2 eine Gruppe der Formel -O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>- oder



bedeutet, worin x 1-7 und y 1-4 bedeuten.

6. Verwendung gemäss Anspruch 1 von Verbindungen der Formel I, worin n = 1 ist, R<sup>1</sup> -COOR<sup>3</sup> ist und R<sup>2</sup> -OR<sup>3</sup> ist.

7. Verwendung gemäss Anspruch 1 von Verbindungen der Formel I, die bei Raumtemperatur flüssig sind.

8. Gegen Lichtschädigung stabilisiertes Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck, bestehend aus einem zweidimensionalen Flächengebilde mit einer durch Tintenstrahl bedruckbaren Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die bedruckbare Oberfläche mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 enthält.

9. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Flächengebilde ein beschichtetes Papier ist.

10. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die bedruckbare Oberfläche ausser der Verbindung der Formel I einen kationischen Farbstoff-Akzeptor enthält.

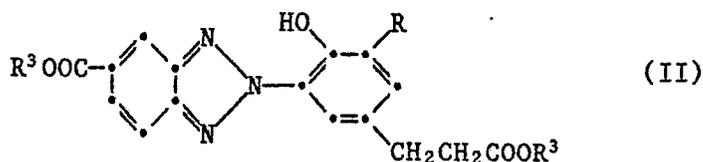
11. Aufzeichnungsmaterial gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die bedruckbare Oberfläche ausser der Verbindung der Formel I ein Antioxidans, ein weiteres Lichtschutzmittel, einen optischen Aufheller oder/und ein Biocid enthält.

12. Verfahren zur Herstellung eines gegen Lichtschädigung stabilisierten Aufzeichnungsmaterials für den Tintenstrahldruck, dadurch gekennzeichnet, dass man einen zweidimensionalen Träger mit einer Beschichtungsmasse beschichtet, welche mindestens eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 enthält.

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsmasse ein wässriges Bindemittel enthält und dass die Verbindung der Formel I in der wässrigen Phase der Beschichtungsmasse als Ölphase homogen dispergiert wird, wobei die Verbindung der Formel I in einer ölligen Flüssigkeit gelöst vorliegen kann.

14. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der wässrigen oder der ölligen Phase ein Tensid zugesetzt wird.

15. Verbindung der Formel II,



worin R und R<sup>3</sup> die im Anspruch 1 gegebene Bedeutung haben.

16. Verbindung gemäss Anspruch 15 der Formel II, worin R tert. Butyl ist.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
D,Y	GB-A-2 088 777 (FUJI PHOTO FILM CO.) * Ansprüche 1,3; Seite 17, Zeile 56 - Seite 19, letzte Zeile; Beispiele 1,2 * ----	1,8-12	B 41 M 1/26 D 21 H 1/28
D,Y	RESEARCH DISCLOSURE, Nr. 225, Januar 1983, Seiten 6,7, Nr. 22519, Kenneth Mason Publications Ltd., GB; CIBA GEIGY: "Use of UV-absorbers" * Insgesamt * ----	1-9,11, 12,15, 16	
D,A	US-A-4 547 405 (S.F. BEDELL et al.) * Insgesamt * -----	8-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			B 41 M D 21 H
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26-05-1988	Prüfer NESTBY K.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer  anderen Veröffentlichung derselben Kategorie  A : technologischer Hintergrund  O : nichtschriftliche Offenbarung  P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze  E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder  nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist  D : in der Anmeldung angeführtes Dokument  L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>.....  &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes  Dokument</p>			