



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 06 797 T2** 2007.07.12

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 554 354 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 06 797.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB03/04035**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 748 272.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/035701**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.09.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **29.04.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.07.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.07.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.07.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 11/00** (2006.01)
C09B 47/26 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0223817 12.10.2002 GB

(73) Patentinhaber:

**Fujifilm Imaging Colorants Ltd., Blackley,
Manchester, GB**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**PATEL, Prakash, Blackley, Manchester M9 8ZS,
GB**

(54) Bezeichnung: **PHTHALOCYANINVERBINDUNGEN, TINTEN ENTHALTEND DIESE VERBINDUNGEN UND
DRUCKVERFAHREN**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Tintenstrahldruckverfahren, dafür geeignete Zusammensetzungen und Tinten, dazu formulierbare neue Verbindungen, bedruckte Substrate und Tintenstrahl-druckerpatronen.

[0002] Beim Tintenstrahl-druck handelt es sich um ein aufschlagfreies (non-impact) Druckverfahren, bei dem Tintentröpfchen über eine feine Düse auf ein Substrat aufgebracht werden, ohne daß die Düse dabei mit dem Substrat in Berührung kommt.

[0003] Im Tintenstrahl-druck eingesetzte Farbstoffe und Tinten müssen zahlreiche anspruchsvolle Anforderungen erfüllen. So sollten sie wünschenswerterweise zum Beispiel zu scharfen, unverschommenen Bildern mit guter Wasser-, Licht- und Ozon-echtheit und optischer Dichte führen. Oft verlangt man von den Tinten, daß sie nach dem Aufbringen auf ein Substrat schnell trocknen, um ein Verschmieren zu vermeiden, dabei dürfen sie aber nicht schon an der Spitze einer Tintenstrahldüse verkrusten, da dies den Drucker außer Gefecht setzt. Die Tinten sollten ferner eine lange Lagerstabilität aufweisen, wobei sie sich bei der Lagerung weder zersetzen noch dabei womöglich die feinen Druckerdüsen verstopfende Abscheidungen bilden dürfen.

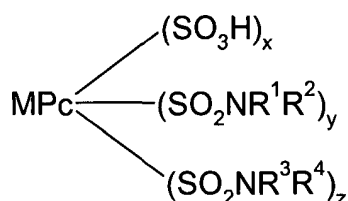
[0004] Eine einzige Kupferphthalocyanin-gruppe enthaltende Farbstoffe und deren Verwendung im Tintenstrahl-druck sind bekannt. So werden beispielsweise C.I. Direct Blue 199 und C.I. Direct Blue 86 als Farbstoffe in handelsüblichen Tintenstrahl-druck-tinten eingesetzt. Es gibt auch neuere Phthalocyanine wie die gemäß der US-PS 6,149,722. Es besteht jedoch immer noch ein Bedarf an Farbstoffen mit besseren Eigenschaften beim Einsatz in Tintenstrahl-druck-tinten.

[0005] Dabei geht es insbesondere beim photorealistischen Tintenstrahl-druck um die Permanenz, d.h. um die Fähigkeit der zur Herstellung eines photographischen Drucks verwendeten Farbstoffe, ihre koloristischen Eigenschaften mehrere Jahre lang beizubehalten. Die schlechte Permanenz von Drucken beruht maßgeblich auf dem Ausbleichen der gedruckten Farbstoffe durch Luftschadstoffe, wie Ozon.

[0006] Mit der vorliegenden Erfindung wurden nunmehr bestimmte Cyanfarbstoffe gefunden, die beim Einsatz in Tintenstrahl-druck-verfahren Drucke mit verbesserter Permanenz und insbesondere verbesserter Ozon-echtheit liefern.

[0007] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Bebilderung eines Substrats, bei dem man eine Zusammensetzung, enthaltend:

(a) eine Verbindung der Formel (1) und Salze davon:

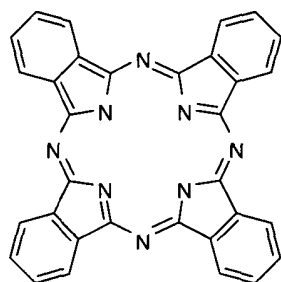


Formel (1)

in der die Formelglieder folgende Bedeutung haben:

M ist Cu oder Ni;

Pc steht für einen Phthalocyaninkern der Formel (2)



Formel (2)

R^1 , R^2 und R^3 sind unabhängig voneinander H oder Methyl,
 R^4 ist gegebenenfalls substituiertes C_{1-4} -Hydroxyalkyl,
 x ist größer 0 und kleiner 1,8,
 y und z sind jeweils größer 0 und
 die Summe ($x + y + z$) ist 2,4 bis 4,5, sowie
 (b) ein flüssiges Medium,

mit dem Tintenstrahldrucker auf das Substrat aufbringt.

[0008] Die Zusammensetzung wird von dem Tintenstrahldrucker bevorzugt in Form von Tröpfchen aus einer kleinen Öffnung auf das Substrat geschossen. Bevorzugte Tintenstrahldrucker sind piezoelektrische Tintenstrahldrucker und thermische Tintenstrahldrucker. Bei thermischen Tintenstrahldruckern wird auf die im Vorratsspeicher enthaltene Tinte durch einen öffnungsnahen elektrischen Widerstand programmierte Pulse thermischer Energie ausgeübt und dadurch die Tinte in Form von kleinen Tröpfchen direkt in Richtung des Substrats im Laufe einer relativen Bewegung zwischen Substrat und Öffnung aus der Öffnung herausgeschossen. Bei piezoelektrischen Tintenstrahldruckern wird das Herausschießen der Tinte aus der Öffnung durch das Oszillieren eines kleinen Kristalls bewirkt. Möglich ist aber auch das Herausschießen der Tinte durch ein mit einem beweglichen Schaufel- oder Stempелеlement verbundenes elektromechanisches Betätigungsorgan, wie es beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 00/48938 und der internationalen Patentanmeldung WO 00/55089 beschrieben ist.

