



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 319 T2** 2005.11.10

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 306 411 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C09B 33/22**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 319.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 024 409.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.10.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.05.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.11.2005**

(30) Unionspriorität:

2001328861 26.10.2001 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, FR, GB, LI

(73) Patentinhaber:

Orient Chemical Industries, Ltd., Osaka, JP

(72) Erfinder:

Sawatari, Yoshihiro, Hirakata-shi, Osaka-fu, JP;

Matsui, Makiko, Hirakata-shi, Osaka-fu, JP;

Sugawara, Shuji, Hirakata-shi, Osaka-fu, JP

(74) Vertreter:

Vossius & Partner, 81675 München

(54) Bezeichnung: **Trisazoverbindung**

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

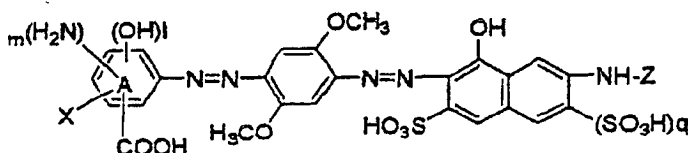
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Trisazoverbindung, die als farbgebende Substanz für eine wässrige Tinte zum Beschreiben von Materialien oder für eine wässrige Tinte für Tintenstrahlauzeichnung nützlich ist.

[0002] Auf dem Gebiet des Tintenstrahldrucks besteht eine andauernde Forderung nach Drucken mit hoher Geschwindigkeit und hoher Genauigkeit. Das Niveau der Anforderung wird immer höher. Zum Beispiel wurde in den letzten Jahren hohe Beständigkeit, wie Lichtechtheit und Wasserfestigkeit von bedruckten Materialien, Dauerstabilität der Tintenleistung, Sicherheit und Hochqualitätsdruck auf verschiedenen Typen von durch Planpapier und dergleichen verkörpertem Papier, erforderlich. Während die von bedruckten Materialien geforderten Qualitäten immer höher werden, sind die herkömmlichen Farbstoffe, die als farbgebende Substanzen für Tinten verwendet werden, hinsichtlich der Dichte von bedruckten Materialien und der Beständigkeit in Bezug auf deren Wasserfestigkeit und Lichtechtheit ungenügend und sind bezüglich der Dauerstabilität der Tinte schlecht. Folglich wurde es sehr schwierig, dass herkömmliche Farbstoffe gleichzeitig den vielen verlangten Anforderungen genügen.

[0003] Unter diesen Umständen gibt es viele Versuche, den Anforderungen an die Dichte, Wasserfestigkeit und Lichtechtheit von bedruckten Materialien durch Verwendung von Pigmenten als farbgebende Substanzen von Drucktinten zu genügen. Jedoch erzielten Pigmente immer noch nicht das Niveau der Farbstoffe im Hinblick auf die Druckqualitäten und weisen als Tinte Probleme in Bezug auf die zeitliche Dauerstabilität auf. Deshalb genügen Pigmente den Anforderungen nicht ausreichend.

[0004] Ferner ergeben sich durch Pigmente hohe Kosten, da sie hoch entwickelte Herstellungstechniken für die Verbesserung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften wie Dispergierbarkeit, zeitliche Stabilität und Druckdichte erfordern, womit Pigmente beim Bereitstellen von Produkten mit geringen Kosten nachteilig sind. Deshalb besteht auf dem Gebiet der Tinte für Tintenstrahlen ein besonders starker Bedarf nach Farbstoffen, die eine ausgezeichnete Beständigkeit im Hinblick auf Dichte, Wasserfestigkeit und Lichtechtheit von bedruckten Materialien aufweisen.

[0005] In der japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. 2000-309721 ist ein nachstehend dargestellter Farbstoff vorgeschlagen, der bei Durchführung des Druckens auf Planpapier zu einem aufgezeichneten Bild mit hoher Dichte und hoher Belastbarkeit führt und eine dauerhaft stabile Tinte bereitstellt.



wobei X eine Carboxylgruppe, eine Sulfogruppe oder ein Wasserstoffatom darstellt, I und m jeweils unabhängig voneinander 0 oder 1 sind und die Gleichung $I + m = 1$ erfüllen, q gleich 0 oder 1 ist, Z ein Wasserstoffatom oder eine Phenylgruppe, die mit einer Carboxylgruppe oder einer Sulfogruppe substituiert sein kann, darstellt, mit der Maßgabe, dass, wenn q gleich 0 ist, Z eine Phenylgruppe darstellt, die mit einer Carboxylgruppe oder einer Sulfogruppe substituiert sein kann.

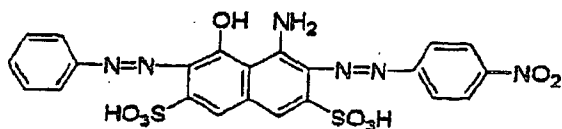
[0006] Die in dieser Veröffentlichung offenbarten Farbstoffe zeigen Verbesserungen im Hinblick auf die Druckdichte, Lichtechtheit und dergleichen, welche durch die verkomplizierenden funktionellen Gruppen von Disazofarbstoffen, die in der japanischen Patentoffenlegungsschrift Nr. H5(1993)-262998 offenbart sind, usw. erzielt werden. Jedoch ist es schwierig, dass durch allgemeine Syntheseverfahren unter Verwendung von γ -Säure (2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure) als Endkupplungskomponente eine hohe Reinheit bereitgestellt wird.

[0007] Dies liegt daran, dass ein γ -Säurederivat an sich eine Vielzahl von Stellen aufweist, an welchen die Kupplungsreaktion stattfinden kann (Chemistry of Synthetic Dyes, S. 154, veröffentlicht von Maki Shoten Co., Ltd.) und deshalb eine einzelne Verbindung nicht experimentell unter alkalischer Bedingung durch Kupplung mit einem aus einer Monoazoverbindung hergestellten Diazoniumsalz hergestellt werden kann.

[0008] Ein Farbstoff enthält im Allgemeinen eine große Vielzahl an anderen Verunreinigungen neben seiner Hauptkomponenten, und es ist häufig schwierig, jede der Verunreinigungen zu analysieren und ihre Wechselwirkung mit anderen Komponenten zu untersuchen. Nimmt jedoch die Menge der Verunreinigungen zu, nimmt

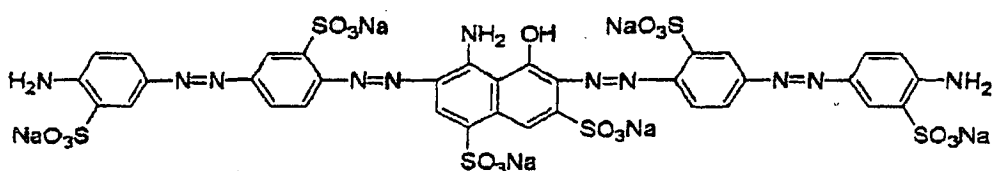
die Wahrscheinlichkeit ihrer gegenseitigen Wechselwirkung zu. Die Zunahme der Wahrscheinlichkeit erscheint als Abbaugrad, d. h. als Verschlechterung der Lagerstabilität oder Beständigkeit, wie Lichtehtheit, wenn er als Tinte formuliert ist.

[0009] Es gibt wenige Farbstoffe, die eine Struktur aufweisen, die derjenigen der Trisazoverbindung der vorliegenden Erfindung ähneln. Zum Beispiel sind allgemein die Farbstoffe mit der Struktur der H-Säure (1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure) bekannt. Beispiele für die bekannten Verbindungen schließen Naphthol Blue Black mit der nachstehend dargestellten Struktur ein.



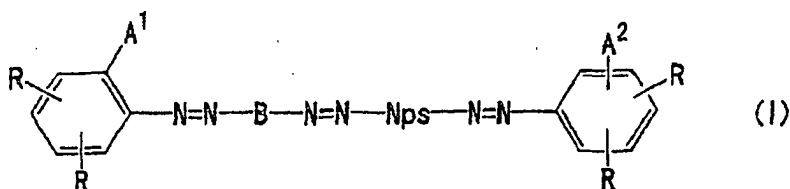
[0010] Wird jedoch eine Tinte für Tintenstrahlaufzeichnung unter Verwendung nur dieses Disazofarbstoffs hergestellt, wird die optische Dichte des aufgezeichneten Bildes ungenügend, wobei auch dessen Farbton als schwarze Tinte unzufriedenstellend wird und weder seine Lichtehtheit noch seine Wasserfestigkeit auf dem Niveau für eine direkte Verwendung liegt. Ferner ist die Tinte hinsichtlich der Lösungsstabilität des Farbstoffs problematisch.

[0011] In der geprüften Japanischen Patentveröffentlichung Nr. S61(1986)-18590, wird ein Tetrakisazofarbstoff mit der nachstehend dargestellten Struktur in einer Aufzeichnungsmediumlösung verwendet. Jedoch ist es im Allgemeinen schwierig, diese Art von Tetrakisazofarbstoff als Produkt mit hoher Reinheit zu erhalten.

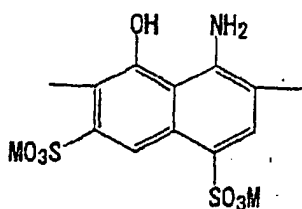


[0012] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Trisazoverbindung mit hoher Reinheit und ausgezeichneter Lichtehtheit bereitzustellen, die als farbgebende Substanz für eine schwarze, wässrige Tinte für Tintenstrahlaufzeichnung und dergleichen nützlich ist.

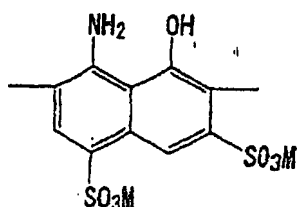
[0013] Folglich stellt die vorliegende Erfindung eine Trisazoverbindung der Formel:



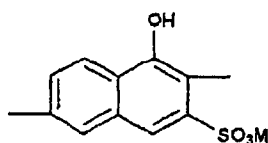
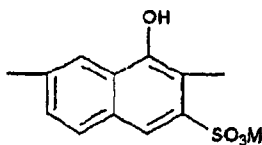
bereit, in welcher A¹ ein Rest der Formel -COOM oder -SO₃M ist, wobei M jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, Ammonium, ein Alkalimetall, Hydroxyammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium ist, A² ein Wasserstoffatom oder ein Rest der Formel -COOM oder -SO₃M ist, wobei M der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist, R jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Acetylgruppe, eine Sulfonsäuregruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Halogenatom ist, B eine Einheit der Formel:



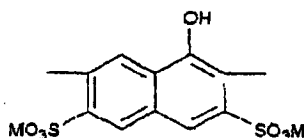
oder



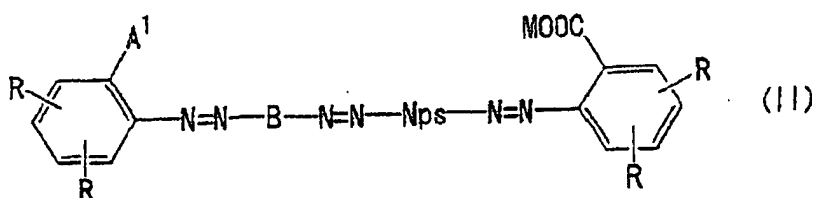
ist, wobei M der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist, Nps eine Einheit der Formel:



oder



ist, wobei M der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist;
oder der Formel:



bereit, wobei M, A¹, R, B und Nps die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind.

[0014] Ferner stellt die vorliegende Erfindung auch einen wasserlöslichen Farbstoff bereit, der die vorstehend erwähnte Triazoverbindung in einer Menge von nicht weniger als 85 Gew.-% enthält.

[0015] Die wasserlösliche Triazoverbindung der vorliegenden Erfindung weist eine hohe Reinheit auf. Wird die Verbindung als Farbstoff für eine wässrige, schwarze Tinte für Tintenstrahlaufzeichnung oder dergleichen verwendet, weist die Tinte eine gute Lösungsstabilität auf und stellt aufgezeichnete Bilder bereit, die hinsichtlich Druckdichte, Lichtechtheit und Wasserfestigkeit ausgezeichnet sind.

[0016] [Abb. 1](#) zeigt ein Lichtabsorptionsspektrum der Triazoverbindung (1);

[0017] [Abb. 2](#) zeigt ein Lichtabsorptionsspektrum der Triazoverbindung (2);

[0018] [Abb. 3](#) zeigt ein Lichtabsorptionsspektrum der Triazoverbindung (5);

[0019] [Abb. 4](#) zeigt ein Lichtabsorptionsspektrum der Triazoverbindung (6);

[0020] [Abb. 5](#) zeigt ein Lichtabsorptionsspektrum der Triazoverbindung (8);

[0021] [Abb. 6](#) zeigt ein Lichtabsorptionsspektrum der Triazoverbindung (10);

[0022] [Abb. 7](#) zeigt ein Lichtabsorptionsspektrum der Trisazoverbindung (11);

[0023] [Abb. 8](#) zeigt ein HPLC-Protokoll der Trisazoverbindung (1);

[0024] [Abb. 9](#) zeigt ein HPLC-Protokoll der Trisazoverbindung (2);

[0025] [Abb. 10](#) zeigt ein HPLC-Protokoll der Trisazoverbindung (5);

[0026] [Abb. 11](#) zeigt ein HPLC-Protokoll der Trisazoverbindung (6);

[0027] [Abb. 12](#) zeigt ein HPLC-Protokoll der Trisazoverbindung (8);

[0028] [Abb. 13](#) zeigt ein HPLC-Protokoll der Trisazoverbindung (10);

[0029] [Abb. 14](#) zeigt ein HPLC-Protokoll der Trisazoverbindung (11);

[0030] [Abb. 15](#) zeigt ein NMR-Spektrum der Trisazoverbindung (1);

[0031] [Abb. 16](#) zeigt ein NMR-Spektrum der Trisazoverbindung (2);

[0032] [Abb. 17](#) zeigt ein NMR-Spektrum der Trisazoverbindung (5);

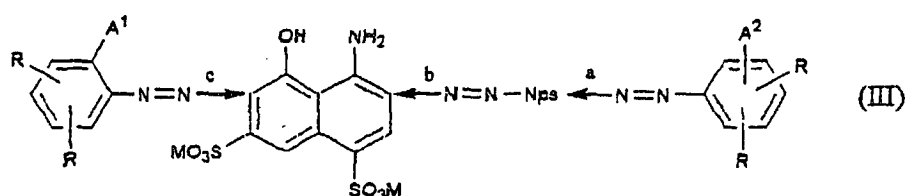
[0033] [Abb. 18](#) zeigt ein NMR-Spektrum der Trisazoverbindung (10);

[0034] [Abb. 19](#) zeigt ein HPLC-Protokoll der Trisazoverbindung (14);

[0035] [Abb. 20](#) zeigt ein Lichtabsorptions-Spektrum der Trisazoverbindung (14).

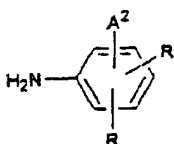
[0036] Die Trisazoverbindung (der wasserlösliche Farbstoff) der vorliegenden Erfindung kann durch ein Diazotierungs-Kupplungsverfahren, bezugnehmend auf ein bekanntes Verfahren, z. B. ein Verfahren, beschrieben in Yutaka HOSODA, „New Dye Chemistry, S. 396 bis 409“, veröffentlicht von Gihodo Co., Ltd. am 21. Dezember 1973, hergestellt werden.