[0009] Als Substrat wählt man bevorzugt Papier, Kunststoff, Textil, Metall oder Glas, besonders bevorzugt Papier, eine Overheadprojektorfolie oder ein Textilmaterial, insbesondere Papier.

[0010] Bevorzugte Papiere sind gegebenenfalls behandelte oder bestrichene Papiere, welche einen sauren, einen alkalischen oder einen neutralen Charakter aufweisen können.

[0011] Photopapier ist besonders bevorzugt.

[0012] Bevorzugt sind in der Verbindung der Formel (1) R^1 , R^2 und R^3 alle H.

[0013] In der Verbindung der Formel (1) kann R^4 mehr als eine Hydroxygruppe umfassen, umfaßt aber bevorzugt ein einziges Hydroxy.

[0014] Bevorzugt ist R^4 in der Verbindung der Formel (1) unsubstituiertes C_{1-4} -Hydroxyalkyl, besonders bevorzugt C_2 -Hydroxyalkyl.

[0015] Für den gegebenenfalls substituierten Rest R^4 wählt man die in Frage kommenden Substituenten unabhängig voneinander bevorzugt aus der folgenden Reihe: Gegebenenfalls substituiertes Alkoxy (bevorzugt C_{1-4} -Alkoxy), gegebenenfalls substituiertes Aryl (bevorzugt Phenyl), gegebenenfalls substituiertes Aryloxy (bevorzugt Phenoxy), gegebenenfalls substituiertes Heterocyclus, Polyalkylenoxid (bevorzugt Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid), Carboxy, Phosphato, Sulfo, Nitro, Cyano, Halo, Ureido, $-SO_2F$, Hydroxy, Ester, $-NR^5R^6$, $-COR^5$, $-CONR^5R^6$, $-NHCOR^5$, Carboxyester, Sulfon und $-SO_2NR^5R^6$, wobei R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander H oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl (insbesondere C_{1-4} -Alkyl) bedeuten. Aus dieser Reihe von Substituenten kann man auch die an R^1 , R^2 , R^3 und R^4 stehenden und wiederum gegebenenfalls substituierten Substituenten in Frage kommenden Substituenten auswählen.

[0016] Besonders bevorzugt sind in der Verbindung der Formel (1) R^1 , R^2 und R^3 alle H und R^4 ist C_{1-4} -Hydroxyalkyl, insbesondere $-CH_2CH_2OH$.

[0017] Bevorzugt ist in der Verbindung der Formel (1) x größer 0 und kleiner 1,5, besonders bevorzugt größer 0 und kleiner 1,2, insbesondere größer 0,05 und kleiner 1,0, insbesondere bevorzugt größer 0,05 und kleiner 0,8 und besonders größer 0,05 und kleiner 0,5.

[0018] Bevorzugt liegt in der Verbindung der Formel (1) die Summe $y + z$ im Bereich von 2,4 bis 4,2 und besonders bevorzugt 2,7 bis 4,1.

[0019] In der Verbindung der Formel (1) ist die Summe ($x + y + z$) bevorzugt 3,5 bis 4,5, besonders bevorzugt 3,8 bis 4,2 und insbesondere 4,0.

[0020] Dabei handelt es sich in Verbindungen der Formel (1) bei allen Werten von x, y und z um statistische Durchschnittswerte.

[0021] Im Phthalocyaninringsystem können die durch x, y und z repräsentierten Substituenten an allen zugänglichen Positionen stehen.

[0022] An Verbindungen der Formel (1) vorliegende Saure oder basische Gruppen, insbesondere saure Gruppen, liegen bevorzugt als Salz vor. Die hier angegebenen Formeln umfassen also die Verbindungen in Form der freien Säure und in Salzform.

[0023] Bevorzugte Salze sind Alkalimetallsalze, insbesondere Lithium-, Natrium- und Kalium-, Ammonium- und substituierte Ammoniumsalze (einschließlich quaternärer Amine wie $((\text{CH}_3)_4\text{N}^+)$ und deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind Salze mit Natrium, Lithium, Ammoniak und leicht flüchtigen Aminen, insbesondere Natriumsalze. Eine Überführung der Verbindungen in ein Salz kann nach bekannten Verfahren erfolgen.

[0024] Neben den in dieser Schrift gezeigten können die Verbindungen der Formel (1) gegebenenfalls auch in anderen tautomeren Formen vorliegen. Auch diese Tautomere sind von dem Schutzbereich der vorliegenden Erfindung mitumfaßt.

[0025] Die Herstellung von Verbindungen der Formel (1) kann durch Kondensation von Sulfonylchloridgruppen und Sulfonsäuregruppen tragendem Kupfer- oder Nickelphthalocyanin mit Verbindungen der Formel HNR^1R^2 und HNR^3R^4 erfolgen, wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils die obengenannte Bedeutung haben. Verbindungen der Formel HNR^1R^2 und HNR^3R^4 sind zahlreich kommerziell erhältlich, wie zum Beispiel Ammoniak und Ethanolamin, andere sind ohne weiteres durch den Durchschnittsfachmann herstellbar. Die Kondensation erfolgt bevorzugt in Wasser bei einem über 7 liegenden pH-Wert. Üblicherweise erfolgt die Kondensation bei einer Temperatur von 30 bis 70°C und ist in der Regel in weniger als 24 Stunden beendet. Dabei kann man die Verbindungen der Formel HNR^1R^2 und HNR^3R^4 als Mischung einsetzen oder auch nacheinander mit der genannten Phthalocyaninverbindung kondensieren.

[0026] Die Herstellung von Sulfonylchloridgruppen und gegebenenfalls Sulfonsäuregruppen tragenden Kupfer- und Nickelphthalocyaninen kann durch Sulfochlorierung von Kupfer- oder Nickelphthalocyanin erfolgen, so beispielsweise durch Anwendung von Chlorsulfonsäure und gegebenenfalls einem Chlorierungsmittel, (wie zum Beispiel POCl_3 , PCl_5 oder Thionylchlorid).