[0037] Zum Beispiel kann die Trisazoverbindung der vorliegenden Erfindung durch die Kupplungsreaktion in der Reihenfolge a, b und c, wie in der nachstehenden Formel dargestellt, erhalten werden:

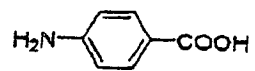
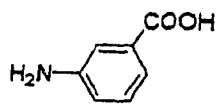
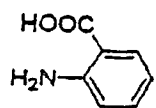


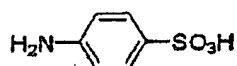
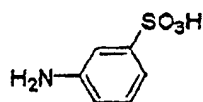
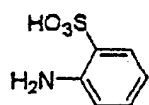
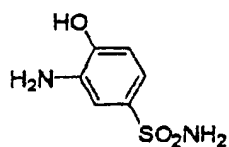
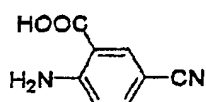
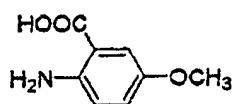
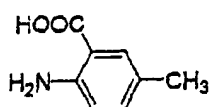
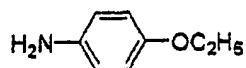
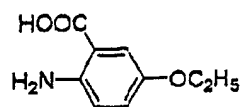
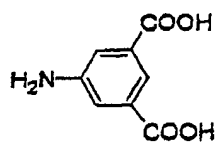
wobei M, A¹, A², R und Nps die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind. Das Syntheseverfahren ist nachstehend beschrieben.

[0038] In Schritt a wird ein Anilinderivat (1 mol) der Formel:



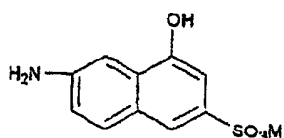
wobei A² und R die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind, diazotiert. Beispiele für den Substituenten R schließen eine Carboxylgruppe und einen Alkoxyrest (z. B. -OCH₃ und -OC₂H₅) ein. Vorzugsweise liegt A² in der ortho-Position in Bezug auf eine Aminogruppe. Als Anilinderivate können z. B. Verbindungen der Formeln:



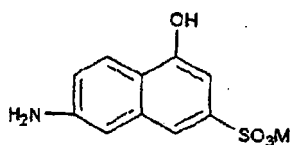


eingesetzt werden. Bevorzugte Anilinderivate sind Anthranilsäure und Phenetidin.

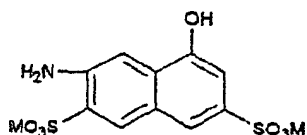
[0039] Als nächstes wird das erhaltene Diazotierungsprodukt mit einer Kupplungskomponente Nps-NH₂ (1 mol) alkalisch gekuppelt (pH = 10,0 bis 11,5). Beispiele für Nps-NH₂ schließen γ-Säure der Formel:



J-Säure der Formel:

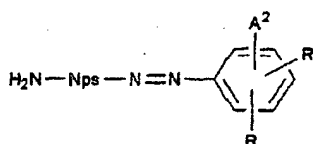


und RR-Säure der Formel:



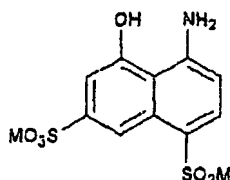
ein.

[0040] Eine bevorzugte Kupplungskomponente ist γ -Säure. Als Ergebnis wird eine nachstehend dargestellte Monoazozwischenverbindung erhalten:

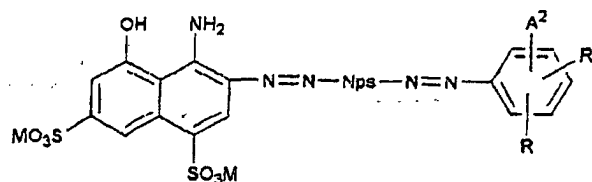


wobei A^2 , R und Nps die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind.

[0041] In Schritt b wird die erhaltene Monoazozwischenverbindung (1 mol) diazotiert und dann mit K-Säure (1 mol) der Formel:

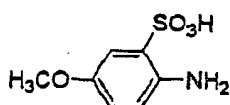
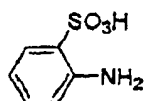
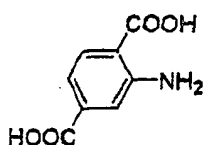
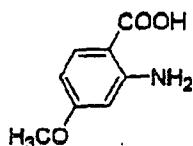
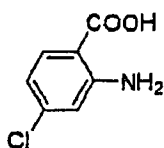
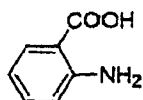


sauer gekuppelt (pH-Wert nicht größer als 4,0), um eine nachstehend dargestellte Disazozwischenverbindung zu erhalten:



wobei M, A^2 , R und Nps die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind.

[0042] In Schritt c wird ein Anilinderivat (1 mol) mit einer Carboxylgruppe oder einer Sulfonsäuregruppe in ihrer ortho-Position diazotiert. Es ist erwünscht, dass die Carboxylgruppe vor der Diazotierungsreaktion zu einer Estergruppe (z. B. $-\text{COOCH}_3$) umgewandelt wird. Wird die Umsetzung in dem Zustand durchgeführt, in welchem eine freie Carboxylgruppe zurückbleibt, kann sich die Ausbeute oder die Reinheit der Verbindung verschlechtern. Beispiele für das Anilinderivat schließen Verbindungen der Formeln:

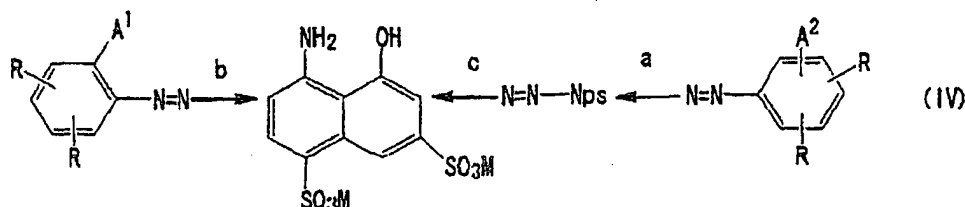


ein.

[0043] Ein bevorzugtes Anilinderivat ist Anthranilsäure.

[0044] Anschließend wird das erhaltene Diazotierungsprodukt mit der vorstehend erwähnten Disazozwischenverbindung (1 mol) als Kupplungskomponente alkalisch gekuppelt (pH = 9,5 bis 11,5), und, falls eine Estergruppe enthalten ist, die Estergruppe durch Hydrolyse zu einer Carboxylgruppe umgewandelt, gefolgt von Entsalzung und Reinigung, um die Trisazoverbindung der vorliegenden Erfindung der Formel (III) zu erhalten.

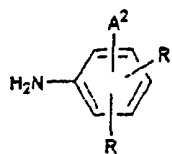
[0045] Andernfalls kann die Trisazoverbindung der vorliegenden Erfindung durch die Kupplungsreaktion einer Diazoverbindung in der Reihenfolge a, b und c, wie in der nachstehenden Formel dargestellt, erhalten werden:



wobei A^1 , A^2 , R , Nps und M die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind. Die Verbindungen und Bedingungen für die Kupplungsreaktion sind die gleichen wie diejenigen, die vorstehend für das Syntheseverfahren für die Trisazoverbindung (III) beschrieben sind.

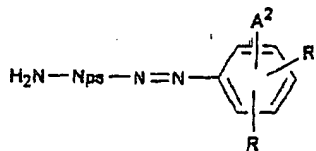
[0046] Speziell kann die Trisazoverbindung der vorliegenden Erfindung der Formel (IV) in diesem Fall durch das Syntheseverfahren hergestellt werden, das die Schritte umfasst:

a1) Diazotieren eines Anilinderivats der Formel:



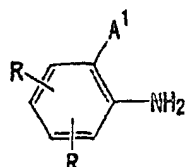
wobei A^2 und R die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind;

a2) alkalisches Kuppeln des erhaltenen Diazotierungsprodukts mit einer aus γ -Säure, J-Säure und RR-Säure ausgewählten Kupplungskomponente, um eine Monoazozwischenverbindung der Formel:



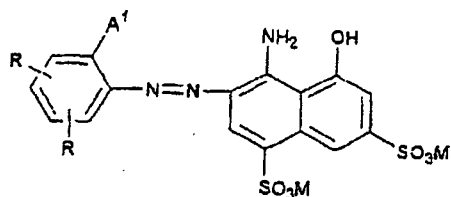
zu erhalten, wobei A^2 und R die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind und Nps ein Rest der γ -Säure, J-Säure oder RR-Säure ist;

b1) Diazotieren eines Anilinderivats, das eine Carboxylgruppe oder eine Sulfongruppe in seiner ortho-Position aufweist, der Formel:



in welcher A^1 und R die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind; und

b2) saures Kuppeln des erhaltenen Diazotierungsprodukts mit K-Säure, um eine Monoazozwischenverbindung der Formel:

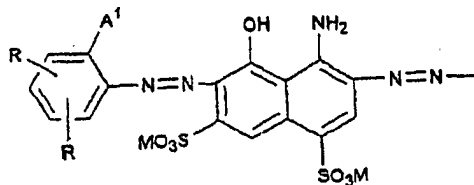


zu erhalten, in welcher A^1 , R und M die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind;

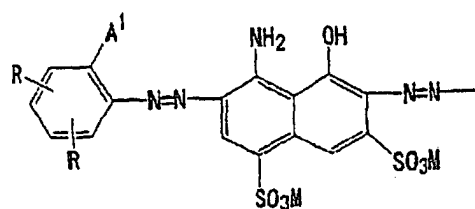
c1) Diazotieren der in Schritt a2) erhaltenen Monoazozwischenverbindung; und

c2) alkalisches Kuppeln des erhaltenen Diazotierungsprodukts mit der in Schritt b2) erhaltenen Monoazozwischenverbindung.

[0047] Wie vorstehend beschrieben, wird K-Säure als Ausgangsmaterial in der Synthese der Trisazoverbindung der vorliegenden Erfindung eingesetzt. Unter Verwendung von K-Säure wird eine Struktur der Formel:



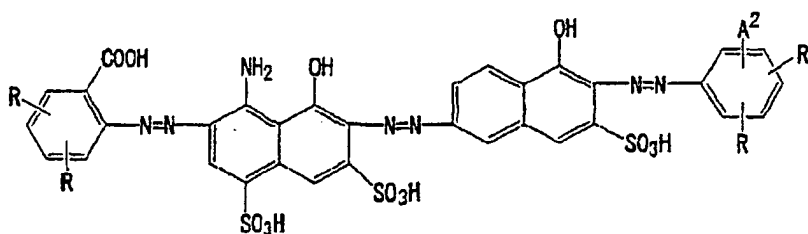
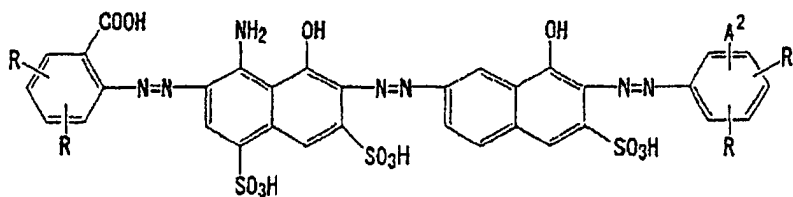
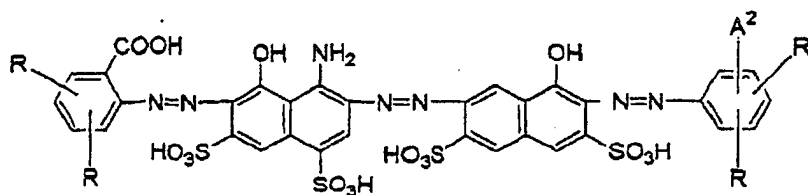
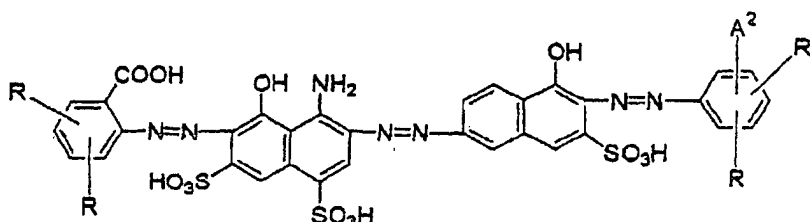
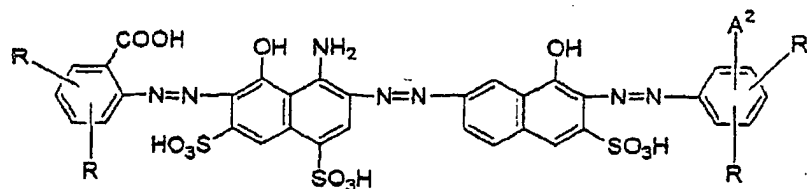
oder



wobei M, A¹ und R die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind, die für die Trisazoverbindung der vorliegenden Erfindung spezifisch ist, gebildet.

[0048] Die in solcher Weise erhaltene Trisazoverbindung (Farbstoff) der vorliegenden Erfindung ist ein Produkt mit hoher Reinheit, das eine sehr geringe Menge an Verunreinigungen enthält und eine durch HPLC (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie) bestimmte Reinheit von vorzugsweise nicht weniger als etwa 85%, stärker bevorzugt nicht weniger als 90%, aufweist.

[0049] Bevorzugte Beispiele für die Trisazoverbindung der vorliegenden Erfindung sind in Form freier Säuren nachstehend dargestellt:



wobei A² ein Wasserstoffatom, eine Carboxylgruppe oder eine Sulfongruppe ist, R jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Acetylgruppe, eine Sulfongruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Halogenatom ist.

[0050] Spezifische Beispiele für die Trisazoverbindung der vorliegenden Erfindung in Form der freien Säure sind nachstehend zusammen mit ihren maximalen Absorptionswellenlängen ($\lambda_{\max}$) dargestellt. Jedoch ist diese

Erfindung darauf nicht beschränkt.

Tabelle 1

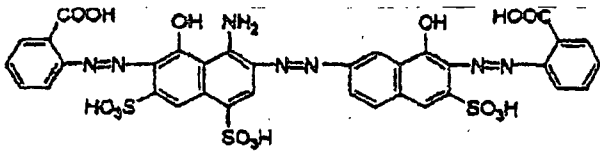
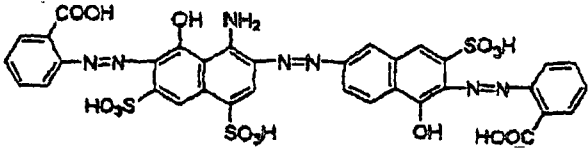
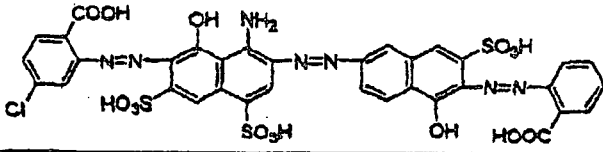
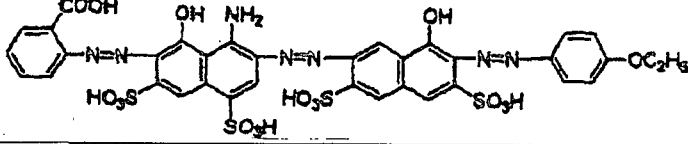
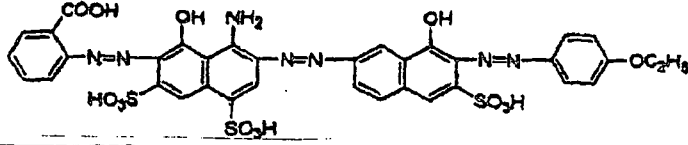
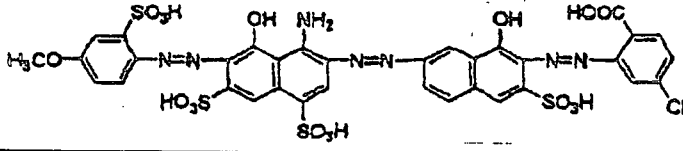
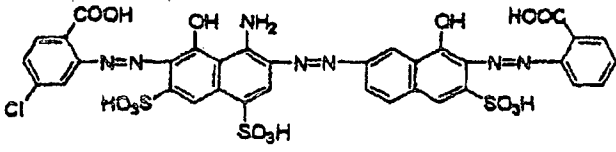
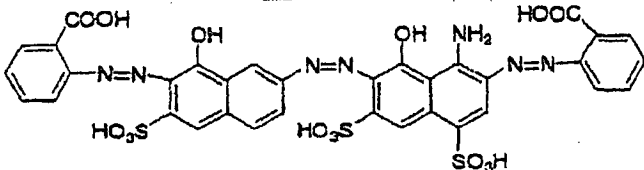
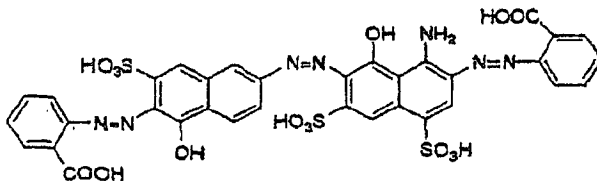
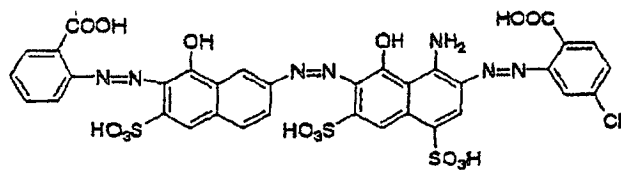
	Beispiele für die Trisazoverbindung	λ_{max} (nm)
(1) AN-250		603,2 512,4
(2) AN-251		608,0
(3) AN-252		601,1
(4) AN-253		605,2
(5) AN-254		608,0
(6) AN-255		614,2 507,8
(7) AN-256		604,6

Tabelle 2

	Beispiele für die Trisazoverbindung	λ_{max} (nm)
(8) AN-257		597,6
(9) AN-258		608,4
(10) AN-259		604,2
(11) AN-260		597,6
(12)		601,4
(13)		596,2

Tabelle 3

	Beispiele für eine Trisazoverbindung	$\lambda_{\max}$ (nm)
(14) AN-261		624,4
(15)		626,0
(16)		621,2

[0051] Die Trisazoverbindung der vorliegenden Erfindung zeigt bei Verwendung als Farbstoff für eine Tinte für Tintenstrahlaufzeichnung eine hohe Druckdichte und hohe Beständigkeit (Beständigkeit in Bezug auf Lichtechtheit, Wasserfestigkeit und Stabilität). Der Grund dafür wurde nicht vollständig untersucht, liegt jedoch wahrscheinlich darin, dass die Verbindung eine Struktur aufweist mit einer Kombination von einem aromatischen Ring, der eine Carboxylgruppe oder eine Sulfongruppe in seiner ortho-Position bezüglich einer Diazobindung aufweist, und einem anderen aromatischen Ring, der sich von K-Säure ableitet. Das heißt, durch die Anordnung der funktionellen Gruppen wird die Bildung von Verunreinigungen während der sequenziell durchgeführten Kupplungssynthese erschwert, und als Ergebnis wird kein die Beständigkeit verschlechterndes Oxid oder dergleichen gebildet, und das Produkt weist dann eine sehr hohe Reinheit auf.

[0052] In der vorliegenden Beschreibung werden, obwohl die spezifischen Beispiele für die wasserlöslichen Gruppen (Sulfongruppen und Carboxylgruppen) der Trisazoverbindungen in Form freier Säuren ausgedrückt werden, die Verbindungen in Form von Salzen zusammen mit Alkalimetallen oder Aminen in Wasser gelöst. Beispiele für die Alkalimetalle schließen Na, K und Li ein. Beispiele für die Amine schließen Ammoniak; Hydroxylamin; alkylsubstituierte Amine wie Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Propylamin, Isopropylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Butylamin, Isobutylamin, sec-Butylamin, tert-Butylamin, Dibutylamin und Allylamin; Alkanolamine wie Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Propanolamin und Diethylethanolamin; und deren Gemische ein.

[0053] Die nachstehenden Beispiele veranschaulichen weiterhin die vorliegende Erfindung detailliert, sollen jedoch den Umfang davon nicht beschränken.

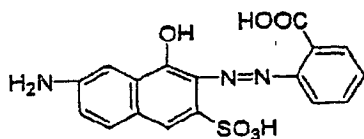
Beispiel 1

Synthesebeispiel der Trisazoverbindung (1) (AN-250)

[0054] Synthese der Monoazozwischenverbindung: Zu 150 ml Wasser wurden 27,4 g (0,20 mol) Anthranilsäure gegeben. Diese wurde durch Zugabe von wässriger, 20%iger NaOH-Lösung bis zu einem pH-Wert von 7,0 gelöst. Der erhaltenen Lösung wurden 42,2 g (0,22 mol) einer wässrigen, 36%igen NaNO₃-Lösung zugesetzt, und die Temperatur wurde durch Zugabe von Eis auf 0°C gesenkt. Der pH-Wert wurde anschließend durch Zugabe von 69,0 g (0,67 mol) wässriger, 35%iger HCl-Lösung auf 0,8 eingestellt. Nach Rühren bei 4°C für eine Dauer von 50 Minuten wurde eine Diazolösung erhalten.

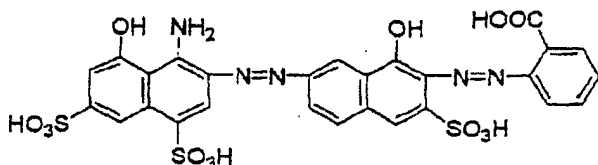
[0055] Zu 450 ml Wasser wurden andererseits 47,9 g (0,20 mol) γ -Säure gegeben. Diese wurde durch Zugabe einer wässrigen, 20%igen NaOH-Lösung bis zu einem pH-Wert von 7,0 gelöst. Die Temperatur der Lösung wurde in einem Kühlbad auf 0°C gesenkt. Eine Kupplungsreaktion wurde durch stufenweise Zugabe der vor-

stehend hergestellten Diazolösung zu der gekühlten Lösung durchgeführt. Während der Reaktion wurde der pH-Wert der Reaktionslösung durch Zugabe einer wässrigen, 20%igen NaOH-Lösung zwischen 10,0 und 11,5 reguliert und gleichzeitig die Reaktionstemperatur so gehalten, dass sie 7°C nicht überstieg. Nach Rühren der Reaktionslösung bei 6°C über Nacht wurde der pH-Wert der Lösung durch Zutropfen einer wässrigen, 35%igen HCl-Lösung auf 3,3 eingestellt. Der Niederschlag wurde durch Filtration aufgefangen, um die nachstehend dargestellte Monoazozwischenverbindung (Reinheit: 95,2%, bestimmt durch HPLC) zu erhalten.



[0056] Synthese der Disazozwischenverbindung: Zu 1000 ml Wasser wurde ein Presskuchen der Monoazozwischenverbindung (etwa 0,2 mol) gegeben. Dieser wurde durch Zugabe einer wässrigen, 20%igen NaOH-Lösung bis auf einen pH-Wert von 6,1 gelöst. Der erhaltenen Lösung wurden 42,2 g (0,22 mol) einer wässrigen, 36%igen NaOH-Lösung zugesetzt, und es wurde auf 15°C abgekühlt. Der pH-Wert wurde anschließend durch Zugabe von 102,4 g (1,0 mol) einer wässrigen, 35%igen HCl-Lösung auf 0,8 eingestellt. Nach Rühren bei 23°C für eine Dauer von 70 Minuten wurde eine Diazolösung erhalten.

[0057] Zu 600 ml Wasser wurden andererseits 68,3 g (0,20 mol) K-Säure gegeben. Diese wurde durch Zugabe von Natriumcarbonat gelöst. Eine Kupplungsreaktion wurde unter sauren Bedingungen durch Zutropfen der vorstehend hergestellten Diazolösung zu der Lösung durchgeführt. Während der Reaktion wurde die Reaktionstemperatur so reguliert, dass sie 6°C nicht überstieg. Nach der Zugabe der Diazolösung wurde das Rühren für eine Dauer von 1 Stunde fortgesetzt, und dann wurde zusätzlich über Nacht gerührt, während der pH-Wert durch Zutropfen einer wässrigen, 10%igen Na₂CO₃-Lösung auf nicht mehr als 4,0 eingestellt wurde. Der Niederschlag wurde durch Filtration aufgefangen, um eine nachstehend dargestellte Disazozwischenverbindung zu erhalten (Reinheit: 80,3%, bestimmt durch HPLC).



[0058] Synthese der Trisazoverbindung: Zu 150 ml Wasser wurden 28,7 g (0,19 mol) Methylantranilat gegeben, und dann wurden 150 g Eis zugesetzt. Anschließend wurden 51,4 g (0,50 mol) einer wässrigen, 35%igen HCl-Lösung zugesetzt. Nach Abkühlen dieses Gemischs auf 0°C oder weniger wurden 40,3 g (0,21 mol) einer wässrigen, 36%igen NaNO₃-Lösung zugesetzt, und es wurde bei 3°C für eine Dauer von 50 Minuten gerührt, um eine Diazolösung zu erhalten.

[0059] Getrennt davon wurde ein Presskuchen der Disazozwischenverbindung (etwa 0,19 mol) zu 1700 ml Wasser gegeben, dieser wurde durch Zugabe einer wässrigen, 20%igen NaOH-Lösung bis auf einen pH-Wert von 11,0 gelöst. Die Temperatur wurde in einem Kühlbad auf -1°C gesenkt. Dem Gemisch wurde stufenweise die vorstehend hergestellte Diazolösung zugesetzt, um die Kupplung durchzuführen. Während dieses Vorgangs wurde die Reaktionsbedingung durch Zugabe von einer wässrigen, 20%-igen NaOH-Lösung so eingestellt, dass der pH-Wert der Reaktionslösung 8,0 bis 11,0 betrug, und die Reaktionstemperatur wurde so gehalten, dass sie 7°C nicht überstieg. Nach Rühren der Reaktionslösung bei 6°C über Nacht wurden 680 g Tafelsalz zugesetzt, und es wurde für eine kurze Zeitdauer gerührt. Ein Niederschlag wurde durch Filtration aufgefangen.

[0060] Der erhaltene Presskuchen wurde zu 1500 ml Wasser gegeben und der pH-Wert durch Zugabe einer wässrigen, 20%igen NaOH-Lösung auf 12,5 oder höher eingestellt und das Gemisch bei 60°C für eine Dauer von 80 Minuten gerührt. Als das Gemisch auf 40°C abgekühlt war, wurde ein Niederschlag durch Filtration aufgefangen. Der erhaltene Presskuchen wurde wieder in einer geeigneten Menge Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit einer Umkehr-Osmose-Membran (NTR-7430, hergestellt durch Nippon Denko Co., Ltd.) entsalzt und die entsalzte Farbstofflösung dann durch Gefriertrocknen getrocknet, um die Ziel-Trisazoverbindung (1), AN-250 (Reinheit: 96,3% bestimmt durch HPLC, λ_{max} : 603,2 nm (in Wasser)) zu erhalten.

Tabelle 4
Analysedaten

Lichtabsorptionsspektrum	Abb. 1
HPLC (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie)	Abb. 8
NMR Spektrum	Abb. 15

Bewertung der Lichtechtheit
Probenherstellung für den Test
Tabelle 5

Trisazoverbindung (Farbstoff) der vorliegenden Erfindung	6,0 Gew.-%
Glycerin	10 Gew.-%
Diethylenglycolmonobutylether	10 Gew.-%
Wasser	Der Rest

[0061] Eine unter Verwendung der vorstehend dargestellten Zusammensetzung hergestellte Tinte, bei welcher der pH-Wert mit Ammoniak zwischen 9,0 und 9,5 eingestellt war, wurde in einen Tintenstrahldrucker (EM-900C, hergestellt von Seiko Epson Corp.) eingesetzt. Ein Stück Papier, speziell bestimmt für Tintenstrahldruck (PM-Fotopapier (Modell: KA420PSK), hergestellt von Seiko Epson Corp.) wurde mit der Tinte bedruckt und dies als zu testende Probe verwendet.

[0062] Belichtung: Die zu testende Probe wurde auf einem Halter befestigt. Eine Belichtung mit einem Xenonfadometer wurde unter der nachstehenden Bedingung durchgeführt:

Tabelle 6

Verwendete Apparatur	ATLAS Ci4000 Xenon Wetter-Meter
Lichtquellenfilter	Borsilicat/Sodakalk
Belichtungsintensität	36 W/m ² (300 bis 400 nm)
Kammertemperatur (Temperatur in der Kammer)	24°C
Kammerfeuchtigkeit	55%

[0063] Bewertungsverfahren: Die Probe wird nach jeder Belichtung mit einer Energie von 3000 kJ/m³ entnommen und ein Teil mit einer optischen Dichte (OD-Wert) von etwa 1,0 mit einem Macbeth-Densitometer gemessen. Die Gesamtmenge an Belichtung zu dem Zeitpunkt, als der OD-Wert 70% des ursprünglichen Werts betrug, wird berechnet.

[0064] Bewertungskriterien: Die Energiemenge, die für den OD-Wert zur Abnahme auf 70% erforderlich ist.

Tabelle 7

⊙	Nicht weniger als 70.000 kJ/m ³
O	Nicht weniger als 40.000 kJ/m ³ und weniger als 70.000 kJ/m ³
Δ	Nicht weniger als 10.000 kJ/m ³ und weniger als 40.000 kJ/m ³
X	Nicht mehr als 10.000 kJ/m ³

[0065] Die Trisazoverbindung (Farbstoff) (1) weist eine Löslichkeit in Wasser (unter einer ammoniakalischen, alkalischen Bedingung) von 14% auf. Das Ergebnis dieses Mutagenizitätstests (Ames-Test) erwies sich als negativ (1,27-fach). Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 15 dargestellt.