[0027] Bevorzugte Zusammensetzungen enthalten:
 (a) 0,01 bis 30 Teile einer Verbindung der Formel (1) und
 (b) 70 bis 99,99 Teile eines flüssigen Mediums.

[0028] Dabei ist Komponente (a) bevorzugt mit 0,1 bis 20, besonders bevorzugt mit 0,5 bis 15 und insbesondere mit 1 bis 5 Teilen und Komponente (b) bevorzugt mit 99,9 bis 80, besonders bevorzugt mit 99,5 bis 85 und insbesondere mit 99 bis 95 Teilen enthalten.

[0029] Bevorzugt liegt die Komponente (a) vollständig gelöst in Komponente (b) vor. Bevorzugt beträgt die Löslichkeit von Komponente (a) in Komponente (b) mindestens 10% bei 20°C. Dies ermöglicht die Herstellung von flüssigen Farbstoffkonzentraten, die man zu Tinten verdünnen kann, und vermindert bei Verdampfung des flüssigen Mediums im Laufe der Lagerung die Gefahr von Farbstoffniederschlägen.

[0030] Zu bevorzugten flüssigen Medien zählen Wasser, eine Mischung von Wasser und organischem Lösungsmittel und wasserfreies organisches Lösungsmittel.

[0031] Besteht das Medium wenigstens teilweise aus einer Mischung von Wasser und organischem Lösungsmittel, so liegt das Gewichtsverhältnis von Wasser zu organischem Lösungsmittel bevorzugt bei 99:1 bis 1:99, besonders bevorzugt bei 99:1 bis 50:50 und insbesondere bei 95:5 bis 80:20.

[0032] Vorzugsweise verwendet man bei einer Mischung von Wasser und organischem Lösungsmittel als organisches Lösungsmittel ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel oder eine Mischung solcher Lösungsmittel. Zu bevorzugten mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln zählen C_{1-6} -Alkanole, bevorzugt Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, Cyclopentanol und Cyclohexanol; lineare Amide, bevorzugt Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; Ketone und Ketonalkohole, bevorzugt Aceton, Methylalketone, Cyclohexanon und Diacetonalkohol; wassermischbare

Ether, bevorzugt Tetrahydrofuran und Dioxan; Diöle, bevorzugt Diöle mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel 1,5-Pentandiol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Pentylenglykol, Hexylenglykol und Thiodiglykol und Oligo- und Polyalkylenglykole, bevorzugt Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol und Polypropylenglykol; Triöle, bevorzugt Glycerin und 1,2,6-Hexantriol; Mono-C₁₋₄-alkylether von Diolen, bevorzugt Mono-C₁₋₄-alkylether von Diolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2-Methoxyethanol, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethanol, 2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethanol und Ethylenglykolmonoallylether; cyclische Amide, bevorzugt 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Ethyl-2-pyrrolidon, Caprolactam und 1,3-Dimethylimidazolidon; cyclische Ester, bevorzugt Caprolacton; Sulfoxide, bevorzugt Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Bevorzugt besteht das flüssige Medium wenigstens teilweise aus Wasser und 2 und mehr, insbesondere 2 bis 8, wassermischbaren organischen Lösungsmitteln.

[0033] Besonders bevorzugte wassermischbare organische Lösungsmittel sind cyclische Amide, insbesondere 2-Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und N-Ethylpyrrolidon; Diöle, insbesondere 1,5-Pentandiol, Ethylenglykol, Thiodiglykol, Diethylenglykol und Triethylenglykol; und Mono-C₁₋₄-Alkyl- und C₁₋₄-Alkylether von Diolen, besonders bevorzugt Mono-C₁₋₄-alkylether von Diolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2-Methoxy-2-ethoxy-2-ethoxyethanol.

[0034] Beispiele weiterer geeigneter flüssiger Medien, die wenigstens teilweise aus einer Mischung von Wasser und mindestens einem organischen Lösungsmittel bestehen, werden in US 4,963,189, US 4,703,113, US 4,626,284 und EP 4,251,50 A beschrieben.

[0035] Besteht das flüssige Medium wenigstens teilweise aus einem wasserfreien, (d.h. weniger als 1 Gew.-% Wasser enthaltenden), organischen Lösungsmittel, so hat das Lösungsmittel bevorzugt einen Siedepunkt von 30° bis 200°C, besonders bevorzugt von 40° bis 150°C und insbesondere von 50 bis 125°C. Als organisches Lösungsmittel kommt dabei ein nicht mit Wasser mischbares, ein mit Wasser mischbares oder eine Mischung solcher Lösungsmittel in Frage. Bevorzugte mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel sind die zuvor beschriebenen mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel und deren Mischungen. Zu bevorzugten mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln zählen beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe, Ester, bevorzugt Ethylacetat, chlorierte Kohlenwasserstoffe, bevorzugt CH₂Cl₂, und Ether, bevorzugt Diethylether, sowie deren Mischungen.

[0036] Besteht das flüssige Medium wenigstens teilweise aus einem mit Wasser nicht mischbaren organischen Lösungsmittel, dann ist es zweckmäßig, als solches ein polares Lösungsmittel zu wählen, da dies die Löslichkeit der Verbindung im flüssigen Medium erhöht. Zu Beispielen geeigneter polarer Lösungsmittel zählen C₁₋₄-Alkohole.

[0037] Es ist dabei angesichts der vorstehend genannten Bevorzugungen besonders bevorzugt, daß ein aus einem wasserfreien organischen Lösungsmittel bestehendes flüssiges Medium wenigstens teilweise aus einem Keton, (insbesondere Methylethylketon), und/oder einem Alkohol, (insbesondere einem C₁₋₄-Alkanol und besonders bevorzugt Ethanol oder Propanol) besteht.