Beispiel 2

Synthesebeispiel für die Trisazoverbindung (2) (AN-251)

[0066] Die Trisazoverbindung (2) wurde im Wesentlichen in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten, außer dass J-Säure (3-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure) anstelle von in Beispiel 1 verwendeter γ-Säure verwendet wurde, und die erhaltene Verbindung wurde bewertet. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 8
Analysedaten

Lichtabsorptionsspektrum	Abb. 2
HPLC (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie)	Abb. 9
NMR Spektrum	Abb. 16

Beispiel 3

Synthesebeispiel der Trisazoverbindung (5) (AN-254)

[0067] Die Trisazoverbindung (5) wurde im Wesentlichen in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten, außer dass p-Phenetidin anstelle der in Beispiel 1 verwendeten Anthranilsäure verwendet wurde, und sie wurde bewertet. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 9
Analysedaten

Lichtabsorptionsspektrum	Abb. 3
HPLC (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie)	Abb. 10
NMR Spektrum	Abb. 17

Beispiel 4

Synthesebeispiel der Trisazoverbindung (6) (AN-255)

[0068] Die Trisazoverbindung (6) wurde im Wesentlichen in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten, außer dass 4-Chloranthranilsäure und p-Anisidin-2-sulfonsäure anstelle der in Beispiel 1 verwendeten Anthranilsäure bzw. des in Beispiel 1 verwendeten Methylantranilats verwendet wurden, und die erhaltene Verbindung wurde bewertet. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 10
Analysedaten

Lichtabsorptionsspektrum	Abb. 4
HPLC (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie)	Abb. 11

Beispiel 5

Synthesebeispiel der Trisazoverbindung (8) (AN-257)

[0069] Die Trisazoverbindung (8) wurde im Wesentlichen in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten, außer dass 2-Aminoterephthalsäure anstelle des in Beispiel 1 verwendeten Methylantranils verwendet wurde, und die erhaltene Verbindung wurde bewertet. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 11
Analysedaten

Lichtabsorptionsspektrum	Abb. 5
HPLC (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie)	Abb. 12

Beispiel 6

Synthesebeispiel der Trisazoverbindung (10) (AN-259)

[0070] Die Trisazoverbindung (10) wurde im Wesentlichen in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, außer dass p-n-Butylanilin anstelle der in Beispiel 1 verwendeten Anthranilsäure verwendet wurde, und die erhaltene Verbindung wurde bewertet. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 12
Analysedaten

Lichtabsorptionsspektrum	Abb. 6
HPLC (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie)	Abb. 13
NMR Spektrum	Abb. 18

Beispiel 7

Synthesebeispiel der Trisazoverbindung (11) (AN-260)

[0071] Die Trisazoverbindung (11) wurde im Wesentlichen in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten, außer dass 3-Aminobenzoessäure anstelle der in Beispiel 1 verwendeten Anthranilsäure verwendet wurde, und die erhaltene Verbindung wurde bewertet. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 13
Analysedaten

Lichtabsorptionsspektrum	Abb. 7
HPLC (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie)	Abb. 14

Beispiel 8

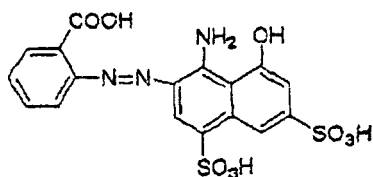
Synthesebeispiel der Trisazoverbindung (14) (AN-261)

1) Synthese der Monoazozwischenverbindung (1)

[0072] Zu 300 ml Wasser wurden 67,95 g (0,3 mol) Methylantranilat gegeben. Diesem wurden weiter 150 g Eis und 123,0 g (1,2 mol) einer wässrigen, 35%igen HCl-Lösung zugesetzt. Dies wurde auf 0°C abgekühlt, 86,25 g (0,45 mol) wässrige, 36%ige NaNO₃-Lösung wurde zugesetzt und dies bei 3°C für eine Dauer von 30 Minuten gerührt, um eine Diazolösung zu erhalten.

[0073] Andererseits wurden 121,2 g (0,3 mol) K-Säure zu 1000 ml Wasser gegeben. Dies wurde durch Zugabe von Natriumcarbonat gelöst. Eine Kupplungsreaktion wurde unter saurer Bedingung durch Zutropfen der vorstehend hergestellten Diazolösung zu der erhaltenen Lösung durchgeführt. Während der Reaktion wurde die Reaktionstemperatur so reguliert, dass sie 6°C nicht überstieg. Nach Zugabe der Diazolösung wurde das Rühren für eine Dauer von 1 Stunde fortgesetzt und dann wurde zusätzlich gerührt, während der pH-Wert durch Zutropfen einer wässrigen, 10%igen Na₂CO₃-Lösung auf 1,5 eingestellt wurde. Ein Niederschlag wurde durch Filtration aufgefangen.

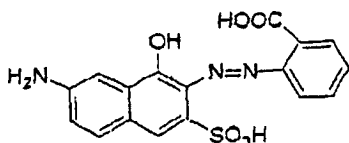
[0074] Der erhaltene Presskuchen wurde zu 1000 ml Wasser gegeben, der pH-Wert davon wurde durch Zugabe einer wässrigen, 20%igen NaOH-Lösung auf nicht weniger als 12,5 eingestellt und das Gemisch für eine Dauer von 90 Minuten bei 60°C gerührt. Dies wurde auf 40°C abgekühlt, 260 g Salz wurden zugesetzt, dies wurde für eine Zeit lang gerührt, der pH-Wert davon durch Zugabe einer wässrigen, 35%igen HCl-Lösung auf 3,3 eingestellt und ein Niederschlag durch Filtration aufgefangen, um die nachstehend dargestellte Monoazozwischenverbindung (Reinheit: 88,4%, bestimmt durch HPLC) zu erhalten.



2) Synthese der Monoazozwischenverbindung (2)

[0075] Zu 300 ml Wasser wurden 41,1 g (0,3 mol) Anthranilsäure gegeben. Diese wurde durch Zugabe einer wässrigen, 20%igen NaOH-Lösung bis auf einen pH-Wert von 7,0 gelöst. Der erhaltenen Lösung wurden 63,3 g (0,33 mol) einer wässrigen, 36%igen NaNO₃-Lösung zugesetzt, und die Temperatur wurde durch Zugabe von Eis auf 0°C gesenkt. Der pH-Wert wurde anschließend durch Zugabe von 112,1 g (1,09 mol) einer wässrigen, 35%igen HCl-Lösung auf 0,8 eingestellt. Nach Rühren bei 3°C für eine Dauer von 55 Minuten wurde eine Diazolösung erhalten.

[0076] Zu 600 ml Wasser wurden andererseits 73,8 g (0,3 mol) γ-Säure gegeben, und eine wässrige, 20%ige NaOH-Lösung wurde bis auf einen pH-Wert von 9 zugesetzt. Die Temperatur der Lösung wurde in einem Kühlbad auf 0°C gesenkt. Eine Kupplungsreaktion wurde durch stufenweise Zugabe der vorstehend hergestellten Diazolösung zu der gekühlten Lösung durchgeführt. Während der Reaktion wurde der pH-Wert der Reaktionslösung durch Zugabe einer wässrigen, 20%igen NaOH-Lösung zwischen 10,0 und 11,5 reguliert und gleichzeitig die Reaktionstemperatur so gehalten, dass sie 7°C nicht überstieg. Nach Rühren der Reaktionslösung bei 10°C über Nacht wurde der pH-Wert der Lösung durch Zutropfen einer wässrigen, 35%igen HCl-Lösung auf 4,0 eingestellt. Ein Niederschlag wurde durch Filtration aufgefangen, um die wie nachstehend dargestellte Monoazozwischenverbindung (Reinheit: 98,5%, bestimmt durch HPLC) zu erhalten.



3) Synthese der Trisazoverbindung

[0077] Zu 1000 ml Wasser wurde ein Presskuchen der durch Schritt 2) erhaltenen Monoazozwischenverbindung (0,1 mol) gegeben. Dieser wurde durch Zugabe einer wässrigen, 20%igen NaOH-Lösung bis auf einen

pH-Wert von 7,4 gelöst. Der erhaltenen Lösung wurden 23 g (0,12 mol) einer wässrigen, 36%igen NaNO_3 -Lösung zugesetzt, und es wurde auf 18°C abgekühlt. Der pH-Wert wurde anschließend durch Zugabe von 61,4 g (0,6 mol) einer wässrigen, 35%igen HCl -Lösung auf 0,7 eingestellt. Nach Rühren bei 20°C für eine Dauer von 90 Minuten wurde eine Diazolösung erhalten.

[0078] Andererseits wurde ein Presskuchen der Monoazozwischenverbindung (0,1 mol) in 700 ml Wasser gegeben. Dieser wurde durch Zugabe einer wässrigen, 20%igen NaOH -Lösung bis auf einen pH-Wert von 10 gelöst und die Temperatur in einem Eisbad auf 0°C gesenkt. Eine Kupplungsreaktion wurde durch stufenweise Zugabe der vorstehend hergestellten Diazolösung zu der gekühlten Lösung durchgeführt. Während der Reaktion wurde der pH-Wert durch Zugabe einer wässrigen, 20%igen NaOH -Lösung auf 8,0 bis 11,0 reguliert und die Reaktionstemperatur so gehalten, dass sie 7°C nicht überstieg. Nach Rühren der Reaktionslösung bei 12°C über Nacht wurden 250 g Tafelsalz zugesetzt, und es wurde für eine kurze Zeitdauer gerührt. Ein Niederschlag wurde durch Filtration aufgefangen.

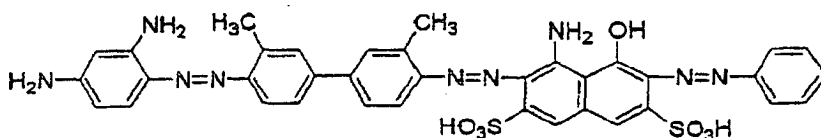
[0079] Nachdem die vorstehend erhaltene Trisazoverbindung in 1200 ml Wasser gelöst war, wurde eine wässrige, 35%ige HCl -Lösung zugesetzt, so dass der pH-Wert 1–2 wurde, und der Farbstoff durch Filtration isoliert. Der erhaltene Presskuchen wurde wieder in einer geeigneten Menge Wasser unter Zugabe von wässrigem Ammoniak gelöst. Die Lösung wurde mit einer Umkehr-Osmose-Membran (NTR-7430, hergestellt von Nitto Denko Co., Ltd.) entsalzt. Die entsalzte Farbstofflösung wurde dann durch Gefriertrocknen getrocknet, um die Ziel-Trisazoverbindung (14), AN-261 (Reinheit: 94,4%, bestimmt durch HPLC, λ_{max} : 624,4 nm (in Wasser)) zu erhalten. Die erhaltene Trisazoverbindung (14) wurde gemäß der gleichen Weise wie in Beispiel 1 beschrieben bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 14
Analysedaten

Lichtabsorptionsspektrum	Abb. 20
HPLC (Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie)	Abb. 19

Vergleichsbeispiel 1

[0080] C. I. Direct Black 154 wurde als Farbstoff 1 für den Vergleich verwendet. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.



Vergleichsbeispiel 2

[0081] C. I. Direct Black 168 wurde als Farbstoff 2 für den Vergleich verwendet. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

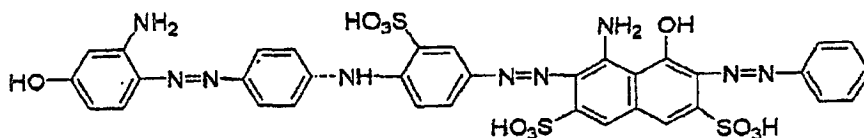
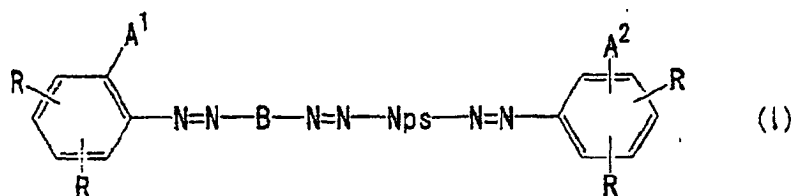


Tabelle 15

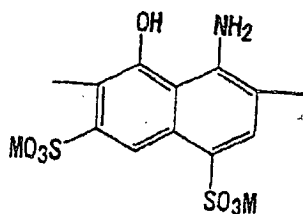
	Farbstoffbeispiel (Salz)	Reinheit durch HPLC (%)	Bewertung der Lichtechtheit
Beispiel 1	Trisazofarbstoff (1) (NH ₄)	96,3	⊙
Beispiel 2	Trisazofarbstoff (2) (NH ₄)	97,6	⊙
Beispiel 3	Trisazofarbstoff (5) (NH ₄)	96,4	⊙
Beispiel 4	Trisazofarbstoff (6) (NH ₄)	95,6	O
Beispiel 5	Trisazofarbstoff (8) (NH ₄)	86,1	⊙
Beispiel 6	Trisazofarbstoff (10) (NH ₄)	92,9	O
Beispiel 7	Trisazofarbstoff (11) (NH ₄)	84,4	O
Beispiel 8	Trisazofarbstoff (14) (NH ₄)	94,4	⊙
Vergleichsbeispiel 1	C. I. Direct Black 154 (NH ₄)	-	X
Vergleichsbeispiel 2	C. I. Direct Black 168 (NH ₄)	-	Δ

Patentansprüche

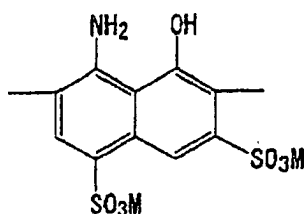
1. Trisazoverbindung der Formel:



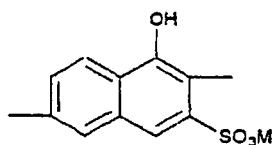
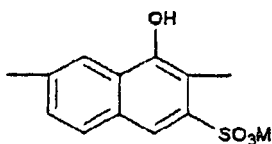
in welcher A¹ ein Rest der Formel -COOM oder -SO₃M ist, wobei M jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, Ammonium, ein Alkalimetall, Hydroxyammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium ist, A² ein Wasserstoffatom oder ein Rest der Formel -COOM oder -SO₃M ist, wobei M der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist, R jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Cyano-Gruppe, eine Acetylgruppe, eine Sulfongruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Halogenatom ist, B eine Einheit der Formel:



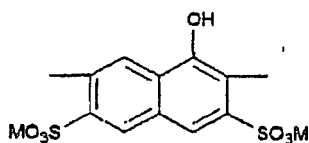
oder



ist, wobei M der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist, Nps eine Einheit der Formel:

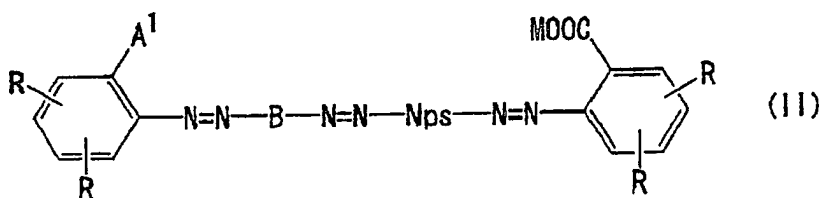


oder

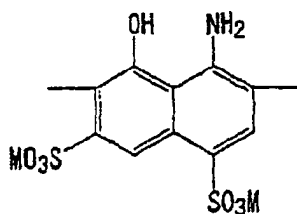


ist, wobei M der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist.

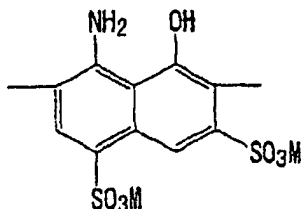
2. Trisazoverbindung der Formel:



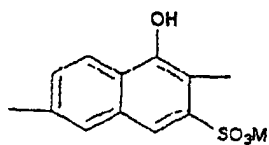
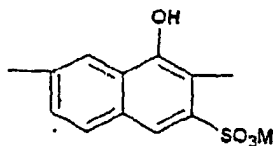
in welcher M jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, Ammonium, ein Alkalimetall, Hydroxyammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium ist, A¹ ein Rest der Formel -COOM oder -SO₃M ist, wobei M der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist, R jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Acetylgruppe, eine Sulfongruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Halogenatom ist, B eine Einheit der Formel:



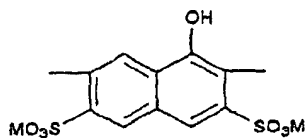
oder



ist, wobei M der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist, Nps eine Einheit der Formel:



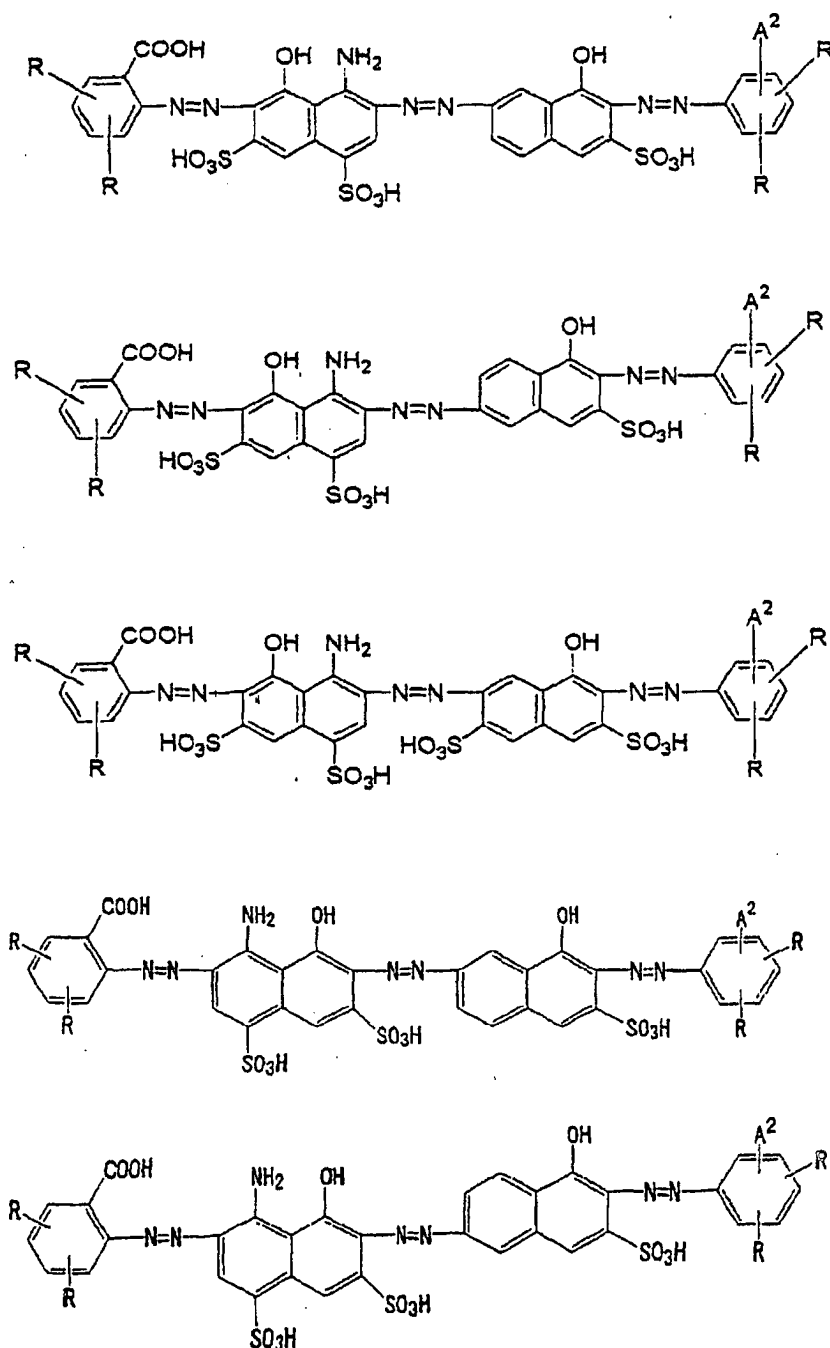
oder



ist, wobei M der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist.

3. Trisazoverbindung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei A¹ ein Rest der Formel -COOM ist, wobei M der gleiche Rest, wie in Anspruch 1 oder 2 beschrieben, ist.

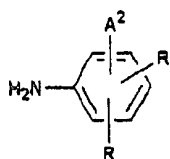
4. Trisazoverbindung mit einer Struktur, welche durch eine der nachstehenden Formeln wiedergegeben ist, in der Form freier Säuren:



wobei A² ein Wasserstoffatom, eine Carboxylgruppe oder eine Sulfongruppe ist, R jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Acetylgruppe, eine Sulfongruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Halogenatom ist.

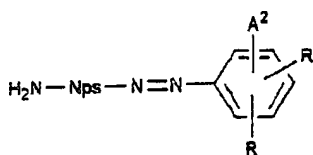
5. Wasserlöslicher Farbstoff, der eine Trisazoverbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 in einer Menge von nicht weniger als 85 Gew.-% umfasst.

6. Verfahren zur Herstellung der Trisazoverbindung nach Anspruch 1, umfassend die Schritte:
a1) Diazotieren eines Anilinderivats der Formel:



in welcher A² ein Wasserstoffatom oder ein Rest der Formel -COOM oder -SO₃M ist, wobei M jeweils unabhän-

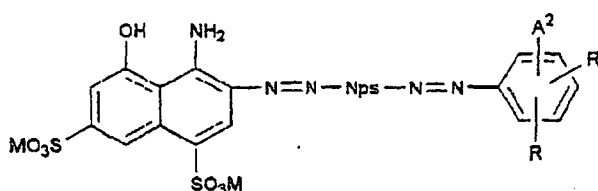
gig ein Wasserstoffatom, Ammonium, ein Alkalimetall, Hydroxyammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium ist, R jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Acetylgruppe, eine Sulfongruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Halogenatom ist;
a2) alkalisches Kuppeln des erhaltenen Diazotierungsprodukts mit einer aus γ -Säure, J-Säure und RR-Säure ausgewählten Kupplungskomponente, um eine Monoazozwischenverbindung der Formel:



zu erhalten, wobei A^2 und R die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind, und Nps ein Rest der γ -Säure, J-Säure oder RR-Säure ist;

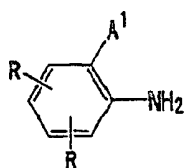
b1) Diazotieren der Monoazozwischenverbindung;

b2) saures Kuppeln des erhaltenen Diazotierungsprodukts mit K-Säure, um eine Disazozwischenverbindung der Formel:



zu erhalten, wobei M, A^2 , R und Nps die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind;

c1) Diazotieren eines Anilinderivats, das eine Carboxylgruppe oder eine Sulfongruppe in seiner ortho-Position aufweist, der Formel:

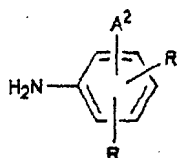


in welcher A^1 ein Rest der Formel $-COOM$ oder $-SO_3M$ ist, wobei M der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist und R der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist; und

c2) alkalisches Kuppeln des erhaltenen Diazotierungsprodukts mit der in Schritt b2) erhaltenen Disazozwischenverbindung.

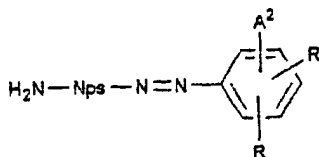
7. Verfahren zur Herstellung der Trisazoverbindung nach Anspruch 1, umfassend die Schritte:

a1) Diazotieren eines Anilinderivats der Formel:



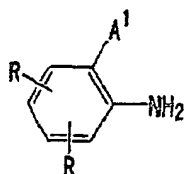
in welcher A^2 ein Wasserstoffatom oder ein Rest der Formel $-COOM$ oder $-SO_3M$ ist, wobei M jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, Ammonium, ein Alkalimetall, Hydroxyammonium, Alkylammonium oder Alkanolammonium ist, R jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ein Alkoxyrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Acetylgruppe, eine Sulfongruppe, eine Carboxylgruppe oder ein Halogenatom ist;

a2) alkalisches Kuppeln des erhaltenen Diazotierungsprodukts mit einer aus γ -Säure, J-Säure und RR-Säure ausgewählten Kupplungskomponente, um eine Monoazozwischenverbindung der Formel:



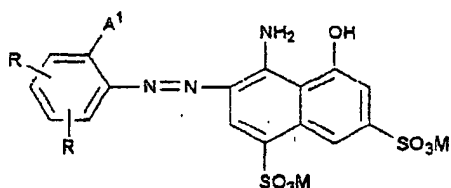
zu erhalten, wobei A^2 und R die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind, und Nps ein Rest der γ -Säure, J-Säure oder RR-Säure ist;

b1) Diazotieren eines Anilinderivats, das eine Carboxylgruppe oder eine Sulfongruppe in seiner ortho-Position aufweist, der Formel:



in welcher A^1 ein Rest der Formel $-COOM$ oder $-SO_3M$ ist, wobei M der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist, und R der gleiche Rest wie vorstehend beschrieben ist; und

b2) saures Kuppeln des erhaltenen Diazotierungsprodukts mit K-Säure, um eine Monoazozwischenverbindung der Formel:



zu erhalten, wobei A^1 , R und M die gleichen Reste wie vorstehend beschrieben sind;

c1) Diazotieren der in Schritt a2) erhaltenen Monoazozwischenverbindung; und

c2) alkalisches Kuppeln des erhaltenen Diazotierungsprodukts mit der in Schritt b2) erhaltenen Monoazozwischenverbindung.