[0038] Bei dem wasserfreien organischen Lösungsmittel kann es sich um ein einzelnes organisches Lösungsmittel oder um eine Mischung aus zwei oder mehr organischen Lösungsmitteln handeln. Bevorzugt kommt bei einem aus einem wasserfreien organischen Lösungsmittel bestehenden Medium dafür eine Mischung aus 2 bis 5 unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln in Betracht. Dies ermöglicht die Auswahl eines Mediums, mit dem man das Trocknungsverhalten und die Lagerstabilität der Tinte gezielt beeinflussen kann.

[0039] Ein wasserfreies organisches Lösungsmittel enthaltende flüssige Medien eignen sich besonders zur Erzielung von schnellen Trocknungszeiten und insbesondere für den Druck auf hydrophobe und nicht absorbierende Substrate, wie beispielsweise Kunststoffe, Metall und Glas.

[0040] Den flüssigen Medien kann man noch herkömmliche Zusatzstoffe für Tintenstrahl Drucktinte zusetzen, so beispielsweise Viskositäts- und Oberflächenspannungsregulatoren, Korrosionsinhibitoren, Biozide, Kogationsverminderer und sowohl ionische als auch nichtionische Tenside.

[0041] Der Zusammensetzung kann man gegebenenfalls, obwohl dies normalerweise nicht notwendig ist, auch weitere Farbmittel zusetzen, um die koloristischen und anwendungstechnischen Eigenschaften zu beeinflussen. Zu Beispielen für derartige Farbmittel zählen C.I. Direct Yellow 86, 132, 142 und 173; C.I. Direct Blue 199 und 307; C.I. Food Black 2; C.I. Direct Black 168 und 195; C.I. Acid Yellow 23; und alle die in den Tinten-

strahl Druckern der Seiko Epson Corporation, Hewlett Packard Company, Canon Inc. & Lexmark International verwendeten Farbstoffe. Bei Zusatz derartiger weiterer Farbstoffe kann sich die Gesamtlöslichkeit erhöhen, wodurch die erhaltene Tinte weniger zur Kogation (Düsenverstopfung) neigt.

[0042] Damit die Zusammensetzungen bei Verwendung im Tintenstrahl drucker nicht dessen Düsen verstopfen, werden sie zweckmäßigerweise mit möglichst reinen Einsatzstoffen hergestellt und/oder nach der Herstellung gereinigt. Geeignete Reinigungsverfahren sind hinreichend bekannt, so beispielsweise Ultrafiltration, Umkehrosmose, Ionenaustausch und Kombinationen davon, (entweder vor oder nach der Verarbeitung der Einsatzstoffe zu einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung). Durch diese Reinigung werden im wesentlichen alle synthesebedingten anorganischen Salze und Nebenprodukte entfernt. Eine derartige Reinigung begünstigt die Herstellung einer niederviskosen wäßrigen Lösung, die sich zur Verwendung in einem Tintenstrahl drucker eignet.

[0043] Bevorzugt verfügt die Zusammensetzung über eine Viskosität von weniger als 20 cP, besonders bevorzugt von weniger als 10 cP und insbesondere von weniger als 5 cP bei 25°C. Diese niederviskosen Zusammensetzungen eignen sich besonders gut zur Applizierung auf Substrate mit Hilfe von Tintenstrahl Druckern.

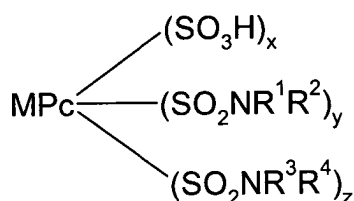
[0044] Bevorzugt enthält die Zusammensetzung insgesamt weniger als 500 ppm, besonders bevorzugt weniger als 250 ppm, insbesondere weniger als 100 ppm und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 ppm an nicht an einen Bestandteil der Zusammensetzung gebundenen zwei- und dreiwertigen Metallionen. Freie zwei- und dreiwertige Metalle können bei Lagerung unlösliche Komplexe bilden, die die Tintenstrahl druckerdüsen verstopfen können.

[0045] Bevorzugt ist die Zusammensetzung über ein Filter mit einer mittleren Porenweite von unter 10 µm, besonders bevorzugt von unter 3 µm, insbesondere von unter 2 µm und ganz besonders bevorzugt unter 1 µm filtriert worden. Durch diese Filtration werden teilchenförmige Stoffe abgetrennt, die sonst die in vielen Tintenstrahl Druckern anzutreffenden feinen Düsen verstopfen würden.

[0046] Bevorzugt enthält die Zusammensetzung insgesamt weniger als 500 ppm, besonders bevorzugt weniger als 250 ppm, insbesondere weniger als 100 ppm und ganz besonders bevorzugt weniger als 10 ppm an Halogenidionen. Hohe Gehalte an Halogenidionen können zu Schäden führen, wie beispielsweise Korrosion an Metallteilen in den Tintenstrahl druckerköpfen.

[0047] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zum Zweiten eine Zusammensetzung, enthaltend:

(a) eine Verbindung der Formel (1) und Salze davon:

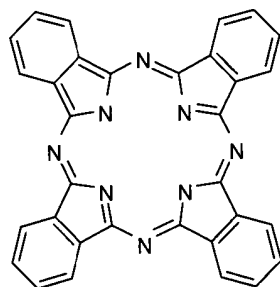


Formel (1)

in der die Formelglieder folgende Bedeutung haben:

M ist Cu oder Ni;

Pc steht für einen Phthalocyaninkern der Formel (2)



Formel (2)

R^1 , R^2 und R^3 sind unabhängig voneinander H oder Methyl,

R^4 ist gegebenenfalls substituiertes C_{1-4} -Hydroxyalkyl,

x ist größer 0 und kleiner 1,8,

y und z sind jeweils größer 0 und

die Summe ($x + y + z$) ist 2,4 bis 4,5, sowie

(b) ein flüssiges Medium, enthaltend Wasser und ein organisches Lösungsmittel oder ein wasserfreies organisches Lösungsmittel.