Es folgen 17 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

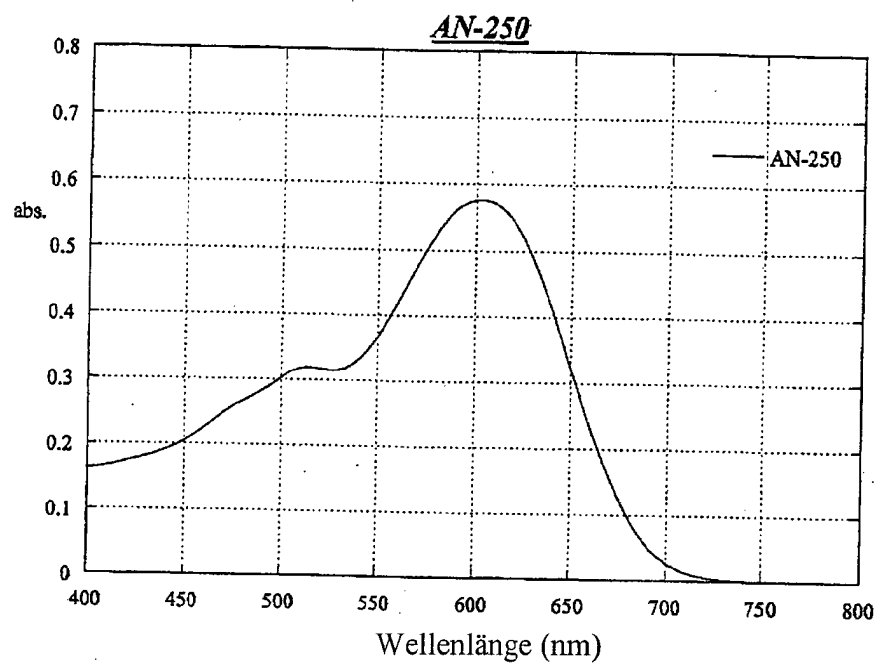


Fig. 2

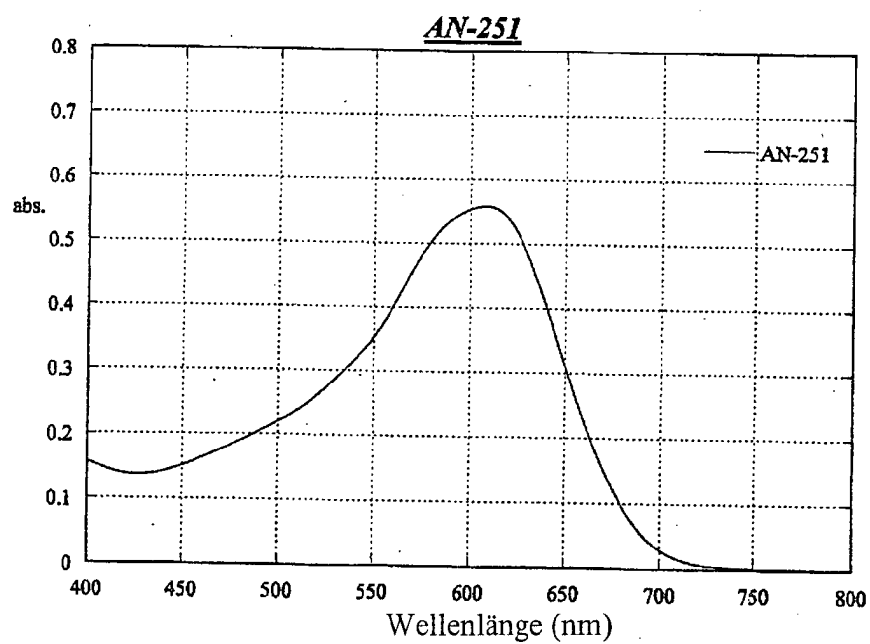


Fig. 3

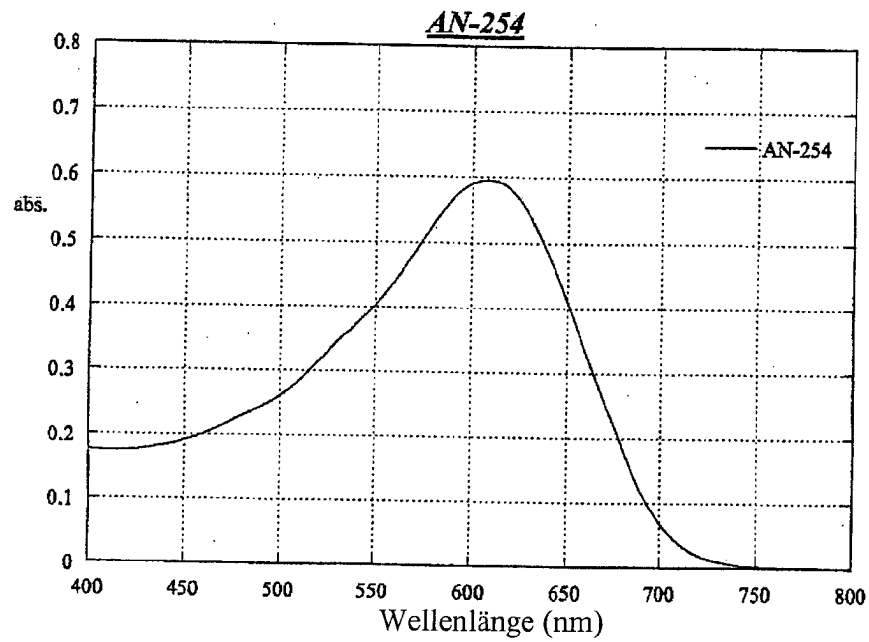


Fig. 4

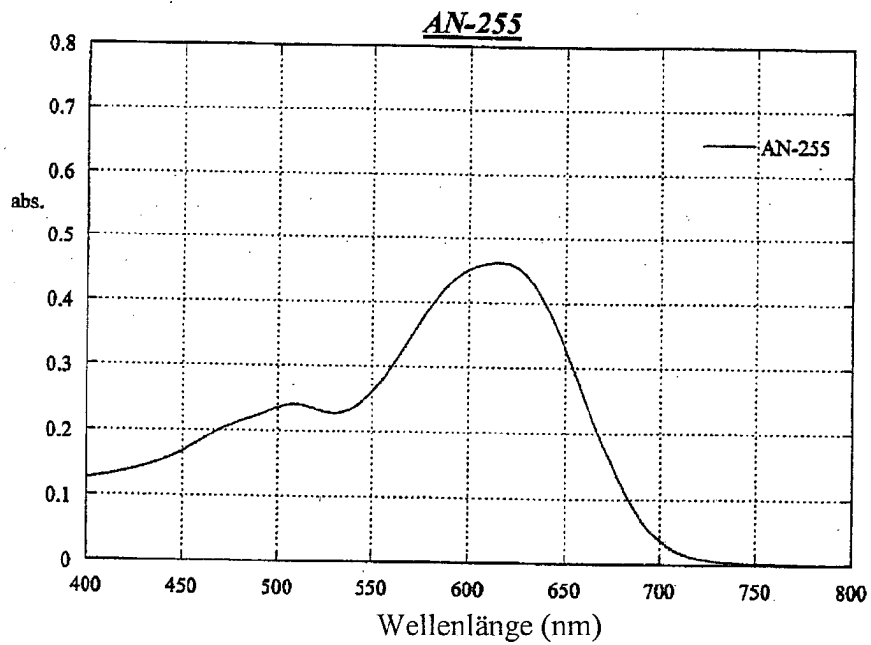


Fig. 5

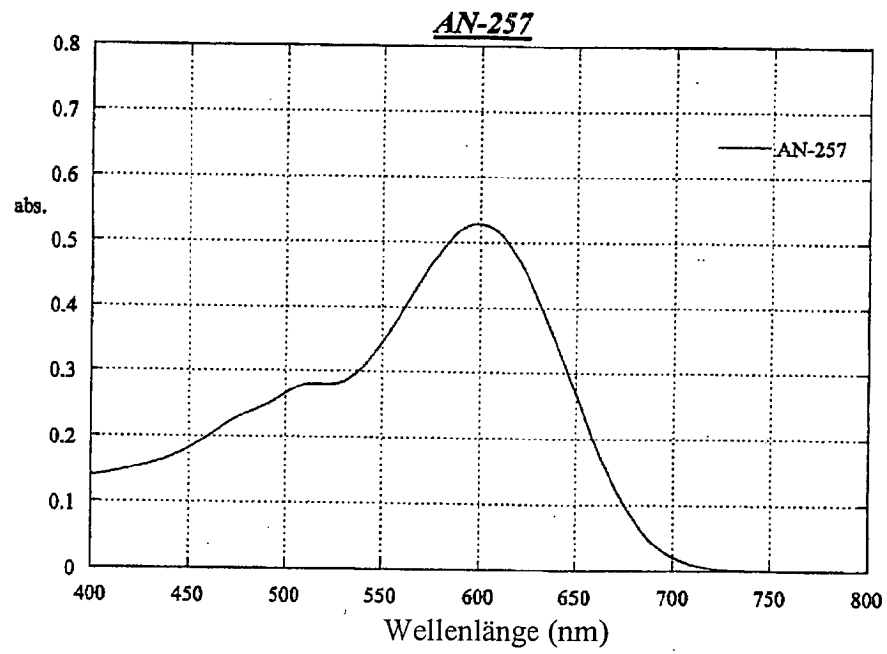


Fig. 6

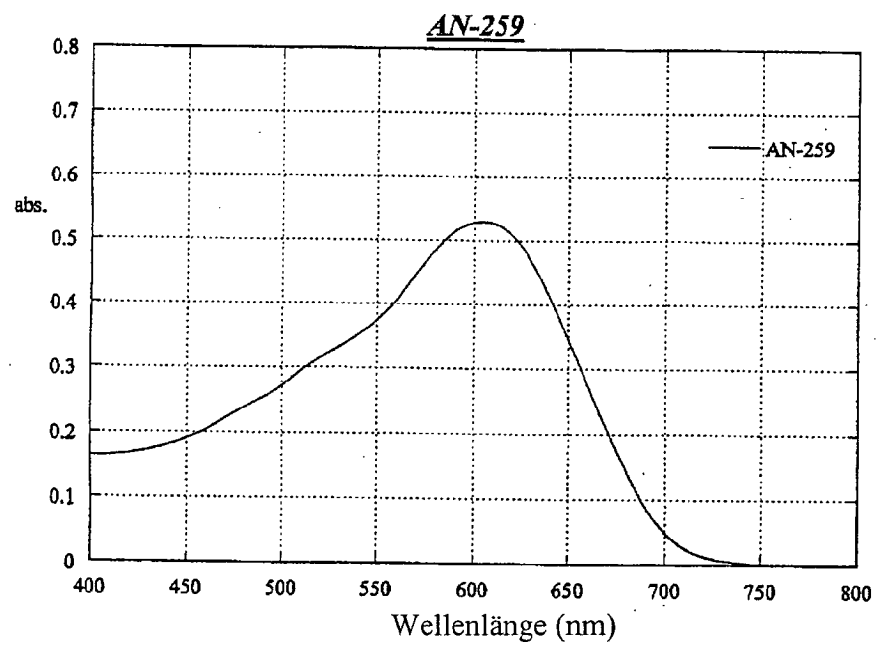


Fig. 7

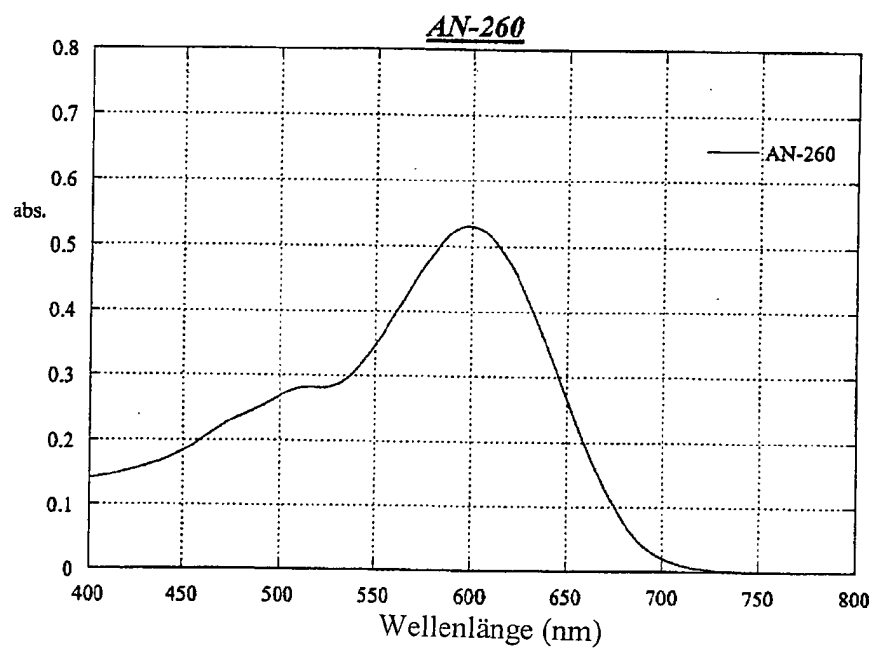