[0048] Bevorzugte Zusammensetzungen wurden beim ersten Erfindungsgegenstand beschrieben.

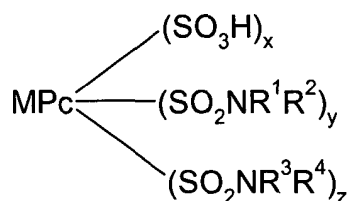
[0049] Für die Verbindungen der Formel (1) gelten die beim ersten Erfindungsgegenstand beschriebenen Bevorzugungen.

[0050] Für das in der Mischung von Wasser und organischem Lösungsmittel enthaltene organische Lösungsmittel gelten die beim ersten Erfindungsgegenstand beschriebenen Bevorzugungen.

[0051] Für das wasserfreie organische Lösungsmittel gelten die beim ersten Erfindungsgegenstand beschriebenen Bevorzugungen.

[0052] Besonders bevorzugt handelt es sich bei der Zusammensetzung gemäß dem zweiten Erfindungsgegenstand um eine Tintenstrahldrucktinte oder um ein flüssiges Farbstoffkonzentrat. Konzentrate eignen sich als Transportmittel für Farbstoffe, da sie die mit dem Trocknen des Farbstoffs und dem Transport überschüssiger Flüssigkeit verbundenen Kosten minimieren.

[0053] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zum Dritten eine Verbindung der Formel (1) und Salze davon:

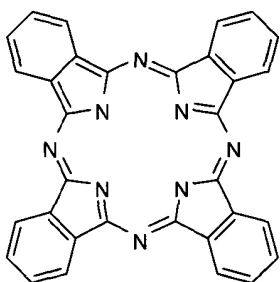


Formel (1)

in der:

M Cu oder Ni ist;

Pc für einen Phthalocyaninkern der Formel (2) steht:



Formel (2)

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander H oder Methyl sind,

R^4 gegebenenfalls substituiertes C_{1-4} -Hydroxyalkyl ist,

x größer 0 und kleiner 1,0 ist,

y und z jeweils größer 0 sind und

die Summe ($x + y + z$) 2,4 bis 4,5 ist.

[0054] Für Verbindungen der Formel (1) gelten die beim ersten Erfindungsgegenstand beschriebenen Bevorzugungen.

[0055] Die Herstellung von Verbindungen der Formel (1) kann wie beim ersten Erfindungsgegenstand beschrieben erfolgen.

[0056] Die Verbindungen der Formel (1) zeigen attraktive, farbstarke Cyantöne und sind wertvolle Farbmittel zur Verwendung bei der Herstellung von Tintenstrahldrucktinten. Sie zeichnen sich durch eine gute Ausgewogenheit von Löslichkeit, Lagerstabilität und Wasser- und Lichtechtheit aus. Insbesondere zeigen sie ausgezeichnete Licht- und Ozonechtheit. Zudem kann man sie aus billigen Zwischenprodukten herstellen, so daß man sich den mit der Herstellung komplizierterer Phthalocyanine verbundenen Aufwand spart.

[0057] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zum Vierten eine Zusammensetzung, enthaltend eine Verbindung der Formel (1) gemäß dem dritten Erfindungsgegenstand und ein flüssiges Medium. Zu bevorzugten flüssigen Medien zählen Wasser, eine Mischung von Wasser und organischem Lösungsmittel und wasserfreies organisches Lösungsmittel gemäß dem ersten Erfindungsgegenstand.

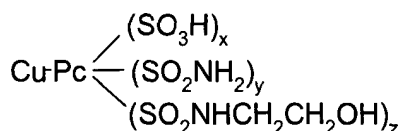
[0058] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zum Fünften Papier, Kunststoff, Textil, Metall oder Glas, besonders bevorzugt Papier, eine Overheadprojektorfolie oder ein Textilmaterial, insbesondere Papier, besonders bevorzugt gegebenenfalls bestrichenes oder behandeltes Papier und insbesondere Photopapier, bedruckt nach einem Verfahren gemäß dem ersten Erfindungsgegenstand mit einer Zusammensetzung gemäß dem zweiten oder vierten Erfindungsgegenstand oder mit einer Verbindung gemäß dem dritten Erfindungsgegenstand.

[0059] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zum Sechsten eine Tintenstrahldruckerpatrone, enthaltend eine Kammer und eine Tinte, bei der die Tinte in der Kammer enthalten ist und dem zweiten oder vierten Erfindungsgegenstand entspricht.

[0060] In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert, wobei alle Teile und Prozentsätze, soweit nicht anders vermerkt, Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozentsätze sind.

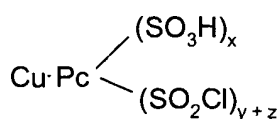
Beispiel 1

Herstellung des folgenden Farbstoffs mit $x = 0,8$ und $(y + z) = 3,2$:



Stufe 1

Herstellung von:



[0061] Eine gerührte Mischung von Chlorsulfonsäure (310 ml: Molverhältnis 23) und Phosphoroxychlorid (37,8 ml: Molverhältnis 2) wurde mit Kupferphthalocyanin (118,7 g: Molverhältnis 1) in Portionen versetzt, wobei die Temperatur im Bereich von 50 bis 60°C gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf 140°C erhitzt und 3 Stunden lang unter Rühren bei dieser Temperatur gehalten. Dann wurde das Reaktionsgemisch auf eine Mischung von Eis (3 kg), Wasser (1400 ml) und Natriumchlorid (160 g) gegeben. Der sich bildende Niederschlag wurde abgesaugt und mit 3%iger Salzlösung (500 ml) nachgewaschen und anschließend in Stufe 2 eingesetzt.