Fig. 8

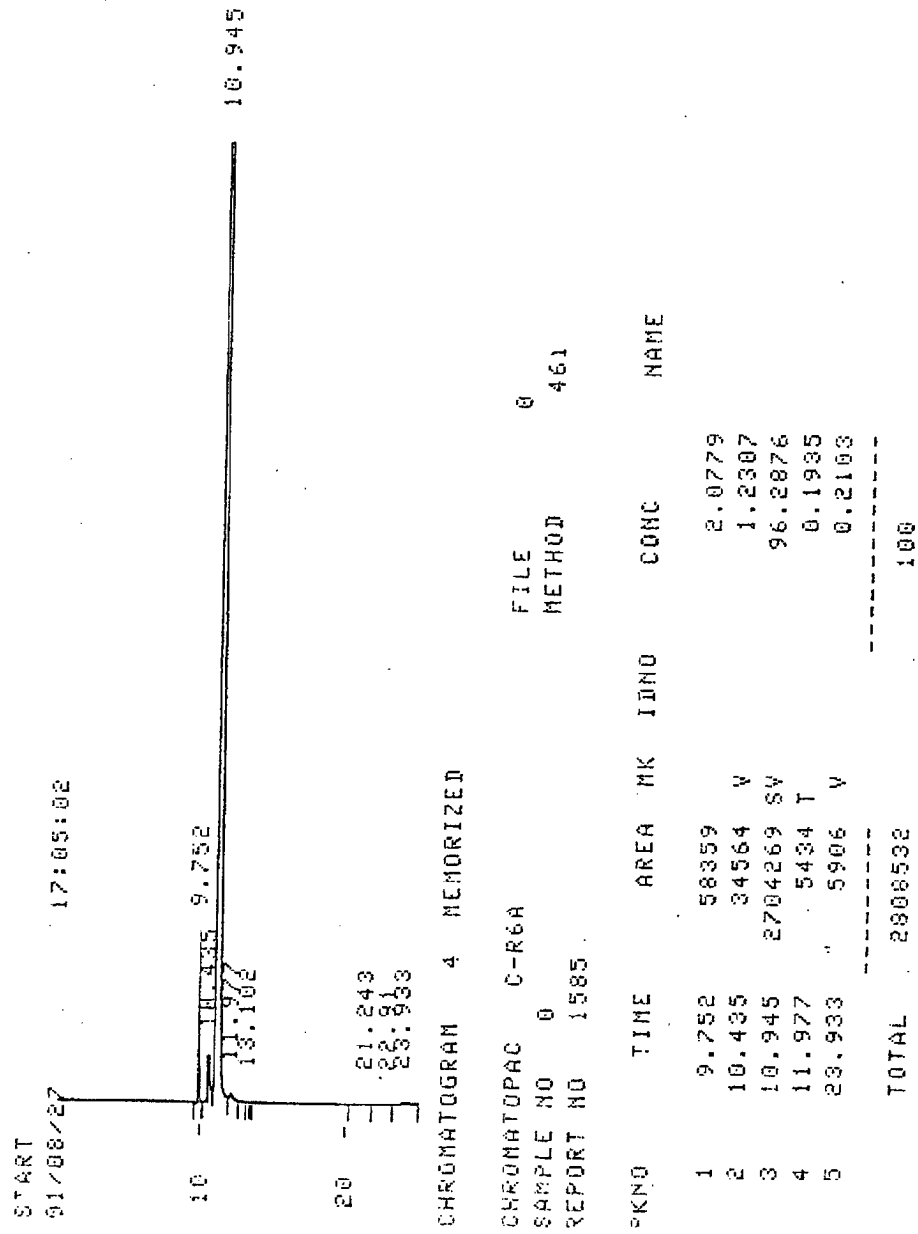


Fig. 9

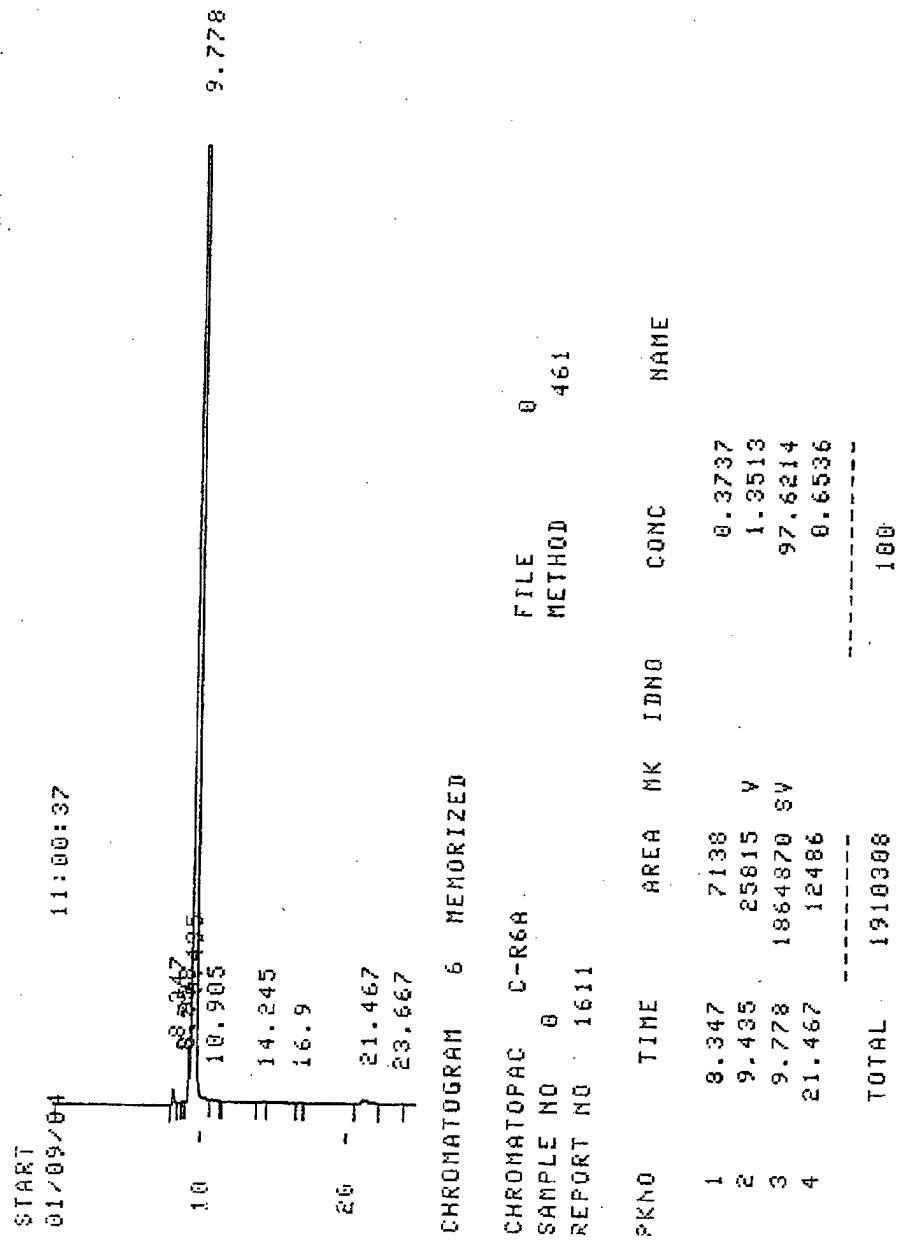


Fig. 10

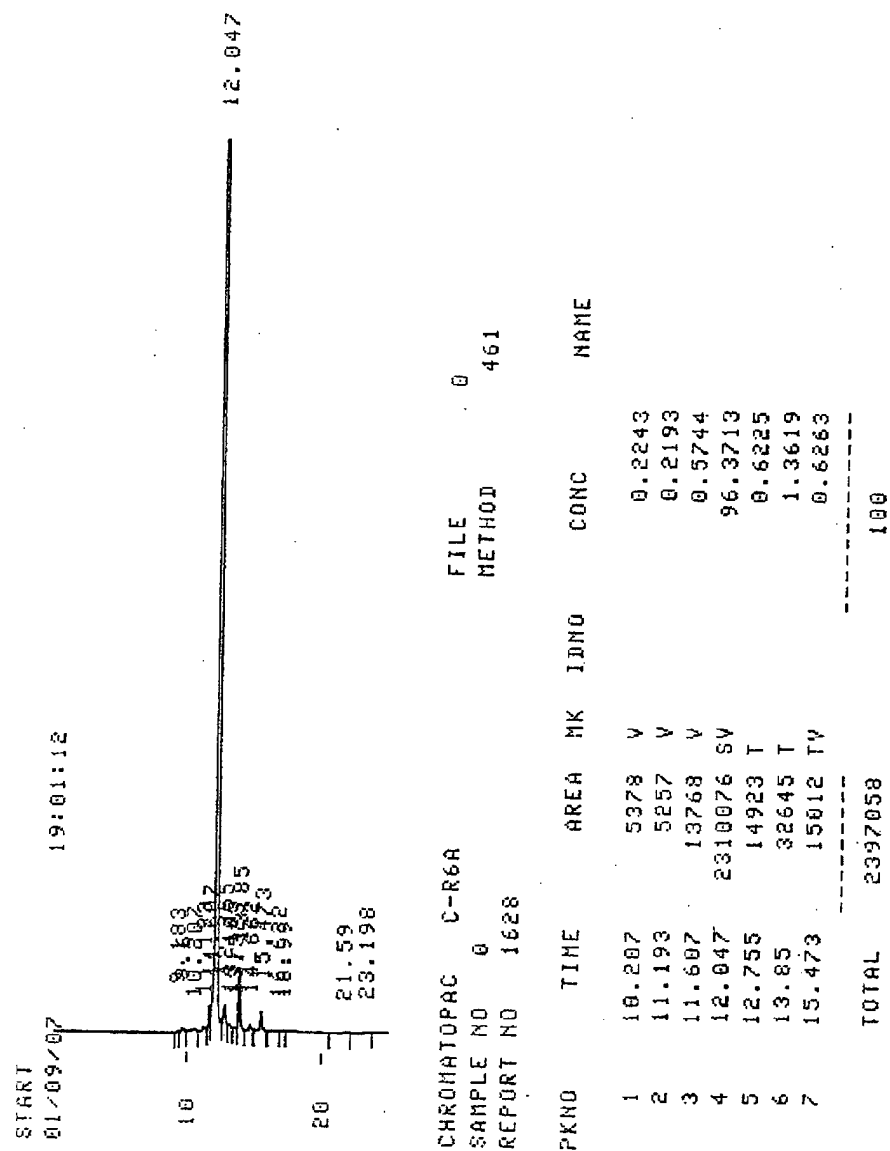


Fig. 11

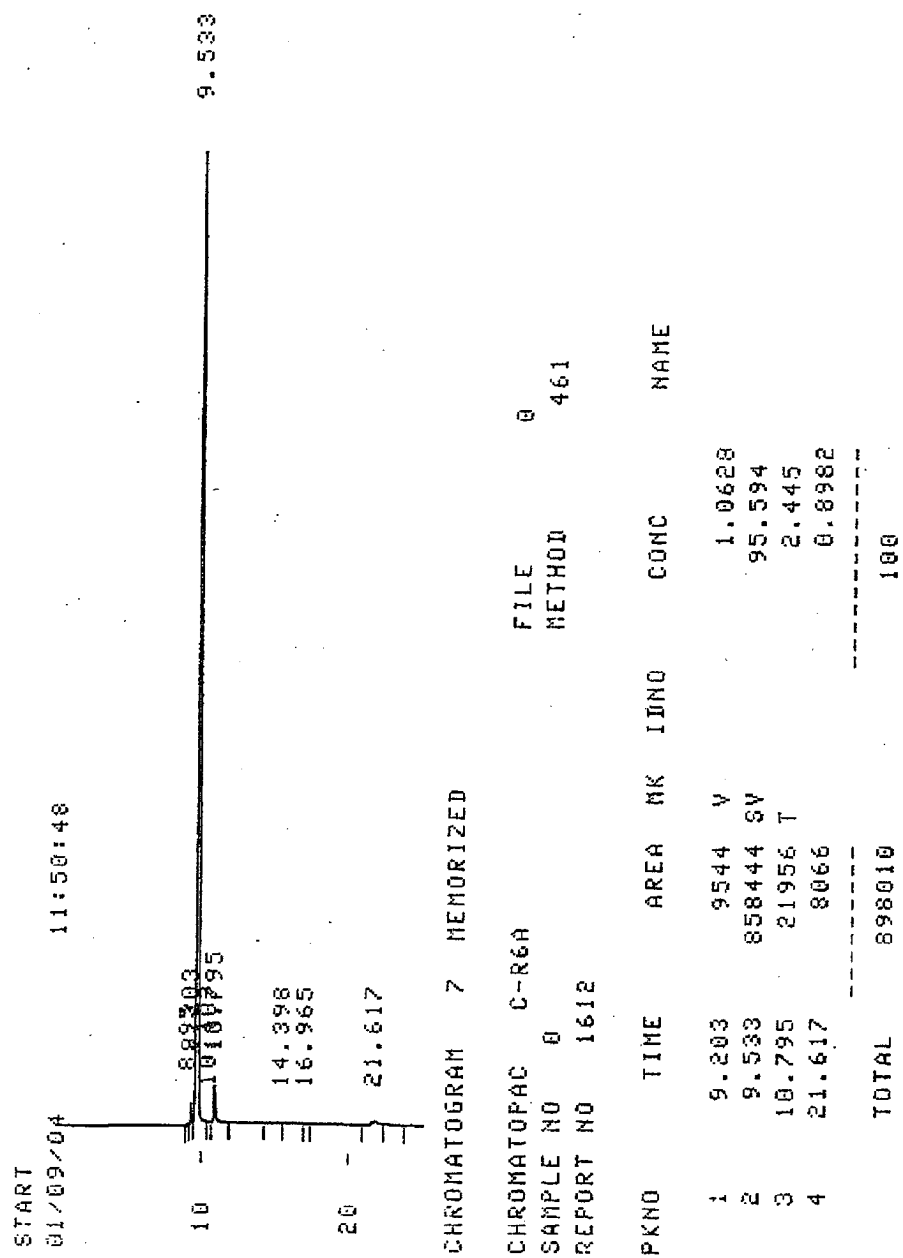


Fig. 12

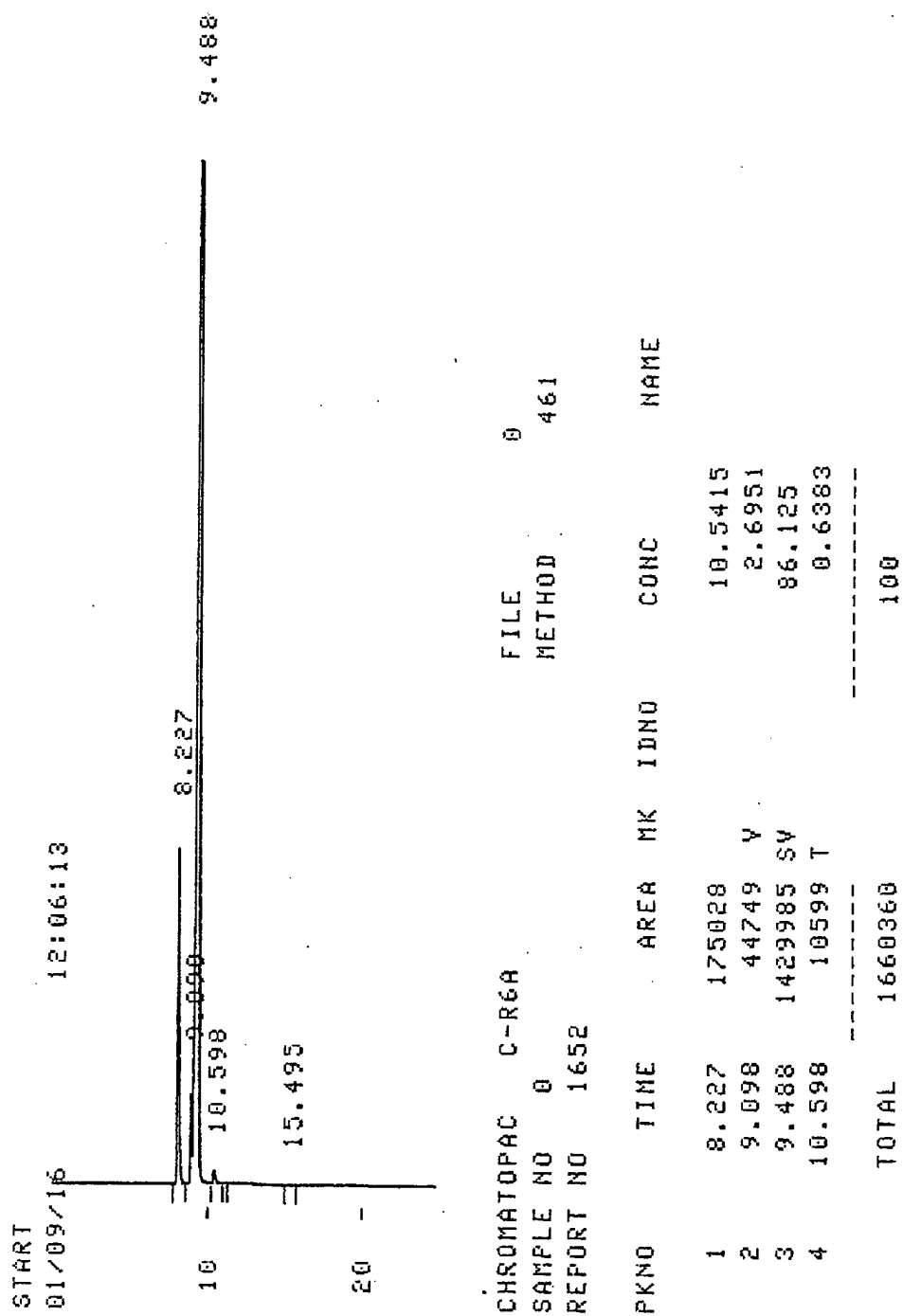


Fig. 13

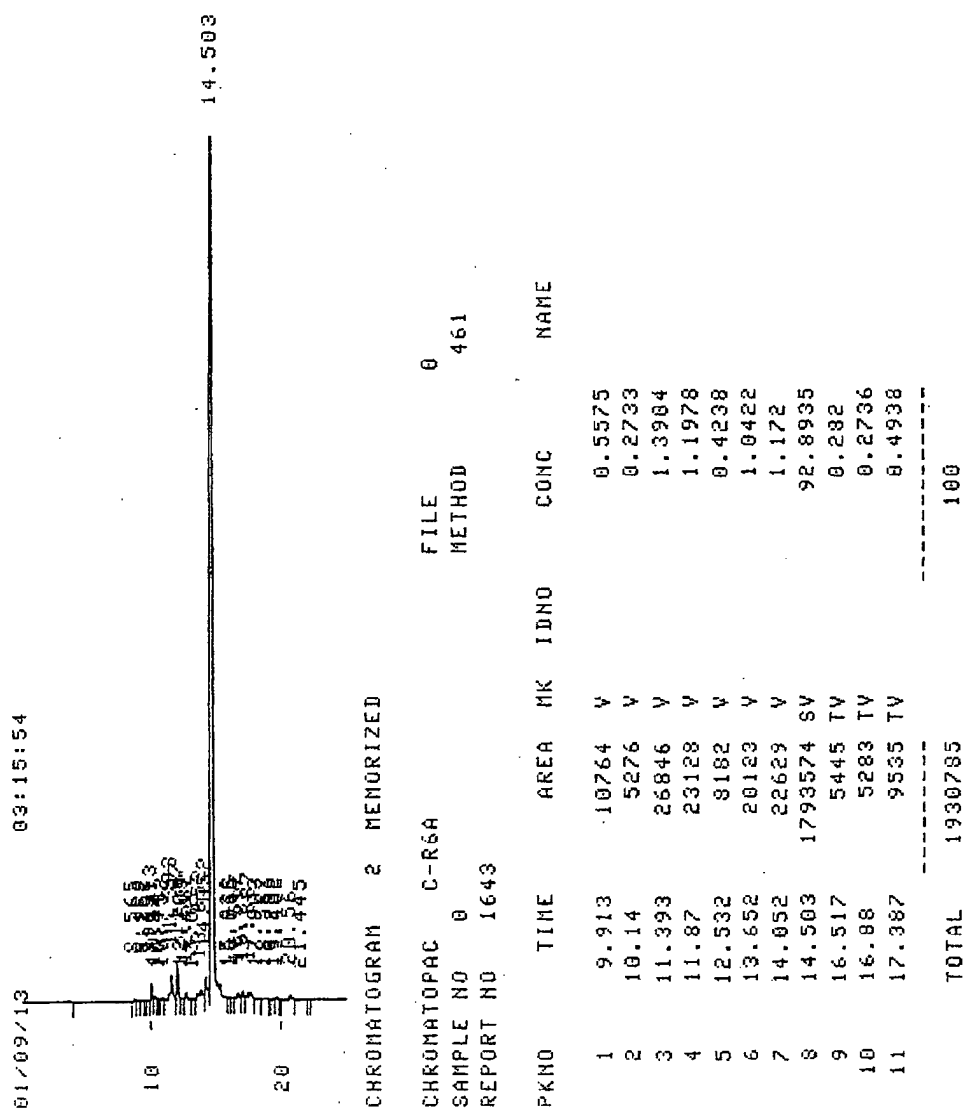


Fig. 14

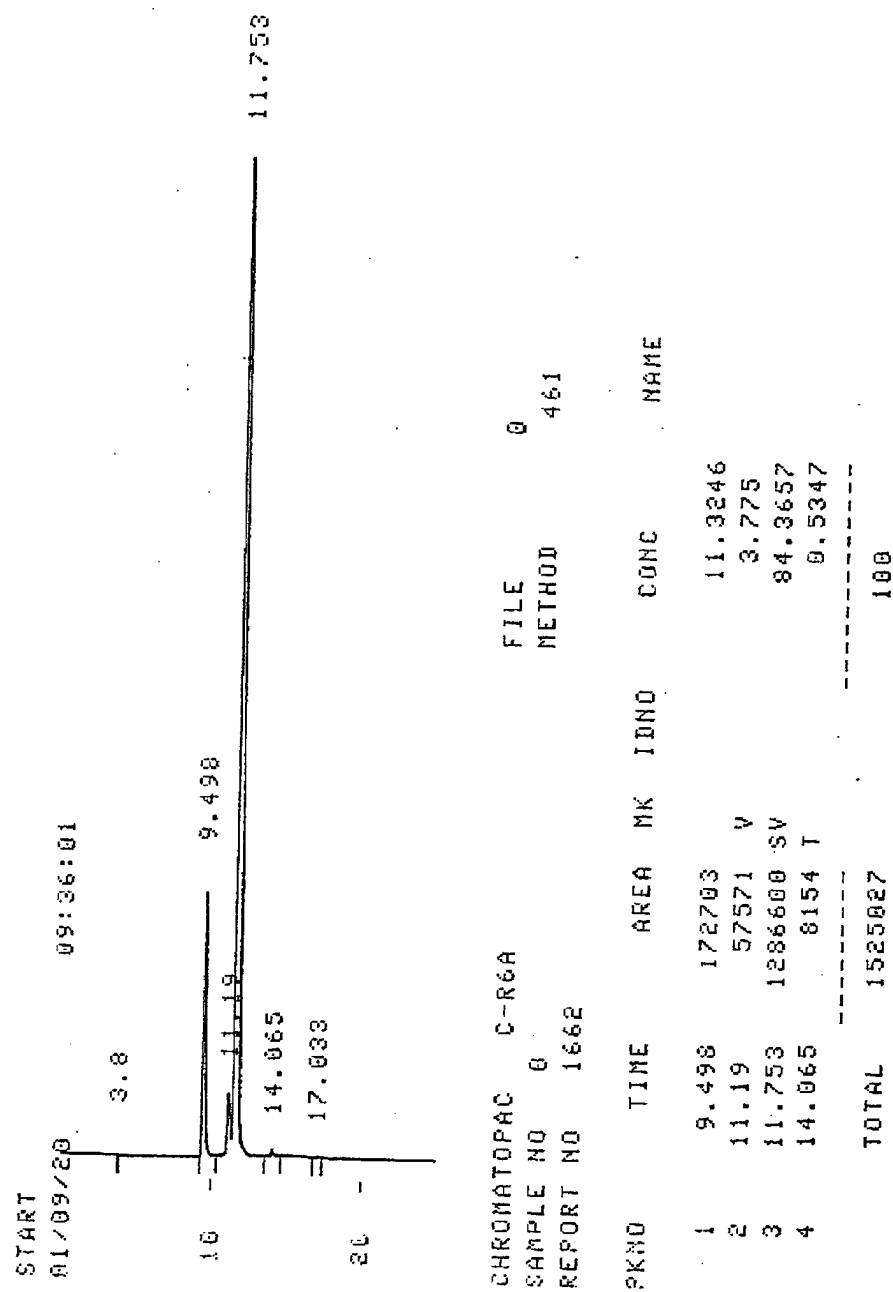


Fig. 15

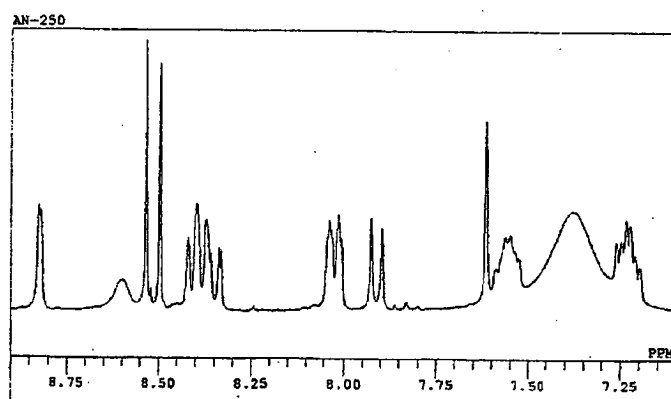
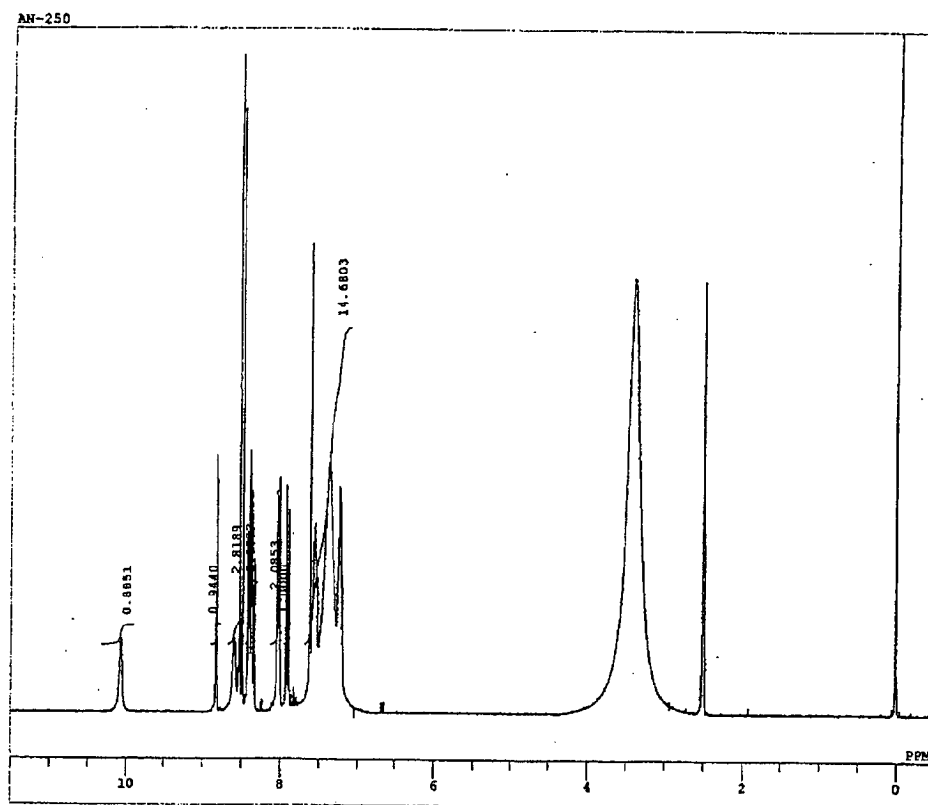


Fig. 16

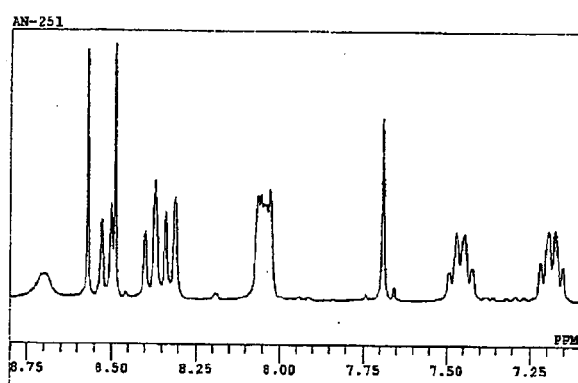
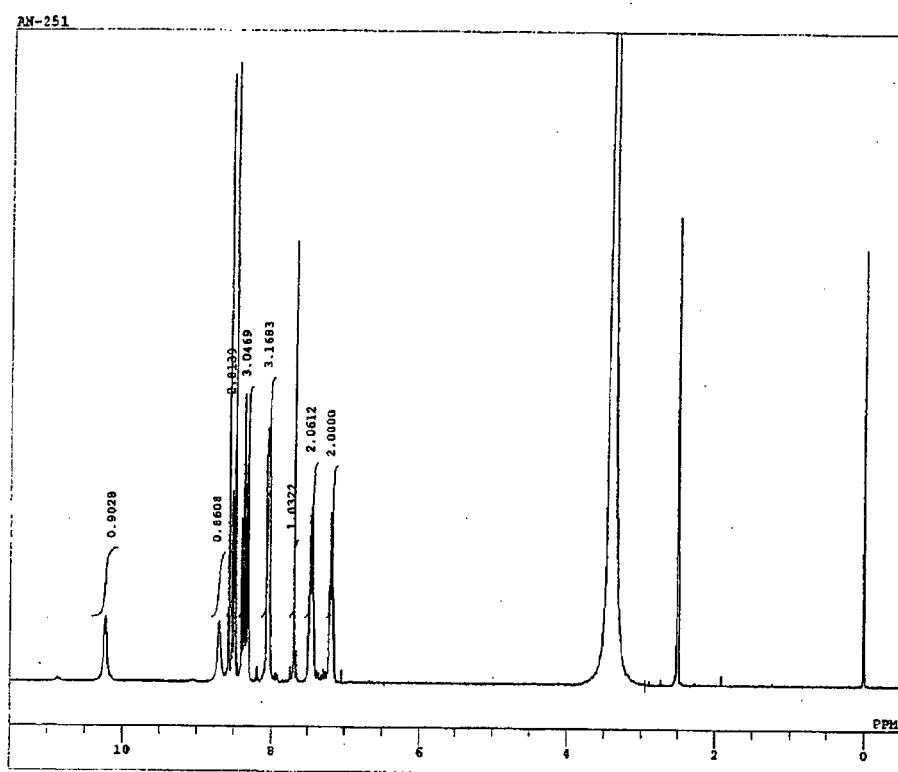


Fig. 17

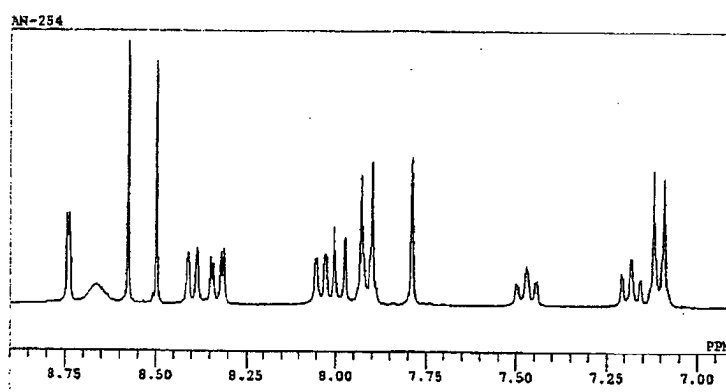
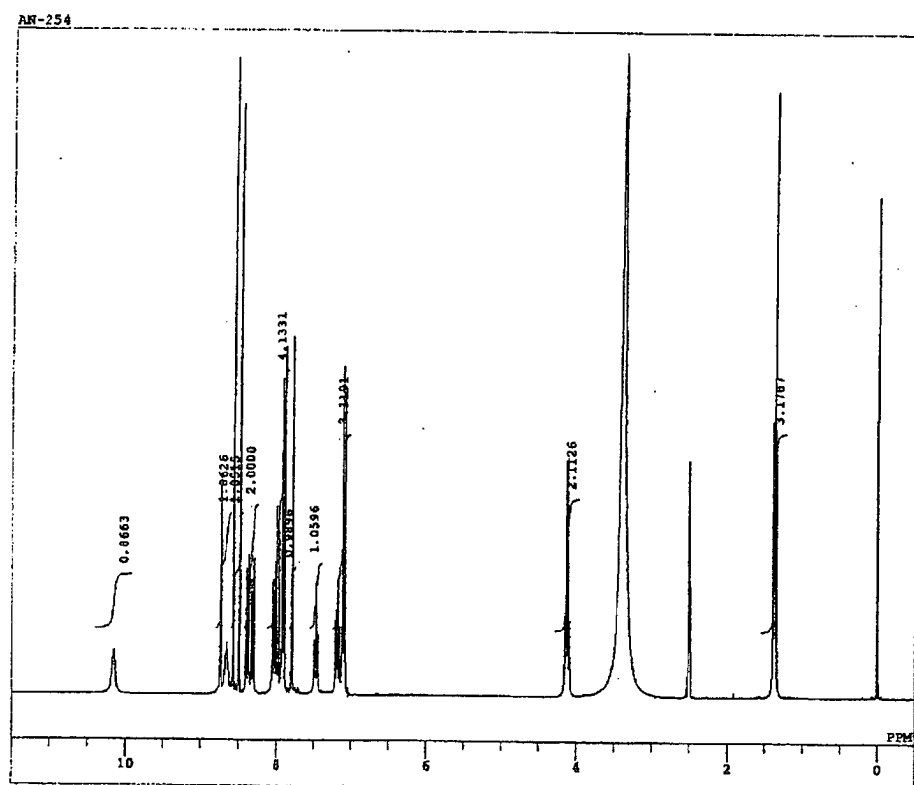


Fig. 18

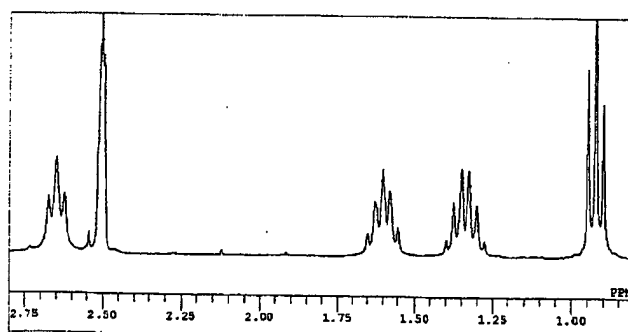
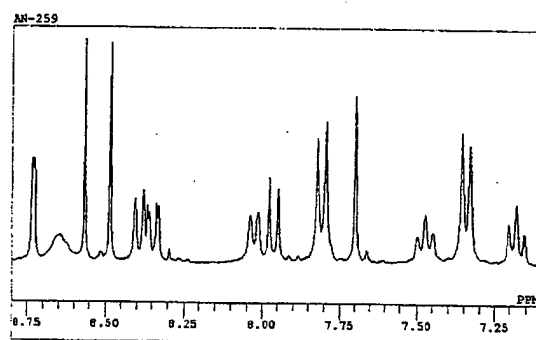
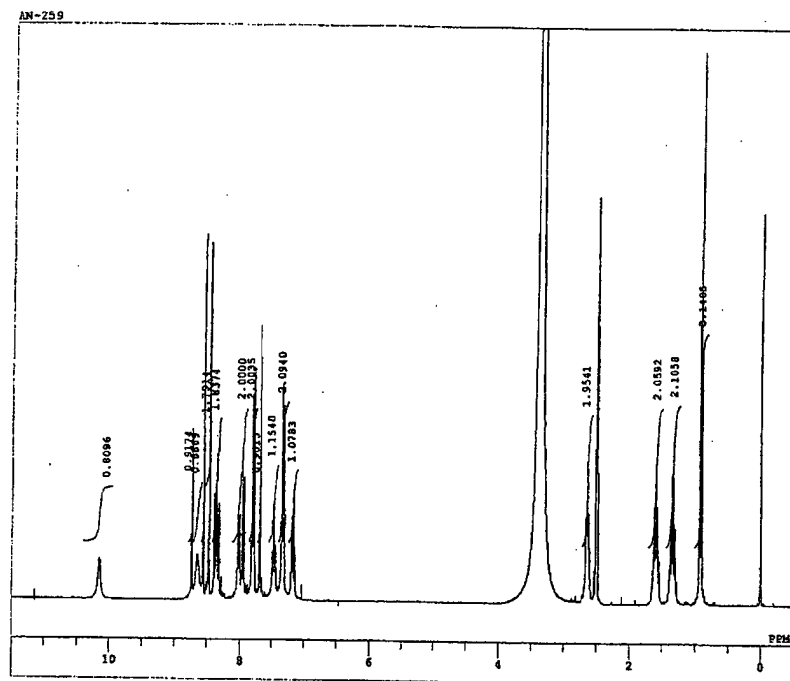


Fig. 19

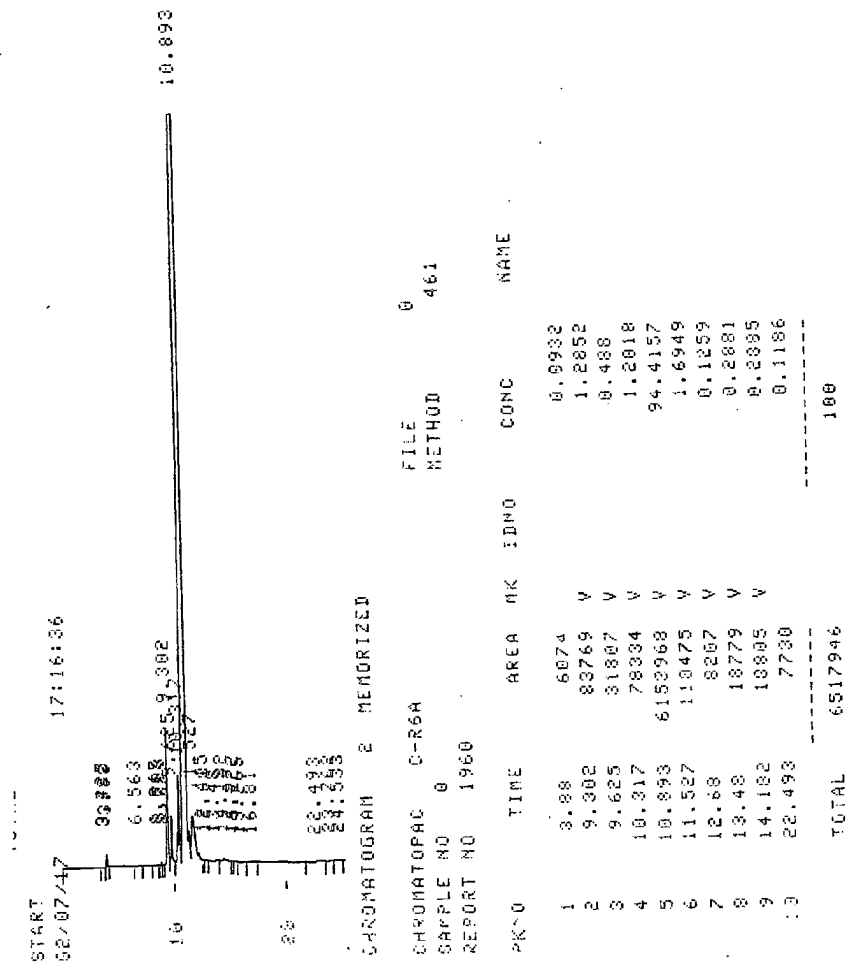


Fig. 20