Stufe 2

Herstellung des Titelfarbstoffs:

[0062] In einem Becherglas mit einem Fassungsvermögen von 5 Litern wurden Wasser (2 Liter), Ethanolamin (24,6 g, Molverhältnis 2) und 35%ige Ammoniaklösung (20 g: Molverhältnis 2) gemischt und anschließend im Eisbad (pH = 11,5, Temperatur 8°C) abgekühlt. Das Gemisch wurde langsam mit der aus der obigen Stufe 1

erhaltenen Phthalocyaninsulfonylchloridpaste (Molverhältnis 1) versetzt, wobei die Temperatur unter 5°C und der pH-Wert auf pH 8 durch Zugabe von 10%iger (v/v) Natronlauge gehalten wurden. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stengelassen und dann 4 Stunden lang bei 40°C erhitzt. Nach Zusatz von Natriumchlorid (50%ig w/v) wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt und durch Dialyse entsalzt, wobei der Titelfarbstoff mit $x = 0,8$ und $(y + z) = 3,2$ erhalten wurde.

Beispiele 2 bis 9

[0063] Es wurde analog Beispiel 1, aber mit den in Tabelle 1 angegebenen Molverhältnissen von POCl_3 , Ethanolamin und Ammoniak verfahren.

Beispiele 10 bis 16

Stufe 1

[0064] Es wurde analog Beispiel 1, Stufe 1, aber jeweils mit dem in Tabelle 1 angegebenen Molverhältnis von POCl_3 verfahren.

Stufe 2

[0065] Eine aus Wasser (1 Liter) und Ethanolamin (12 g, Molverhältnis 1) hergestellte Mischung wurde in ein Eisbad gestellt. Die Mischung wurde langsam mit den wie in Stufe 1 beschriebenen hergestellten Phthalocyaninsulfonylchloridpasten (Molverhältnis 1) versetzt, wobei die Temperatur unter 5°C und der pH-Wert auf pH 8 durch Zusatz von 10%iger (v/v) Ammoniaklösung gehalten wurde. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stengelassen und dann 4 Stunden lang bei 40°C erhitzt. Nach Zusatz von Natriumchlorid (20% w/v) wurde der entstandene Niederschlag abgesaugt und durch Dialyse entsalzt, wobei die Phthalocyaninfarbstoffe gemäß den Beispielen 10 bis 16 der unten stehenden Tabelle 1 erhalten wurden.

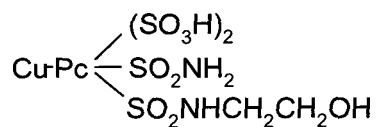
Tabelle 1

Beispiel	POCl_3 (Molverh.)	Ethanolamin (Molverh.)	Ammoniak (Molverh.)	x	y+z
2	2	4	2	0,1	4,0
3	2	6	2	0,1	4,0
4	2	2	4	1,1	3,0
5	2	2	6	1,0	3,0
6	2,5	2	4	0,4	3,4
7	2,5	4	2	0,2	3,6
8	2,5	2	6	0,2	3,4
9	2,5	2	2	0,6	3,2
10	1,5	1	BM	1,3	2,8
11	2	1	BM	0,8	3,2
12	2,5	1	BM	1,4	2,6
13	3	1	BM	0,8	3,2
14	3,5	1	BM	0,4	3,6
15	3,8	1	BM	0,4	3,8
16	1	1	BM	0,7	3,4

BM – die zur Einstellung von pH = 8,0 in Schritt (b) benötigte Menge

Vergleichsbeispiel

[0066] Der Phthalocyaninfarbstoff:



wurde gemäß US 6,149,722, Beispiel 1, hergestellt, wobei hiermit auf die Herstellung Bezug genommen wird.

Beispiele 17 bis 33

Herstellung der Tinten 1 bis 16

[0067] Die Verbindungen aus den Beispielen 1 bis 16 (3,5 g) wurden in 100 ml eines aus 2-Pyrrolidon/Thiodiglykol/Sufynol^{WZ} 465 im Gewichtsverhältnis von 5:5:1 bestehenden flüssigen Mediums gelöst. In der nachstehenden Tabelle 2 enthält die Tinte 1 die Verbindung aus Beispiel 1, Tinte 2 die Verbindung aus Beispiel 2 usw.

Herstellung der Vergleichstinte

[0068] Die Verbindung aus dem Vergleichsbeispiel (3,5 g) wurde in 100 ml eines aus 2-Pyrrolidon/Thiodiglykol/Sufynol^{WZ} 465 im Gewichtsverhältnis von 5:5:1 bestehenden flüssigen Mediums gelöst.

Beispiel 34

Ozonechtheit

[0069] Die Beispieltinten 1 bis 16 und die Vergleichstinte wurden mit dem Drucker Canon 5800^{WZ} IJ auf verschiedenste Papiere gedruckt. Anschließend wurde das gedruckte Substrat im Ozonschrank der Hampden Test Equipment auf Ozonechtheit geprüft. Dazu wurde es vierundzwanzig Stunden lang bei 40°C und 50% Luftfeuchtigkeit einer Ozonkonzentration von 1 ppm ausgesetzt. Als Maß für die Ozonechtheit der gedruckten Tinte diente die Differenz in der optischen Dichte gemäß dem Gretag MacBeth Spectrolino vor und nach der Einwirkung von Ozon, d.h. je kleiner der %OD-Verlust, desto besser die Ozonechtheit. Die Ergebnisse sind nachstehend in Tabelle 2 aufgeführt und belegen eindeutig, daß auf erfindungsgemäßen Verbindungen basierende Tinten gute Ozonechtheit zeigen.

Tabelle 2

Tinte	Substrat	% OD-Verlust
Tinte 1	HP Premium Plus	2
Tinte 1	Canon PR101	48

Tinte 1	SEC Premium Photo	53
Tinte 2	HP Premium Plus	0
Tinte 2	Canon PR101	27
Tinte 2	SEC Premium Photo	21
Tinte 3	HP Premium Plus	0
Tinte 3	Canon PR101	27
Tinte 3	SEC Premium Photo	12
Tinte 4	HP Premium Plus	2
Tinte 4	Canon PR101	53
Tinte 4	SEC Premium Photo	54
Tinte 5	HP Premium Plus	3
Tinte 5	Canon PR101	52
Tinte 5	SEC Premium Photo	45
Tinte 6	HP Premium Plus	2
Tinte 6	Canon PR101	39
Tinte 6	SEC Premium Photo	38
Tinte 7	HP Premium Plus	3
Tinte 7	Canon PR101	30
Tinte 7	SEC Premium Photo	28
Tinte 8	HP Premium Plus	2
Tinte 8	Canon PR101	33
Tinte 8	SEC Premium Photo	33
Tinte 9	HP Premium Plus	-1
Tinte 9	Canon PR101	41
Tinte 9	SEC Premium Photo	41
Tinte 10	HP Premium Plus	2
Tinte 10	Canon PR101	43
Tinte 10	SEC Premium Photo	45
Tinte 11	HP Premium Plus	1
Tinte 11	Canon PR101	37
Tinte 11	SEC Premium Photo	39
Tinte 12	HP Premium Plus	4
Tinte 12	Canon PR101	55
Tinte 12	SEC Premium Photo	56
Tinte 13	HP Premium Plus	3
Tinte 13	Canon PR101	23
Tinte 13	SEC Premium Photo	19
Tinte 14	HP Premium Plus	0

Tinte 14	Canon PR101	17
Tinte 14	SEC Premium Photo	12
Tinte 15	HP Premium Plus	1
Tinte 15	Canon PR101	15
Tinte 15	SEC Premium Photo	7
Tinte 16	HP Premium Plus	2
Tinte 16	Canon PR101	28
Tinte 16	SEC Premium Photo	25
Vergl.Tinte	HP Premium Plus	4
Vergl.Tinte	Canon PR101	71
Vergl.Tinte	SEC Premium Photo	64

Weitere Tinten

[0070] Die in den Tabellen A und B beschriebenen Tinten kann man mit den in den Beispielen 1 bis 16 hergestellten Verbindungen herstellen. Bei den Angaben ab Spalte 2 handelt es sich um die Anzahl der Teile des betreffenden Einsatzstoffs, wobei es sich bei allen Teilen um Gewichtsteile handelt. Die Tinten lassen sich sowohl im thermischen als auch im piezoelektrischen Tintenstrahl Druck auf Papier aufbringen.

[0071] In Tabelle A und B bedeuten:

PG = Propylenglykol

DEG = Diethylenglykol

NMP = N-Methylpyrrolidon

DMK = Dimethylketon

IPA = Isopropanol

MEOH = Methanol

2P = 2-Pyrrolidon

MIBK = Methylisobutylketon

P12 = Propan-1,2-diol

BDL = Butan-2,3-diol

CET = Cetylammmoniumbromid

PHO = Na_2HPO_4 und

TBT = tertiäres Butanol

TDG = Thiodiglykol

TABLE A

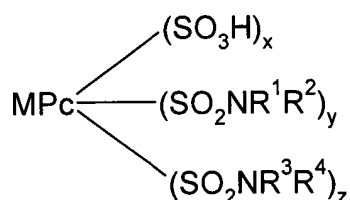
Examp e	Dye Conte nt	Water	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Na Ste ar ate	IPA	MEOH	2P	MIBK
1	2.0	80	5		6	4					5	
2	3.0	90		5	5		0.2			5	1	1
3	10.0	85	3		3	3						5
4	2.1	91		8				0.2	4			
5	3.1	86	5				0.5		6		9	4
6	1.1	81			9				10		5	
7	2.5	60	4	15	3	3						
8	5	65		20								
9	2.4	75	5	4		5				6		5
10	4.1	80	3	5	2	10		0.3				
11	3.2	65		5	4	6			5	4	6	5
12	5.1	96								4		
13	10.8	90	5						5		4	
14	10.0	80	2	6	2	5			1		15	
15	1.8	80		5							5	
16	2.6	84			11							
14	3.3	80	2			10				2		6
15	12.0	90				7			3			
14	5.4	69	2	20	2	1	0.3				3	3
15	6.0	91			4						5	

TABLE B

Exempl e	Dye Conte nt	Water	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	PI2
1	3.0	80	15			0.2					5	
2	9.0	90		5						1.2		5
3	1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2		0.12		
4	2.5	90		6	4							
5	3.1	82	4	8		0.3				0.2		6
6	0.9	85		10					5			
7	8.0	90		5	5			0.3				
8	4.0	70		10	4				1		4	11
9	2.2	75	4	10	3				2		6	
10	10.0	91			6						3	
11	9.0	76		9	7		3.0			0.95	5	
12	5.0	78	5	11							6	
13	5.4	86			7						7	
14	2.1	70	5	5	5	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
15	2.0	90		10								
16	2	88						10				
14	5	78			5			12			5	
15	8	70	2		8			15			5	
14	10	80						8			12	
15	10	80		10								

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bebilderung eines Substrats, bei dem man eine Zusammensetzung, enthaltend:
 (a) eine Verbindung der Formel (1) und Salze davon:

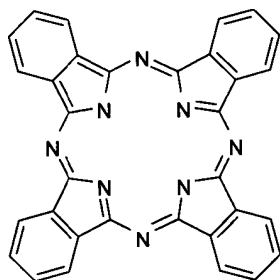


Formel (1)

in der die Formelglieder folgende Bedeutung haben:

M ist Cu oder Ni;

Pc steht für einen Phthalocyaninkern der Formel (2)



Formel (2)

R^1 , R^2 und R^3 sind unabhängig voneinander H oder Methyl,

R^4 ist gegebenenfalls substituiertes C_{1-4} -Hydroxyalkyl,

x ist größer 0 und kleiner 1,8,

y und z sind jeweils größer 0 und

die Summe ($x + y + z$) ist 2,4 bis 4,5, sowie

(b) ein flüssiges Medium,

mit dem Tintenstrahldrucker auf das Substrat aufbringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem in der Verbindung der Formel (1) R^1 , R^2 und R^3 alle H sind.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem in der Verbindung der Formel (1) R^4 unsubstituiertes C_{1-4} -Hydroxyalkyl ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in der Verbindung der Formel (1) R^4 C_2 -Hydroxyalkyl ist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in der Verbindung der Formel (1) x größer 0 und kleiner 1,5 ist.

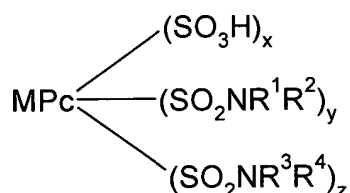
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in der Verbindung der Formel (1) x größer 0 und kleiner 1,2 ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in der Verbindung der Formel (1) x größer 0,05 und kleiner 1,0 ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem in der Verbindung der Formel (1) x größer 0,05 und kleiner 0,5 ist.

9. Zusammensetzung, enthaltend:

(a) eine Verbindung der Formel (1) und Salze davon:

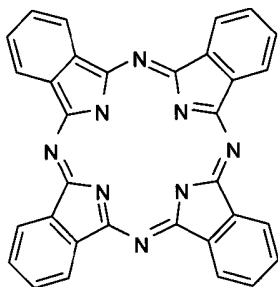


Formel (1)

in der die Formelglieder folgende Bedeutung haben:

M ist Cu oder Ni;

Pc steht für einen Phthalocyaninkern der Formel (2):



Formel (2)

R^1 , R^2 und R^3 sind unabhängig voneinander H oder Methyl,

R^4 ist gegebenenfalls substituiertes C_{1-4} -Hydroxyalkyl,

x ist größer 0 und kleiner 1,8,

y und z sind jeweils größer 0 und

die Summe ($x + y + z$) ist 2,4 bis 4,5, sowie

(b) ein flüssiges Medium, enthaltend Wasser und ein organisches Lösungsmittel oder ein wasserfreies organisches Lösungsmittel.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 9, bei der in der Verbindung der Formel (1) R^1 , R^2 und R^3 alle H sind.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 oder 10, bei der in der Verbindung der Formel (1) R^4 unsubstituiertes C_{1-4} -Hydroxyalkyl ist.

12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, bei der in der Verbindung der Formel (1) R^4 C_2 -Hydroxyalkyl ist.

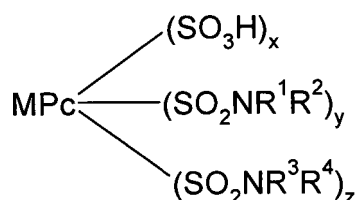
13. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, bei der in der Verbindung der Formel (1) x größer 0 und kleiner 1,5 ist.

14. Zusammensetzung nach Anspruch 13, bei der in der Verbindung der Formel (1) x größer 0 und kleiner 1,2 ist.

15. Zusammensetzung nach Anspruch 13 oder 14, bei der in der Verbindung der Formel (1) x größer 0,05 und kleiner 1,0 ist.

16. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, bei der in der Verbindung der Formel (1) x größer 0,05 und kleiner 0,5 ist.

17. Verbindung der Formel (1) und Salze davon:

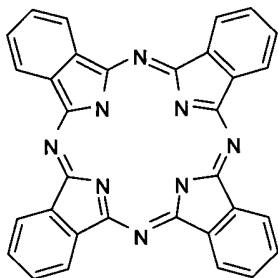


Formel (1)

in der:

M ist Cu oder Ni;

Pc steht für einen Phthalocyaninkern der Formel (2)



Formel (2)

R^1 , R^2 und R^3 sind unabhängig voneinander H oder Methyl,

R^4 ist gegebenenfalls substituiertes C_{1-4} -Hydroxyalkyl,

x ist größer 0 und kleiner 1,0,

y und z sind jeweils größer 0 und

die Summe ($x + y + z$) ist 2,4 bis 4,5.

18. Verbindung nach Anspruch 17, bei der in der Verbindung der Formel (1) R^1 , R^2 und R^3 alle H sind.

19. Verbindung nach einem der Ansprüche 17 oder 18, bei der in der Verbindung der Formel (1) R^4 unsubstituiertes C_{1-4} -Hydroxyalkyl ist.

20. Verbindung nach Anspruch 19, bei der in der Verbindung der Formel (1) R^4 C_2 -Hydroxyalkyl ist.

21. Verbindung nach einem der Ansprüche 17 bis 20, bei der in der Verbindung der Formel (1) x größer 0,05 und kleiner 0,5 ist.

22. Zusammensetzung, enthaltend eine Verbindung der Formel (1) gemäß einem der Ansprüche 17 bis 21 und ein flüssiges Medium.

23. Papier, Kunststoff, Textil, Metall oder Glas, bedruckt nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.

24. Papier, Kunststoff, Textil, Metall oder Glas, bedruckt mit einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 9 bis 16 oder 22.

25. Papier, Kunststoff, Textil, Metall oder Glas, bedruckt mit einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 17 bis 21.

26. Tintenstrahldruckerpatrone, enthaltend eine Kammer und eine Tinte, bei der die Tinte in der Kammer vorliegt und einem der Ansprüche 9 bis 16 oder 22 entspricht.

27. Papier, Kunststoff, Textil, Metall oder Glas, bedruckt mit einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 9 bis 16 oder 25.

28. Papier, Kunststoff, Textil, Metall oder Glas, bedruckt mit einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 17 bis 24.

29. Tintenstrahldruckerpatrone, enthaltend eine Kammer und eine Tinte, bei der die Tinte in der Kammer vorliegt und einem der Ansprüche 9 bis 16 oder 25 entspricht.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen