



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 04 675 T2 2006.08.31**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 468 050 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 04 675.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP03/00371**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 701 768.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/062323**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.01.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **31.07.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.10.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **19.04.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.08.2006**

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

C09B 67/00 (2006.01)

C09D 11/00 (2006.01)

C09D 11/02 (2006.01)

C09B 47/22 (2006.01)

C07D 487/22 (2006.01)

G11B 7/24 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2002012864 22.01.2002 JP

(73) Patentinhaber:

**Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-Ashigara,
Kanagawa, JP**

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(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, SE, SI, SK, TR**

(72) Erfinder:

**HANAKI, c/o Fuji Photo Film Co., Naoyuki,
Kanagawa 250-0123, JP; TATEISHI, c/o Fuji Photo
Film Co., Keiichi, Kanagawa 250-0123, JP;
TANAKA, c/o Fuji Photo Film Co., Shigeaki,
Minami-Ashigara-shi, Kanagawa 250-0123, JP**

(54) Bezeichnung: **WASSERLÖSLICHE PHTHALOCYANINVERBINDUNGEN ENTHALTEND TINTE FÜR DEN TINTEN-
STRAHLDRUCK, TINTENSTRAHLDRUCKVERFAHREN UND VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER OZON-
GASENTFÄRBUNG VON GEFÄRBTEM BILDMATERIAL**

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

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine färbende Zusammensetzung, die ein Medium und eine Phthalocyaninverbindung enthält, genauer gesagt, diese Erfindung betrifft eine Tinte, ein Beschichtungsmaterial, insbesondere eine Cyanfarbtinte, eine Tinte für die Tintenstrahlauzeichnung, ein Tintenstrahlauzeichnungsverfahren sowie ein Verfahren zum Unterdrücken der Entfärbung eines Bildes, das unter Anwendung eines Tintenstrahlauzeichnungsverfahrens hergestellt wurde, unter dem Einfluss von Ozongas.

Stand der Technik

[0002] Die Bildaufzeichnungsmaterialien, die in den vergangenen Jahren verwendet wurden, waren hauptsächlich Aufzeichnungsmaterialien für die Erzeugung von Farbbildern. Genauer gesagt, es wurden gewöhnlich Aufzeichnungsmaterialien für Tintenstrahlssysteme, Aufzeichnungsmaterialien für wärmeempfindliche Übertragungssysteme, Aufzeichnungsmaterialien für elektrophotographische Systeme, lichtempfindliche Silberhalogenidmaterialien für Übertragungssysteme, Drucktinten, Schreibutensilien und dgl. verwendet. Weiterhin wurden Farbfilter für die Aufzeichnung bzw. Wiedergabe von Farbbildern in Bildaufzeichnungselementen, wie z. B. einer CCD-Vorrichtung einer photographischen Vorrichtung, oder in LCD- oder PDP-Vorrichtungen von Displays verwendet. Bei diesen Farbbildaufzeichnungsmaterialien oder Farbfiltern werden färbende Materialien (Farbstoffe oder Pigmente) in den drei Primärfarben verwendet, um unter Anwendung eines sogenannten additiven oder subtraktiven Farbmischverfahrens ein Vollfarbbild aufzuzeichnen oder wiederzugeben, aber es waren bisher keine Farbstoffe bekannt, die sich gleichzeitig durch gute Absorptionseigenschaften, was für eine gute Farbproduktion wichtig ist, und durch eine gute Beständigkeit gegenüber verschiedensten Umwelteinflüssen auszeichnen, und es besteht ein Bedarf an der Entwicklung solcher Farbstoffe.

[0003] In den vergangenen Jahren wurden immer häufiger Tintenstrahlauzeichnungssysteme verwendet, da die Materialkosten gering sind, die Aufzeichnung mit hoher Geschwindigkeit durchgeführt werden kann, die Aufzeichnung fast geräuschlos erfolgt und die Erzeugung von Farbbildern problemlos ist. Die Tintenstrahlauzeichnungsverfahren umfassen kontinuierliche Verfahren, bei denen feine Tröpfchen einer Flüssigkeit kontinuierlich versprüht werden, und on-demand-Verfahren, bei denen feine Tröpfchen einer Flüssigkeit diskontinuierlich entsprechend einem Bildinformationssignal versprüht werden, und die Systeme, die zum Versprühen der Flüssigkeit verwendet werden, umfassen Systeme, bei denen die Flüssigkeit erwärmt wird und Blasen in der Flüssigkeit gebildet werden, und der dabei erzeugte Druck führt zu einem Versprühen der Flüssigkeitströpfchen, Systeme, bei denen Ultraschall angewandt wird, und Systeme, bei denen Flüssigkeitströpfchen unter Verwendung elektrostatischer Kräfte versprüht werden. Die Tinten, die bei der Tintenstrahlauzeichnung verwendet werden, umfassen wässrige Tinten, ölige Tinten und feste Tinten (die in der Wärme schmelzen).

[0004] Die Farbstoffe, die in Tinten für die Tintenstrahlauzeichnung verwendet werden, müssen in einem Lösungsmittel gut löslich oder dispergierbar sein, eine Aufzeichnung mit hoher Dichte ermöglichen, einen guten (Farb-)ton erzeugen können, beständig gegenüber Licht, Wärme und reaktiven Gasen (wie z. B. oxidierenden Gasen, wie z. B. NO_x oder Ozon, und SO_x) in der Umgebung sein, eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Wasser und Chemikalien aufweisen, gut auf einem Bildempfangsmaterial fixiert werden können, so dass kein Ausbluten der Farbstoffe auftritt, zur Herstellung einer Tinte mit einer ausgezeichneten Lagerbeständigkeit geeignet sein, nicht toxisch und hochrein sein sowie kostengünstig erhältlich sein.

[0005] Es besteht insbesondere ein Bedarf an einem Farbstoff, der einen guten Cyanfarbton hat und der beständig gegenüber Licht, Feuchtigkeit und Wärme ist, wenn er auf ein Bildempfangsmaterial mit einer Bildempfangsschicht mit porösen weißen anorganischen Pigmentteilchen aufgebracht wurde, und der beständig gegenüber oxidierenden Gasen, wie z. B. Ozon, in der Umgebung ist.

[0006] Beispiele für die Grundgerüste von Cyanfarbstoffen, die in einer Tinte verwendet werden können, umfassen eine Phthalocyaninstruktur und eine Triphenylmethanstruktur. Spezifische Beispiele für bekannte Phthalocyaninverbindungen, die in vielen Anwendungsbereichen verwendet werden, umfassen die Phthalocyaninderivate, die in die folgenden Gruppen (1) bis (6) unterteilt werden:

- (1) Kupferphthalocyaninverbindungen, wie z. B. Direct Blue 86 und Direct Blue 87 [z. B. $\text{Cu-Pc}(\text{SO}_3\text{Na})_m$: ein Gemisch von $m = 1$ bis 4] (Pc bedeutet ein PhthalocyaninGrundgerüst);
- (2) Direct Blue 199 und Phthalocyaninfarbstoffe, beschrieben in den Veröffentlichungen JP-A-62-190273 (der Ausdruck "JP-A", der hier verwendet wird, bedeutet eine „Veröffentlichung einer ungeprüften japanischen Patentanmeldung“), JP-A-63-28690, JP-A-63-306075, JP-A-63-306076, JP-A-2-131983,

JP-A-3-122171, JP-A-3-200883, JP-A-7-138511 usw. [z. B. $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{Na})_m(\text{SO}_2\text{NH}_2)_n$]: ein Gemisch von $m + n = 1$ bis 4];

(3) Phthalocyaninfarbstoffe, beschrieben in den Veröffentlichungen JP-A-63-210175, JP-A-63-37176, JP-A-63-304071, JP-A-5-171085, WO 00/08102 usw. [z. B. $\text{Cu-Pc}-(\text{CO}_2\text{H})_m(\text{CONR}_1\text{R}_2)_n$]: ein Gemisch von $m + n = 0$ bis 4];

(4) Phthalocyaninfarbstoffe, beschrieben in den Veröffentlichungen JP-A-59-30874, JP-A-1-126381, JP-A-1-190770, JP-A-6-16982, JP-A-7-82499, JP-A-8-34942, JP-A-8-60053, JP-A-8-113745, JP-A-8-310116, JP-A-10-140063, JP-A-10-298463, JP-A-11-29729, JP-A-11-320921, EP-A-173476, EP-A-468649, EP-A-559309 und EP-A-596383, im deutschen Patent Nr. 3411476, im US-Patent Nr. 6086955, in der WO 99/13009, in der Veröffentlichung des britischen Patents Nr. 2341868A usw. [z. B. $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$]: ein Gemisch von $m + n = 0$ bis 4, und $m \neq 0$];

(5) Phthalocyaninfarbstoffe, beschrieben in den Veröffentlichungen JP-A-60-208365, JP-A-61-2772, JP-A-6-57653, JP-A-8-60052, JP-A-8-295819, JP-A-10-130517 und JP-A-11-72614, in den japanischen ungeprüften veröffentlichten internationalen Anmeldungen Nr. 11-515047 und Nr. 11-515048, in den Veröffentlichungen EP-A-196901, WO 95/29208, WO 98/49239, WO 98/49240, WO 99/50363, WO 99/67334 usw. [z. B. $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_3\text{H})_l(\text{SO}_2\text{NH}_2)_m(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$]: ein Gemisch von $l + m + n = 0$ bis 4]; und

(6) Phthalocyaninfarbstoffe, beschrieben in den Veröffentlichungen JP-A-59-22967, JP-A-61-185576, JP-A-1-95093, JP-A-3-195783, EP-A-649881, WO 00/08101, WO 00/08103 usw. [z. B. $\text{Cu-Pc}-(\text{SO}_2\text{NR}_1\text{R}_2)_n$]: ein Gemisch von $n = 1$ bis 5].

[0007] Die Phthalocyaninfarbstoffe, die weitverbreitet verwendet werden, wie z. B. Direct Blue 87 und Direct Blue 199, zeichnen sich durch eine hervorragende Lichtbeständigkeit aus, verglichen mit bekannten Magenta-farbstoffen, Gelbfarbstoffen und Cyanfarbstoffen auf der Basis von Triphenylmethanverbindungen.

[0008] Diese Phthalocyaninfarbstoffe zeigen jedoch unter sauren Bedingungen einen grünlichen (Farb-)ton und sind deshalb für die Herstellung einer Cyantinte weniger geeignet. Wenn diese Farbstoffe für die Herstellung einer Cyantinte verwendet werden, müssen sie unter neutralen bis alkalischen Bedingungen verwendet werden. Wenn jedoch das Material, auf dem ein Bild oder dgl. aufgezeichnet wird, ein saures Papier ist, kann sich der (Farb-)ton des Ausdrucks deutlich verändern, selbst wenn eine neutrale bis alkalische Tinte zum Drucken verwendet wurde.

[0009] Eine Verfärbung in Richtung eines grünlichen (Farb-)tons oder eine Entfärbung tritt ebenfalls in Anwesenheit von oxidierenden Gasen, wie z. B. Stickstoffoxidgas oder Ozon, die in der Umgebung vorkommen, auf, wobei gleichzeitig die Druckdichte verringert wird.

[0010] Triphenylmethanfarbstoffe zeichnen sich andererseits durch einen guten (Farb-)ton aus, haben jedoch eine unzureichende Beständigkeit gegenüber Licht, Ozongas und dgl.

[0011] Wenn Ausdrücke, wie z. B. Plakate, im Freien ausgestellt werden, ist es besonders wichtig, dass die Ausdrücke eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Licht und reaktiven Gasen in der Umgebung haben, und in diesem Fall müssen Farbstoffe und Tintenzusammensetzungen verwendet werden, die sich durch eine besonders gute Lichtbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber reaktiven Gasen (wie z. B. oxidierenden Gasen, wie z. B. NO_x oder Ozon, und SO_x) in der Umgebung auszeichnen.

[0012] Es ist jedoch sehr schwierig, einen Cyanfarbstoff (wie z. B. einen Phthalocyaninfarbstoff) zu finden, der diese Bedingungen vollständig erfüllt.

[0013] Beispiele für Tinten für Tintenstrahlzeichnungssysteme umfassen wässrige Farbstofftinten, erhalten durch Auflösen eines wasserlöslichen Farbstoffes in einem flüssigen Medium, umfassend Wasser und ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel, wässrige Pigmenttinten, erhalten durch Dispergieren eines Pigments in einem flüssigen Medium, umfassend Wasser und ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel, und ölige Farbstofftinten, erhalten durch Auflösen eines öllöslichen Farbstoffes in einem organischen Lösungsmittel. Wässrige Tinten, erhalten durch Auflösen eines wasserlöslichen Farbstoffes, sind sehr sicher, da der Hauptbestandteil dieser Tinten Wasser ist, zeichnen sich durch gute Färbungseigenschaften aus und ermöglichen die Erzeugung eines qualitativ hochwertigen Ausdrucks, da sie einen Farbstoff enthalten, und zeichnen sich weiterhin durch eine hervorragende Lagerbeständigkeit aus. Deshalb werden diese wässrigen Tinten hauptsächlich als Tinten für die Tintenstrahlzeichnung verwendet.

[0014] Wasserlösliche Phthalocyaninfarbstoffe wurden bisher z. B. in den Veröffentlichungen WO 00/08102, JP-A-2000-303014 und JP-A-2000-313837 beschrieben, aber keiner dieser Farbstoffe zeichnet sich sowohl

durch einen guten (Farb-)ton als auch durch eine gute Beständigkeit gegenüber Licht und oxidierenden Gasen aus. Bisher war keine Cyantinte erhältlich, die diese Anforderungen vollständig erfüllt.

[0015] Wenn ein Bild mit einer hohen optischen Dichte erzeugt wird, tritt das Problem auf, dass sich beim Trocknen des Bildes Farbstoffkristalle an der Oberfläche des Aufzeichnungsmediums abscheiden und das aufgezeichnete Bild Licht reflektiert, wodurch das sogenannte „Bronze-Phänomen“ auftritt, bei dem ein metallischer Glanz emittiert wird. Dieses Problem tritt insbesondere dann auf, wenn die Wasserlöslichkeit des Farbstoffes verringert wird, um die Wasserbeständigkeit des Farbstoffes zu verbessern, oder wenn eine Aminogruppe mit einer Wasserstoffbindung in die Farbstoffstruktur eingebracht wird, was zur Bildung von Farbstoffaggregaten führt. Das Bronze-Phänomen führt nicht nur zu einer verringerten optischen Dichte des aufgezeichneten Bildes sondern auch dazu, dass der (Farb-)ton des aufgezeichneten Bildes nicht mehr dem gewünschten (Farb-)ton entspricht. Eine Tinte für die Tintenstrahlauzeichnung darf deshalb kein Bronze-Phänomen verursachen.

[0016] Beispiele für bekannte Verfahren, die angewandt werden können, um das Bronze-Phänomen zu verhindern, umfassen Verfahren, bei denen eine spezifische Stickstoff enthaltende Verbindung zugegeben wird (siehe z. B. die Veröffentlichungen JP-A-55-120676, JP-A-62-119280, JP-A-64-6072, JP-A-1-152176, JP-A-2-41369, JP-A-5-125311, JP-A-6-25575, JP-A-6-128515, JP-A-6-228476, JP-A-6-228483, JP-A-6-248212, JP-A-7-228810, JP-A-7-268261, JP-A-8-259865, JP-A-9-12944, JP-A-9-12946, JP-A-9-12949 und JP-A-10-36735), und Verfahren, bei denen eine spezifische Titanverbindung zugegeben wird (siehe die Veröffentlichung JP-A-8-337745). Das Bronze-Phänomen kann verhindert werden, wenn diese Verbindungen zugegeben werden, es besteht aber die Gefahr, dass diese Additive die Leistungsfähigkeit der Tinte und die Qualität des aufgezeichneten Bildes verschlechtern. In der JP-A-8-259865 wird z. B. beschrieben, dass das Bronze-Phänomen verhindert werden kann, wenn ein Alkanolamin zu der Tinte gegeben wird, aber wenn nur eine kleine Menge an Alkanolamin zugegeben wird, steigt der pH-Wert der Tinte auf 11 oder darüber an, was zu einer Beschädigung der Düsen des Tintenstrahl Druckkopfes führen kann und was dazu führt, dass die Tinte beim versehentlichen Kontakt mit dem menschlichen Körper gefährlich wird, und die Druckqualität oder die Wasserbeständigkeit des Ausdruckes werden ebenfalls verschlechtert.

[0017] Beispiele für andere Verfahren, die angewandt werden können, um die Leistungsfähigkeit einer Tinte für die Tintenstrahlauzeichnung zu verbessern, umfassen Verfahren, bei denen Additive verwendet werden, beschrieben in den Veröffentlichungen JP-A-5-339532 und JP-A-2001-254040, bei denen ein anionisches Additiv, das kein Farbstoff ist, mit einem Lithiumion, einem quaternären Ammoniumion oder einem quaternären Phosphoniumion als Gegenion zugegeben wird, wodurch ein Verstopfen der Düsen des Tintenstrahl Druckkopfes verhindert wird, da die Löslichkeit des Farbstoffes verbessert wird, selbst wenn das Gegenion des Farbstoffes keinem dieser Ionen entspricht. Die Veröffentlichung JP-A-7-26178 beschreibt ein Verfahren, bei dem eine Alkalimetallverbindung zu einer Tinte gegeben wird, wodurch verhindert wird, dass Farbstoffaggregate gebildet werden und die Viskosität der Tinte ansteigt. In der Veröffentlichung JP-A-1036735 wird jedoch darauf hingewiesen, dass diese Verbesserung nur erreicht wird, wenn die Lagerzeit kurz ist, aber wenn die Tinte über einen langen Zeitraum hinweg gelagert wird, ist die Lagerbeständigkeit unzureichend.

[0018] Durch die Verwendung von Additiven können verschiedenste Effekte erzielt werden, aber die Zugabe von Additiven kann nicht alle Eigenschaften einer Tinte verbessern. Insbesondere dann, wenn es wichtig ist, dass ein Farbstoff gut löslich ist und keine Aggregate bildet, ist es schwierig, ein geeignetes Additiv zu finden, das in einer geeigneten Menge verwendet werden kann. Wenn ionische Additive verwendet werden, muss der Einfluss auf das Gegenion des Farbstoffes ebenfalls berücksichtigt werden. Es besteht daher ein Bedarf an einem Verfahren, bei dem das Bronze-Phänomen verhindert wird und bei dem keine Additive verwendet werden.

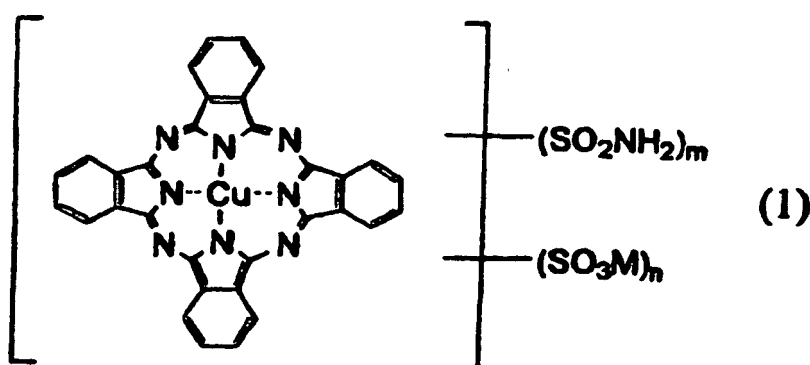
[0019] Es wurden verschiedene Verfahren vorgeschlagen, um verschiedenste Eigenschaften einer Tinte für die Tintenstrahlauzeichnung zu verbessern, bei denen das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe von Metallphthalocyaninverbindungen geeignet gewählt wird, und Beispiele für solche Verfahren werden in den Veröffentlichungen JP-A-5-339532, JP-A-6-16982, JP-A-6-248212, JP-A-6-322286, JP-A-7-138511 und JP-A-10-130517 beschrieben.

[0020] In den Veröffentlichungen JP-A-57-202358, JP-A-63-88179 und JP-A-63-317568 sowie in den japanischen Patenten Nr. 2581769 und Nr. 3163176 wird z. B. die Verwendung eines Lithiumions als bevorzugtes Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe von Metallphthalocyaninfarbstoffen beschrieben, und es wird beschrieben, dass dieses Ion verwendet werden kann, um eine Tinte mit einer hohen Konzentration und einer guten Lagerbeständigkeit herzustellen, die gut versprüht werden kann. In der Veröffentlichung JP-A-7-82499

wird andererseits beschrieben, dass ein Lithiumion nicht als Gegenion verwendet werden sollte, da die gute Wasserlöslichkeit des Farbstoffes dazu führen würde, dass die Wasserbeständigkeit des aufgezeichneten Bildes abnimmt. Im Hinblick auf diese Veröffentlichungen ist ersichtlich, dass die Eigenschaften einer Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung nicht dadurch verbessert werden können, indem lediglich das Gegenion ausgetauscht wird.

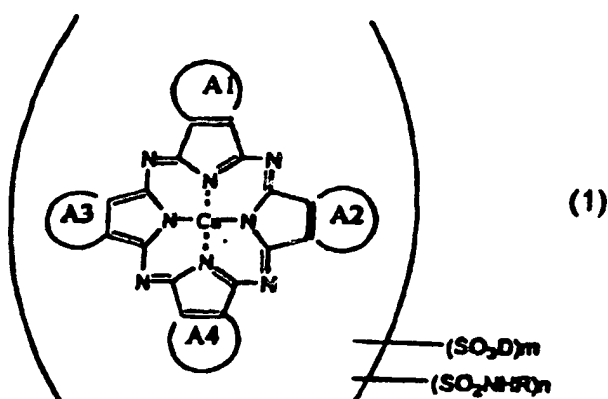
[0021] Wie zuvor beschrieben wurde, stand bisher keine Tinte zur Verfügung, die alle Anforderungen erfüllt, die an eine wässrige Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung gestellt werden.

[0022] Die Veröffentlichung WO-A-02/08340 (relevant im Hinblick auf Artikel 54(3) und (4) EPÜ) beschreibt ein Cyanfarbstoffgemisch, eine Tintenzusammensetzung, die dieses Gemisch enthält, und ein Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren, bei dem diese Tintenzusammensetzung verwendet wird. Ein Ausdruck, der unter Verwendung dieses Verfahrens hergestellt wurde, wird nicht entfärbt oder nur wenig verfärbt, selbst wenn er mit einem Luftstrom oder mit Ozongas in Kontakt kommt. Das Cyanfarbstoffgemisch umfasst Verbindungen, erhalten durch Chlorsulfonierung einer Kupferphthalocyaninverbindung oder einer sulfonierten Kupferphthalocyaninverbindung, die als Ausgangsmaterialien dienen, und nachfolgendes Aminieren des Chlorsulfonierungsproduktes mit einem Aminierungsmittel, das in einer Menge von mindestens 2,5 Mol pro Mol des Ausgangsmaterials verwendet wird, wobei die Cyanfarbstoffe durch die folgende Formel (1) dargestellt werden:



worin M ein Proton, ein Alkalimetallion, ein Erdalkalimetallion, ein Oniumion eines organischenamins oder ein Ammoniumion ist; m ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 4; und n ist eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 3; mit der Maßgabe, dass $m + n$ eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 4 ist.

[0023] Die Veröffentlichung WO-A-02/088256 (relevant im Hinblick auf Artikel 54(3) und (4) EPÜ) beschreibt einen wasserlöslichen Farbstoff, umfassend eine Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1):



worin mindestens einer der vier Ringe (A1) bis (A4) ein Alkylbenzolring oder Benzolring ist, oder mindestens zwei der Ringe bedeuten jeweils einen Alkylbenzolring und einen Benzolring, und die übrigen Ringe bedeuten jeweils einen Pyridinring oder einen Chlorbenzolring; $-SO_3D$ und $-SO_2NHR$ sind Substituenten für (A1) bis (A4); D ist ein einwertiges Alkalimetallion, Ammoniumion oder organisches Ammoniumion; m liegt im Bereich von 1 bis 4; $-SO_2NHR$ bedeutet $-SO_2NH_2$ oder ein Sulfonamidrest, der mit einem Kupferion einen Komplex bilden kann; und n liegt im Bereich von 0 bis 3, mit der Maßgabe, dass, wenn n 0 ist, nicht alle vier Ringe (A1) bis (A4) Benzolringe sind.

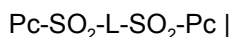
[0024] Die Veröffentlichung WO-A-01/66647 beschreibt eine Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1):



Formel (1)

worin die Gruppen Pc jeweils unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Phthalocyanin-Gruppe bedeuten, mit der Maßgabe, dass höchstens eine der Gruppen, dargestellt durch Pc, einen Substituenten der Formel $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ hat.

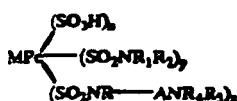
[0025] Die Veröffentlichung WO-A-01/66648 beschreibt eine Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (1):



Formel (1)

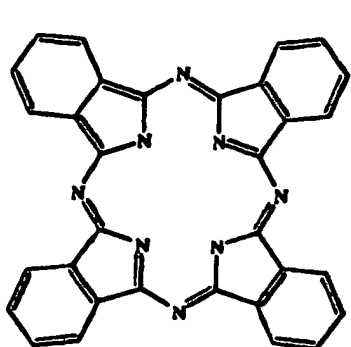
worin die Gruppen Pc jeweils unabhängig voneinander eine gegebenenfalls substituierte Phthalocyanin-Gruppe bedeuten; und L ist eine zweiwertige Verbindungsgruppe; mit der Maßgabe, dass (i) L keine Halogen-s-triazin-Gruppen enthält; und (ii) L nicht $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-}$ ist.

[0026] Die Veröffentlichung US-A-2001/011396 beschreibt Phthalocyaninverbindungen, die als färbende Bestandteile in Tinten für die Tintenstrahlzeichnung verwendet werden, wobei die Phthalocyaninverbindungen durch die Formel (1) dargestellt werden:



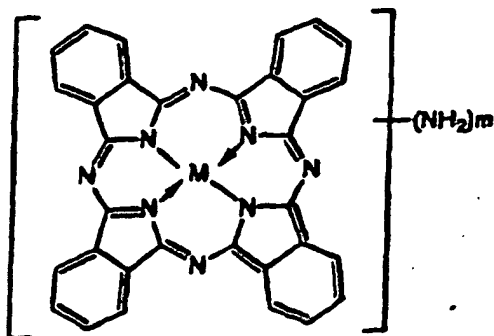
Formel (1)

sowie alle IJP-effektiven Formen dieser Verbindungen; worin M ein Metall oder H bedeutet; Pc ist ein Phthalocyaninkern der Formel (2):



$x + y + z$ ist ein Mittelwert im Bereich von 3 bis 4; und z kann 0 sein; A ist eine C_{1-4} -Alkylengruppe; R_1 , R_3 bedeuten jeweils unabhängig voneinander H oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe; R_4 bedeutet H oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe, die mit einer Hydroxygruppe substituiert sein kann; R_5 ist eine Arylgruppe, die mit einer Carbonsäuregruppe substituiert ist; und R_2 bedeutet H, eine C_{1-4} -Alkylgruppe oder die Gruppe BD, worin B eine C_{1-4} -Alkylengruppe ist; und D bedeutet NR_6R_7 oder die Gruppe SC_{1-4} -Alkyl-SO₃H; worin R_5 H oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe, die mit einer Hydroxygruppe substituiert sein kann, bedeutet; R_6 bedeutet H oder eine C_{1-4} -Alkylgruppe, die mit einer Hydroxygruppe oder einer Morpholinogruppe substituiert sein kann; und R_5 und R_7 können zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Morpholinoring oder einen Piperazinoring bilden.

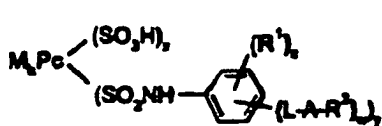
[0027] Die Veröffentlichung WO-A-00/64901 beschreibt eine Phthalocyaninverbindung oder ein Salz davon, erhalten durch Umsetzen einer Aminophthalocyaninverbindung, dargestellt durch die Formel (1), mit (Meth)acrylsäure:



(1)

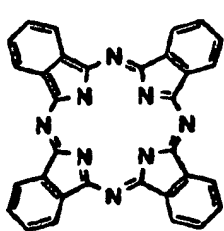
(In der Formel (1) bedeutet M zwei Wasserstoffatome oder ein Metallatom, und m ist eine ganze Zahl im Bereich von 4 oder weniger).

[0028] Die Veröffentlichung GB-A-2341868 beschreibt eine Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (1) dargestellt wird und die als färbender Bestandteil in Tinten für die Tintenstrahlaufzeichnung verwendet wird:



Formel (1)

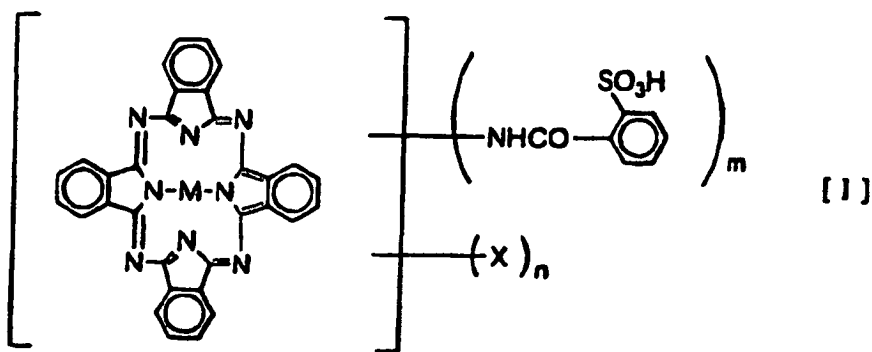
wobei die Formel jede Form der Verbindung umfasst, wie z. B. ein Salz, eine stereoisomere Form, eine zwitterionische Form, eine polymorphe Form, einen Komplex, eine isotrope Form, Kombinationen davon und Gemische der Verbindungen; worin M H, ein Metall, ein Metallhalogenid, ein Metalloxid und/oder ein Metallhydroxid bedeutet; k ist der Kehrwert der Hälfte der Wertigkeit von M; Pc ist ein Phthalocyaninkern der Formel



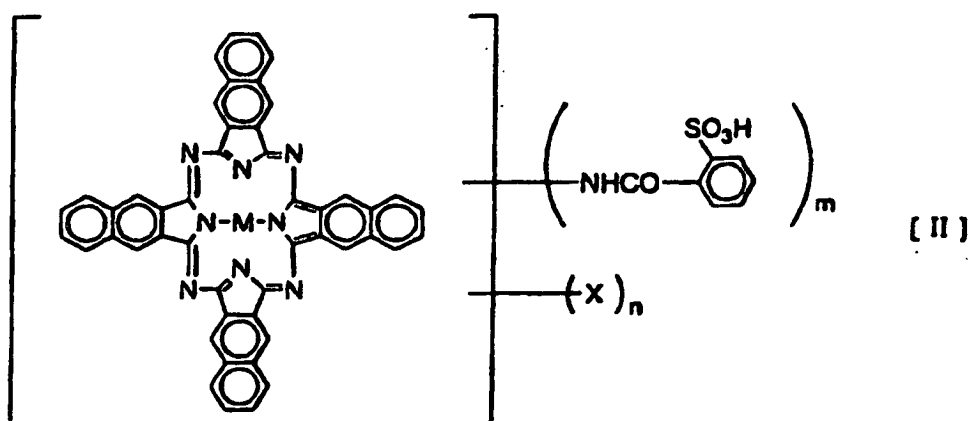
Formel (2)

[0029] L ist eine Verbindungsgruppe, umfassend einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest (insbesondere $-\text{SO}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$); A bedeutet $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{NR}^3-$, worin R^3 H oder einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest umfasst; R^1 umfasst mindestens eine Gruppe, ausgewählt aus einem „wahlweisen Substituenten“ (der in der Beschreibung definiert wird) und einem Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest; R^2 umfasst einen Kohlenstoff enthaltenden organischen Rest, der bevorzugt mindestens eine Alkylgruppe umfasst, die mit einer Hydroxy-, Carboxy- und/oder Sulfogruppe substituiert ist; z ist eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 4; w ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 5; und die Summe $w + z$ liegt im Bereich von 1 bis 5; und x und y bedeuten jeweils eine Zahl, die nicht 0 ist; und der Mittelwert der Summe $x + y$ liegt im Bereich von etwa 1 bis etwa 6; wobei Beispiele für die wahlweisen Substituenten eine Carboxygruppe, eine Sulfogruppe, eine Hydroxygruppe, eine Aminogruppe, eine Mercaptogruppe, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe und ein Halogenatom umfassen.

[0030] Die Veröffentlichung EP-A-0763539 beschreibt ein Phthalocyanin- oder Naphthalocyaninderivat, dargestellt durch die Formel



oder



worin X ein Halogenatom ist, das einen Kern substituiert; M bedeutet zwei Wasserstoffatome, ein zweiwertiges Metallatom, ein dreiwertiges monosubstituiertes Metallatom oder ein vierwertiges disubstituiertes Metallatom; m bedeutet 4 oder 8; und n bedeutet eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 12.

[0031] Aufgaben, die mit der vorliegenden Erfindung gelöst werden:

Die vorliegende Erfindung wurde gemacht, um die zuvor beschriebenen Probleme herkömmlicher Verfahren sowie die folgenden Aufgaben zu lösen. Genauer gesagt, die erfindungsgemäßen Aufgaben sind:

- (1) eine neue Tinte bereit zu stellen, die sich gleichzeitig durch gute Absorptionseigenschaften, was für eine gute Farbproduktion der drei Primärfarben wichtig ist, und durch eine gute Beständigkeit gegenüber Licht, Wärme, Feuchtigkeit und reaktiven Gasen in der Umgebung auszeichnet;
- (2) eine Tinte, z. B. eine Tintenzusammensetzung zum Drucken, wie z. B. eine Tintenzusammensetzung für die Tintenstrahlaufzeichnung, bereit zu stellen, mit der ein Farbbild oder ein gefärbtes Material mit einem hervorragenden (Farb-)ton und einer hervorragenden Beständigkeit hergestellt werden kann;
- (3) eine Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung und ein Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren bereit zu stellen, mit denen unter Verwendung eines Phthalocyaninderivats ein Bild mit einem guten (Farb-)ton erzeugt werden kann, das sich insbesondere durch eine hervorragende Beständigkeit gegenüber Ozon auszeichnet und bei dem das Bronze-Phänomen nicht auftritt; und
- (4) ein Verfahren zum Erzeugen eines Bildes mit einer hervorragenden Beständigkeit bereit zu stellen, wobei das zuvor beschriebene Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren angewandt wird, wodurch ein Entfärben des aufgezeichneten Bildes unter dem Einfluss von Ozongas verhindert wird.

[0032] Erfindungsgemäße Lösungen, die die zuvor beschriebenen Aufgaben lösen:

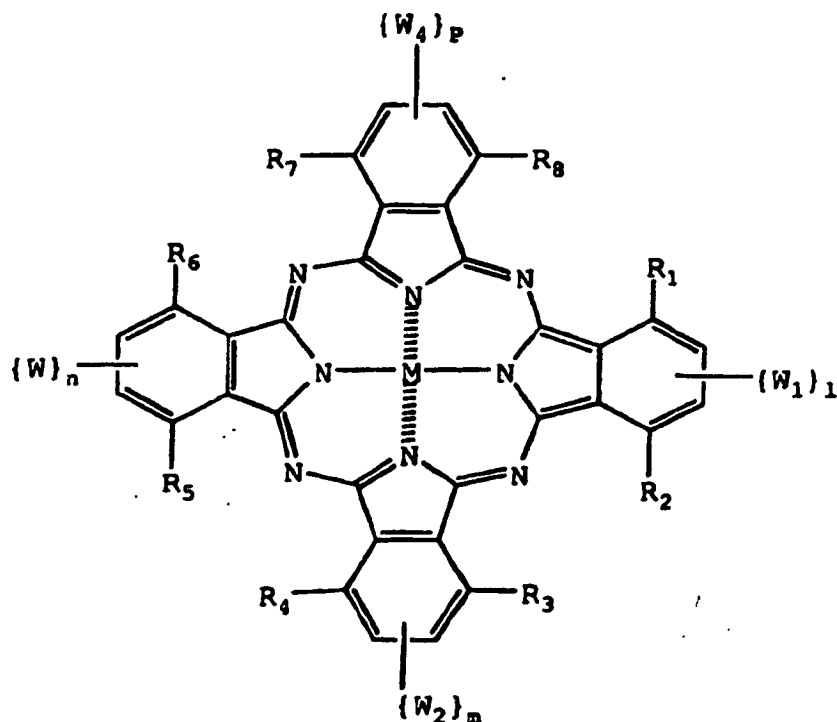
Die Erfinder der vorliegenden Erfindungen führten umfangreiche Untersuchungen mit dem Ziel durch, Phthalocyaninderivate zu entwickeln, die einen guten (Farb-)ton erzeugen, die kein Bronze-Phänomen verursachen und die beständig gegenüber Licht und Gasen (insbesondere beständig gegenüber Ozongas) sind, und fanden heraus, dass die zuvor beschriebenen Aufgaben gelöst werden können, wenn eine Phthalocyaninverbindung, die durch die folgende Formel (I) dargestellt wird, die (1) eine spezifische spektrale Absorptionskurve und (2) eine spezifische Farbstoffstruktur aufweist (d. h. die Phthalocyaninverbindung enthält spezifische Substituenten in einer bestimmten Anzahl in spezifischen Positionen), insbesondere eine Phthalocyaninverbindung der Formel (II) oder (III), verwendet wird.

Offenbarung der Erfindung:

[0033] Die vorliegende Erfindung wurde auf der Grundlage der zuvor beschriebenen Entdeckungen gemacht. Genauer gesagt, die erfindungsgemäßen Aufgaben werden gelöst mit:

1. einer Tinte, umfassend eine wasserlösliche Phthalocyaninverbindung, wobei das Absorptionsverhältnis b/a der maximalen Absorption b in einem Absorptionsbereich von 660 bis 680 nm und der maximalen Absorption a in einem Absorptionsbereich von 600 bis 640 nm in der spektralen Absorptionskurve einer wässrigen Lösung der Phthalocyaninverbindung weniger als 0,8 beträgt, und wobei das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe der Phthalocyaninverbindung ein Lithiumion ist, wobei die wasserlösliche Phthalocyaninverbindung durch die folgende Formel (I) dargestellt wird:

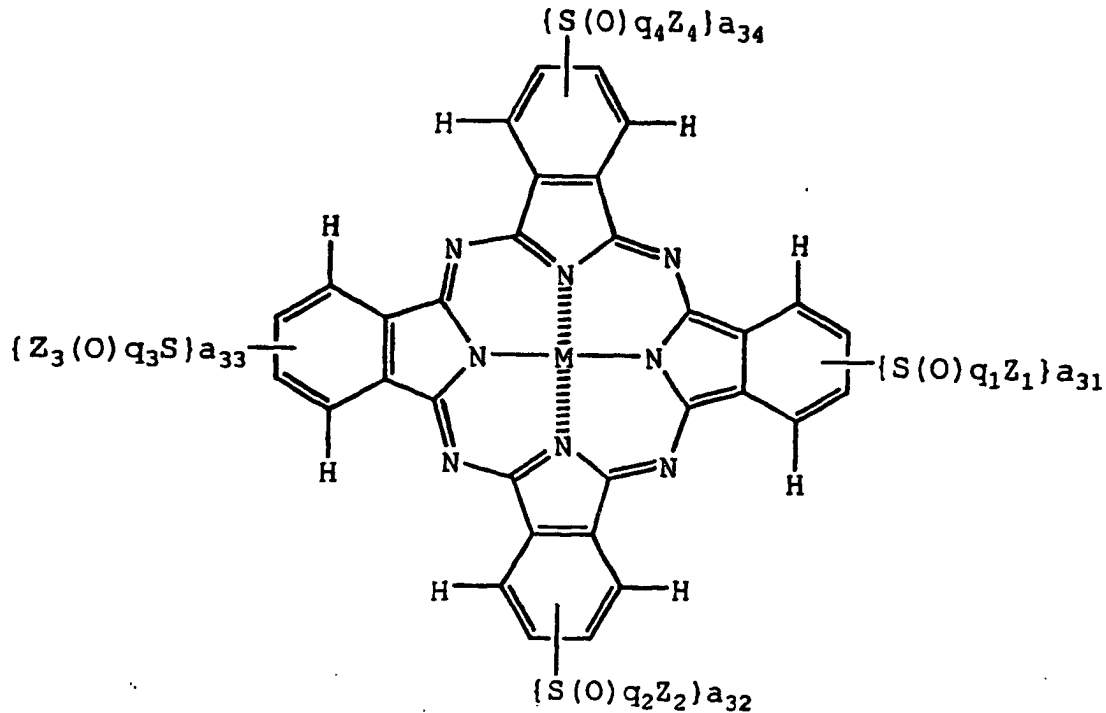
Formel (I):



worin $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ und R_8 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Arylgruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Amidogruppe, eine Arylamino-Gruppe, eine Ureidogruppe, eine Sulfamoylaminogruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine Alkoxy-carbonylaminogruppe, eine Sulfonamidogruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine heterocyclische Oxygruppe, eine Azogruppe, eine Acyloxygruppe, eine Carbamoyloxygruppe, eine Silyloxygruppe, eine Aryloxy-carbonylaminogruppe, eine Imidogruppe, eine heterocyclische Thiogruppe, eine Sulfinylgruppe, eine Phosphorylgruppe oder eine Acylgruppe bedeuten, wobei jede dieser Gruppen weiterhin substituiert sein kann; W_1, W_2, W_3 und W_4 haben jeweils unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung wie $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ und R_8 , oder bedeuten eine Sulfonylsulfamoylgruppe oder eine Acylsulfamoylgruppe, wobei jede dieser Gruppen weiterhin substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen W_1, W_2, W_3 und W_4 eine ionische hydrophile Gruppe ist oder mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert ist, mit der Maßgabe, dass das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe ein Lithiumion ist; l, m, n und p bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2; und M ist ein Wasserstoffatom, ein Metallelement, ein Metalloxid, ein Metallhydroxid oder ein Metallhalogenid, wobei mindestens eine elektronenanziehende Gruppe als Substituent an eine β -Position des Phthalocyaninkerns gebunden ist;

2. einer Tinte gemäß (1), wobei die Verbindung der Formel (I) durch die folgende Formel (II) dargestellt wird:

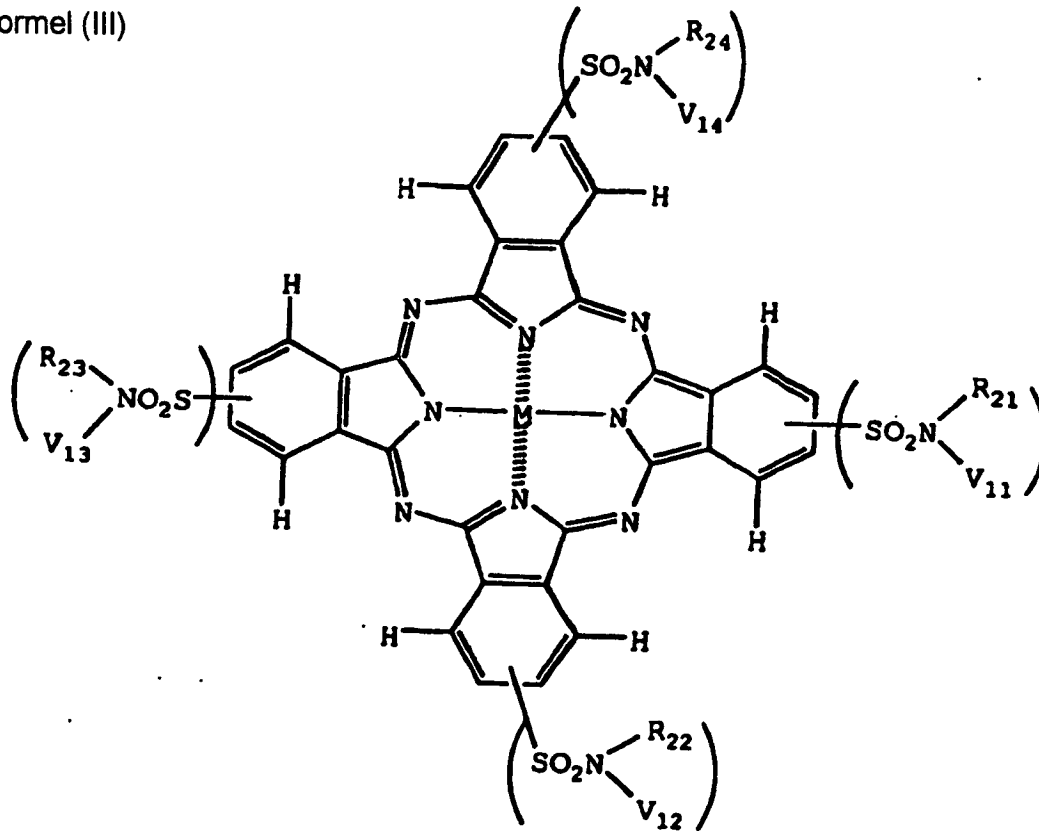
Formel (II)



worin Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe bedeuten, q_1 , q_2 , q_3 und q_4 bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, a_{31} , a_{32} , a_{33} und a_{34} bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, M hat die gleiche Bedeutung wie M in der Formel (I), und mindestens eine der Gruppen Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 ist mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert, mit der Maßgabe, dass das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe ein Lithiumion ist;

3. einer Tinte gemäß (1), wobei die Verbindung der Formel (I) durch die folgende Formel (III) dargestellt wird:

Formel (III)



worin R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe bedeuten, V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe, M hat die gleiche Bedeutung wie M in der Formel (I), und mindestens eine der Gruppen R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} ist mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert, mit der Maßgabe, dass das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe ein Lithiumion ist;

4. einer Tinte gemäß (2), wobei in der Formel (II) $q_1=q_2=q_3=q_4=2$ ist;

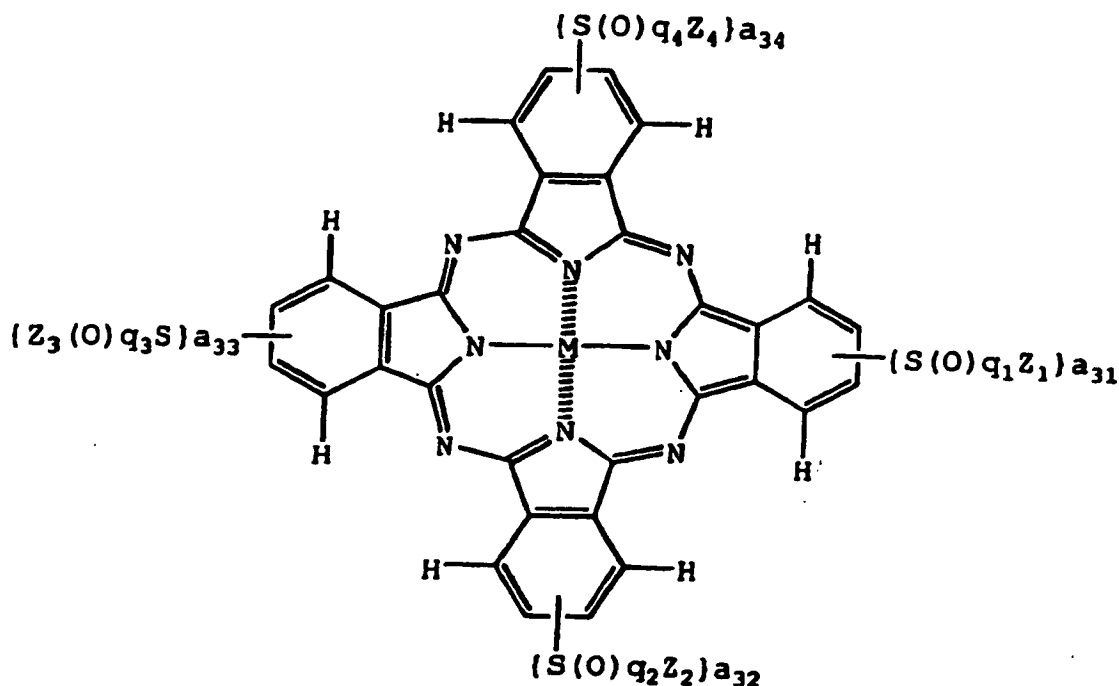
5. einer Tinte für die Tintenstrahlauzeichnung, umfassend die Tinte nach einer der Ausführungsformen (1) bis (4);

6. einem Tintenstrahlauzeichnungsverfahren, umfassend das Erzeugen eines Bildes auf einem Bildempfangsmaterial unter Verwendung der Tinte für die Tintenstrahlauzeichnung gemäß (5), wobei das Bildempfangsmaterial einen Träger umfasst, auf dem eine Bildempfangsschicht mit weißen anorganischen Pigmentteilchen aufgebracht ist;

7. einem Verfahren zum Unterdrücken der Entfärbung eines aufgezeichneten Bildes unter dem Einfluss von Ozongas, umfassend das Erzeugen eines Bildes unter Verwendung der Tinte nach einer der Ausführungsformen (1) bis (5); und

8. einer wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung, dargestellt durch die folgende Formel (IV):

Formel (IV):



worin Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe bedeuten, q_1 , q_2 , q_3 und q_4 bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, a_{31} , a_{32} , a_{33} und a_{34} bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, M hat die gleiche Bedeutung wie M in der Formel (I), und mindestens eine der Gruppen Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 ist mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert, mit der Maßgabe, dass das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe ein Lithiumion ist; wobei mindestens eine elektronenanziehende Gruppe als Substituent an eine β -Position des Phthalocyaninkerns gebunden ist.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung:

[0034] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden genau beschrieben.

[0035] Die Tinte, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist eine Zusammensetzung, die einen färbenden Bestandteil, wie z. B. einen Farbstoff oder ein Pigment, und ein Dispergiermittel (wie z. B. ein Lösungsmittel) dafür umfasst, und sie wird deshalb bevorzugt für die Erzeugung eines Bildes verwendet.

[0036] Die wasserlösliche Phthalocyaninverbindung, die erfindungsgemäß verwendet wird, zeigt eine spezifische spektrale Absorptionskurve (innerhalb des sichtbaren Bereichs) und hat ein Lithiumion als Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe.

[0037] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung stellten eine Vielzahl von Phthalocyaninverbindungen her und untersuchten die Eigenschaften dieser Verbindungen, um den Zusammenhang zwischen der Struktur der Verbindungen und deren Eigenschaften, wie z. B. deren (Farb-)ton, deren Beständigkeit gegenüber Licht und Ozongas und ob sie ein Bronze-Phänomen verursachen, zu ermitteln. Dabei fanden sie heraus, dass, wenn eine Phthalocyaninverbindung verwendet wird, die eine spezifische spektrale Absorptionskurve zeigt und die ein Lithiumion als Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe enthält, ein Bild erzeugt werden kann, bei dem kein Bronze-Phänomen auftritt, ohne dass die Eigenschaften des Bildes, wie z. B. der (Farb-)ton und die Beständigkeit des Bildes, nachteilig beeinflusst werden.

[0038] Das Gegenion der Phthalocyaninverbindung, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist ein Lithiumion. Es ist nicht erforderlich, dass alle Gegenionen Lithiumionen sind, aber die Gegenkationen, die den größten Anteil der Gegenionen ausmachen, müssen Lithiumionen sein. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, können auch Alkalimetallionen (wie z. B. Natriumionen oder Kaliumionen), Erdalkalimetallionen (wie z. B. Magnesiumionen oder Calciumionen), quaternäre Ammoniumionen, quaternäre Phosphoniumionen, Sul-

foniumionen oder dgl. als Gegenkationen verwendet werden.

[0039] Die Art und der Anteil der Gegenkationen in der zuvor beschriebenen Phthalocyaninverbindung können z. B. unter Anwendung der Verfahren bestimmt werden, die in Shin Jikken Kagaku Koza 9, Bunseki Kagaku (Lecture 9 of New Experiment Chemistry, Analysis Chemistry, herausgegeben von Nippon Kagaku Kai, Maruzen (1977), und in Dai 4 Han. Jikken Kagaku Koza 15, Bunseki (4th Edition. Lecture 15 of Experiment Chemistry, Analysis), herausgegeben von Nippon Kagaku Kai, Maruzen (1991), beschrieben werden. Die Analysen und Bestimmungen können entsprechend den Verfahren durchgeführt werden, die in diesen Veröffentlichungen beschrieben werden. Genauer gesagt, Beispiele für geeignete Analyseverfahren umfassen die Ionenchromatographic, AAS-Verfahren und ICP-Verfahren.

[0040] Der Anteil an Lithiumionen in der Phthalocyaninverbindung beträgt 50% oder mehr, bevorzugt 60% oder mehr, besonders bevorzugt 80% oder mehr und ganz besonders bevorzugt 90% oder mehr, wobei die bevorzugte Obergrenze bei 100% liegt, bezogen auf alle Gegenionen.

[0041] Die Phthalocyaninverbindung, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird und die ein Lithiumion als Gegenion enthält, kann unter Anwendung beliebiger Verfahren hergestellt werden. Beispiele für solche Verfahren umfassen (1) ein Verfahren, bei dem ein anderes Gegenion unter Verwendung eines Ionenaustauschharzes gegen ein Lithiumion ausgetauscht wird, (2) ein Verfahren, bei dem ein Lithiumion unter Verwendung einer Säure oder eines Salzes aus einem System, das ein Lithiumion enthält, auf die Phthalocyaninverbindung übertragen wird, (3) ein Verfahren, bei dem die Phthalocyaninverbindung aus einem Ausgangsmaterial oder einem Zwischenprodukt mit einem Gegenion, das ein Lithiumion ist, hergestellt wird, (4) ein Verfahren, bei dem die funktionelle Gruppe einer Phthalocyaninverbindung unter Verwendung eines Reaktionspartners, der ein Lithiumion als Gegenion enthält, umgewandelt wird, wobei eine ionische hydrophile Gruppe eingebracht wird, und (5) ein Verfahren, bei dem eine Verbindung hergestellt wird, in der das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe einer Phthalocyaninverbindung ein Silberion ist, die Verbindung mit einer Lithiumhalogenidlösung umgesetzt wird und das ausgefällte Silberhalogenid abgetrennt wird, wobei das Gegenion durch ein Lithiumion ersetzt wird.

[0042] Beispiele für die ionischen hydrophilen Gruppen in der Phthalocyaninverbindung umfassen eine Sulfogruppe ($-\text{SO}_3^-\text{X}^+$), eine Carboxygruppe ($-\text{CO}_2^-\text{X}^+$), eine quaternäre Ammoniumgruppe ($-\text{N}^+\text{RR}'\text{R}''\text{X}^-$), eine Acylsulfamoylgruppe ($-\text{SO}_2\text{N}^+\text{X}^+\text{COR}$), eine Sulfonylcarbomoylgruppe ($-\text{CON}^+\text{X}^+\text{SO}_2\text{-R}$) und eine Sulfonylsulfamoylgruppe ($-\text{SO}_2\text{N}^+\text{X}^+\text{SO}_2\text{-R}$). Die Phthalocyaninverbindung muss eine anionische hydrophile Gruppe enthalten, damit sie ein Lithiumion als Gegenion umfassen kann. Die ionische hydrophile Gruppe ist bevorzugt eine Sulfogruppe oder eine Carboxygruppe und besonders bevorzugt eine Sulfogruppe. In den obigen Klammern bedeutet X^+ ein Gegenion, und R , R' und R'' sind Substituenten.

[0043] Die Phthalocyaninverbindung, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist eine Verbindung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Absorptionsverhältnis b/a der maximalen Absorption b in einem Absorptionsbereich von 660 bis 680 nm und der maximalen Absorption a in einem Absorptionsbereich von 600 bis 640 nm in der spektralen Absorptionskurve einer wässrigen Lösung der Phthalocyaninverbindung weniger als 0,8 beträgt, wobei das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe der Phthalocyaninverbindung ein Lithiumion ist.

[0044] Das Absorptionsverhältnis wird wie folgt bestimmt. Die spektrale Absorptionskurve einer Lösung, erhalten durch 1000-fache Verdünnung einer 2 gew.-%igen wässrigen Lösung der Phthalocyaninverbindung mit destilliertem Wasser, wird aufgenommen, wobei ein Spektralphotometer verwendet wird, wie in der Vorschrift JIS Z8120-86 angegeben, wobei die Messtemperatur im Bereich von 15 bis 30°C liegt und wobei die Messzellenlänge 10 mm beträgt. Das Verhältnis b/a der maximalen Absorption b im Absorptionsbereich von 660 bis 680 nm und der maximalen Absorption a im Absorptionsbereich von 600 bis 640 nm in der ermittelten spektralen Absorptionskurve wird als Absorptionsverhältnis definiert.

[0045] Das Absorptionsverhältnis b/a kann unter den zuvor beschriebenen Bedingungen leicht bestimmt werden, wenn die maximale Absorption a im Absorptionsbereich von 600 bis 640 nm und die maximale Absorption b im Absorptionsbereich von 660 bis 680 nm ermittelt werden, wobei das zuvor beschriebene Spektralphotometer und die zuvor beschriebene Messzelle mit der angegebenen Länge verwendet werden, und der pH-Wert der Lösung geeignet eingestellt wird. Das destillierte Wasser, das zum Herstellen bzw. Verdünnen der wässrigen Lösung verwendet wird, ist destilliertes Wasser mit einem pH-Wert im Bereich von 5 bis 8.

[0046] Die Beständigkeit des erzeugten Bildes kann nur verbessert werden, wenn die wasserlösliche Phtha-

locyaninverbindung verwendet wird, die das zuvor beschriebene spezifische spektrale Absorptionsspektrum (ein Absorptionsverhältnis b/a von weniger als 0,8) zeigt.

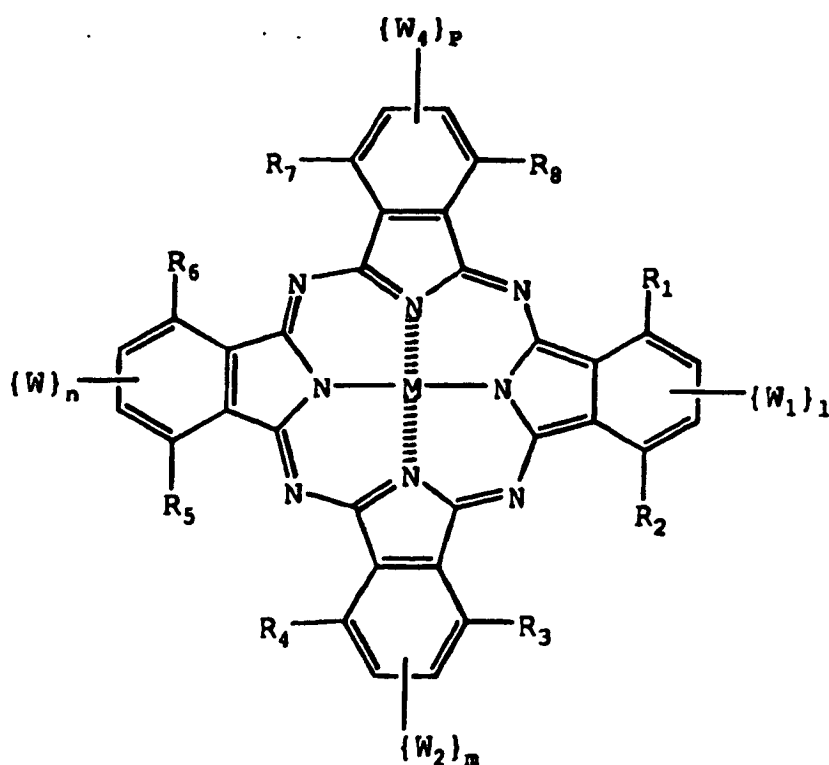
[0047] Genauer gesagt, die maximale Absorption b im Absorptionbereich von 660 bis 680 nm und die maximale Absorption a im Absorptionbereich von 600 bis 640 nm in der spektralen Absorptionskurve, erhalten durch Vermessen einer wässrigen Lösung der wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung unter Verwendung des Spektralphotometers, wie in der Vorschrift JIS Z8120-86 angegeben, werden jeweils durch die Absorption von Monomeren und die Absorption von Aggregaten bestimmt. Die Beständigkeit des erzeugten Bildes hängt vom Absorptionsverhältnis b/a ab. Das Absorptionsverhältnis b/a liegt bevorzugt im Bereich von 0,3 bis weniger als 0,75 und besonders bevorzugt im Bereich von 0,4 bis 0,65.

[0048] Der Ausdruck „Aggregate“ der wasserlöslichen Phthalocyaninverbindung, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bezeichnet Aggregate, die durch zwei oder mehrere Moleküle der Phthalocyaninverbindung gebildet werden. Wenn Aggregate der Phthalocyaninverbindung verwendet werden, kann die Beständigkeit gegenüber Licht, Wärme und oxidierenden Gasen (insbesondere die Beständigkeit gegenüber Ozongas) deutlich verbessert werden, verglichen mit der Beständigkeit der Verbindung in monomolekular dispergiertem Zustand. Wenn Aggregate der Phthalocyaninverbindung verwendet werden, kann der Cyan(farb-)ton des Absorptionsspektrums deutlich verbessert werden (d. h. die Phthalocyaninverbindung zeichnet sich durch hervonagende Absorptionseigenschaften aus und kann insbesondere als Cyanfarbstoff für die Erzeugung eines Bildes verwendet werden).

[0049] Durch die Verschiebung des Absorptionsmaximums (λ_{max}) in dem Absorptionsspektrum kann leicht bestimmt werden, ob der Farbstoff Aggregate bildet oder ob der Farbstoff keine Aggregate bildet, und eine Verschiebung kann z. B. unter Anwendung des Verfahrens bestimmt werden, das in J.D. Wright (übersetzt von Taro Eguchi), Bunshi Kessho (Molecular Crystal), Kagaku Dojin, beschrieben wird. Genauer gesagt, die Aggregate können in zwei Aggregattypen unterteilt werden, d. h. in J-Aggregate, in denen das Absorptionsmaximum in Richtung größerer Wellenlängen verschoben ist, und H-Aggregate, in denen das Absorptionsmaximum in Richtung kleinerer Wellenlängen verschoben ist. Erfindungsgemäß werden Aggregate gebildet, in denen das Absorptionsmaximum im Richtung kleinerer Wellenlängen verschoben ist, und diese Aggregate werden als wasserlösliche Phthalocyaninaggregate verwendet.

[0050] Die Phthalocyaninverbindung, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist eine Verbindung, die durch die folgende Formel (I) dargestellt wird:

Formel (I):



[0051] In der Formel (I) bedeuten $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ und R_8 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Arylgruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Amidogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Ureidogruppe, eine Sulfamoylaminogruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine Alkoxy-carbonylaminogruppe, eine Sulfonamidogruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine heterocyclische Oxygruppe, eine Azogruppe, eine Acyloxygruppe, eine Carbamoyloxygruppe, eine Silyloxygruppe, eine Aryloxycarbonylgruppe, eine Aryloxycarbonylaminogruppe, eine Imidogruppe, eine heterocyclische Thiogruppe, eine Sulfinylgruppe, eine Phosphorylgruppe oder eine Acylgruppe, wobei jede dieser Gruppen weiterhin substituiert sein kann.

[0052] $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ und R_8 bedeuten jeweils bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Cyanogruppe, eine Alkoxygruppe, eine Amidogruppe, eine Ureidogruppe, eine Sulfonamidogruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe oder eine Sulfinylgruppe, besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe, und besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom.

[0053] W_1, W_2, W_3 und W_4 bedeuten jeweils unabhängig voneinander ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Arylgruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Amidogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Ureidogruppe, eine Sulfamoylaminogruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine Alkoxy-carbonylaminogruppe, eine Sulfonamidogruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine heterocyclische Oxygruppe, eine Azogruppe, eine Acyloxygruppe, eine Carbamoyloxygruppe, eine Silyloxygruppe, eine Aryloxycarbonylgruppe, eine Aryloxycarbonylaminogruppe, eine Imidogruppe, eine heterocyclische Thiogruppe, eine Sulfinylgruppe, eine Phosphorylgruppe, eine Acylgruppe, eine Sulfonylsulfamoylgruppe oder eine Acylsulfamoylgruppe, wobei jede dieser Gruppen weiterhin substituiert sein kann.

[0054] W_1, W_2, W_3 und W_4 bedeuten jeweils bevorzugt eine Acylgruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Acyloxygruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Carbamoylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Alkyloxycarbonylgruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Aryloxycarbonylgruppe mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Alkylsulfinylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Arylsulfinylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Alkylsulfonylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Arylsulfonylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Sulfamoylgruppe mit 0 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine halogenierte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine halogenierte Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine halogenierte Alkylthiogruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine halogenierte Aryloxygruppe mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine 5-, 6-, 7- oder 8-gliedrige heterocyclische Gruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, die ein Stickstoffatom, ein Sauerstoffatom oder ein Schwefelatom enthält.

[0055] W_1, W_2, W_3 und W_4 bedeuten jeweils besonders bevorzugt eine Alkylsulfonylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Arylsulfonylgruppe mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine Sulfamoylgruppe mit 0 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0056] W_1, W_2, W_3 und W_4 bedeuten jeweils ganz besonders bevorzugt eine Alkylsulfonylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder eine Sulfamoylgruppe mit 0 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere bevorzugt eine Alkylsulfonylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen.

[0057] Mindestens eine der Gruppen W_1, W_2, W_3 und W_4 ist eine ionische hydrophile Gruppe oder ist mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert.

[0058] Beispiele für die ionischen hydrophilen Gruppen, die die Substituenten sein können, umfassen eine Sulfogruppe, eine Carboxygruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine Acylsulfamoylgruppe, eine Sulfonyl-carbamoylgruppe und eine Sulfonylsulfamoylgruppe. Bevorzugt sind eine Carboxygruppe, eine Sulfogruppe und eine Sulfonylsulfamoylgruppe, und eine Sulfogruppe ist besonders bevorzugt. Das Gegenkation für die ionischen hydrophilen Gruppen ist ein Lithiumion.

[0059] l, m, n und p bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, erfüllen bevorzugt die Bedingung $4 \leq l + m + n + p \leq 8$ und besonders bevorzugt die Bedingung $4 \leq l + m + n + p \leq 6$, und bedeuten ganz besonders bevorzugt jeweils 1 ($l=m=n=p=1$).

[0060] M ist ein Wasserstoffatom, ein Metallelement, ein Metalloxyd, ein Metallhydroxyd oder ein Metallhalogenid.

[0061] M ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, ein Metallatom, wie z. B. Li, Na, K, Mg, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi, ein Metalloxyd, wie z. B. VO oder GeO, ein Metallhydroxyd, wie z. B. Si(OH)₂, Cr(OH)₂ oder Sn(OH)₂, oder ein Metallhalogenid, wie z. B. AlCl₃, SiCl₄, VCl₃, VCl₄, VOCl₃, FeCl₃, GaCl₃ oder ZrCl₄, besonders bevorzugt Cu, Ni, An oder Al, und besonders bevorzugt Cu.

[0062] In der Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (I) dargestellt wird, kann der Phthalocyaninring (Pc) über eine zweiwertige Verbindungsgruppe (L) ein Dimer (wie z. B. Pc-M-L-M-Pc) oder ein Trimer bilden, wobei die Gruppen Pc gleich oder verschieden sein können.

[0063] Die zweiwertige Verbindungsgruppe, die durch L dargestellt wird, ist bevorzugt eine Oxygruppe -O-, eine Thiogruppe -S-, eine Carbonylgruppe -CO-, eine Sulfonylgruppe -SO₂-, eine Iminogruppe -NH-, eine Methylengruppe -CN₂- oder eine Gruppe, die durch Kombination von zwei oder mehr dieser Gruppen gebildet wird.

[0064] Die Substituenten R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, W₁, W₂, W₃ und W₄ können weiterhin substituiert sein, falls dies möglich ist, und Beispiele für solche Substituenten sind im Folgenden aufgeführt.

[0065] Beispiele für die Substituenten, die die zuvor genannten Substituenten substituieren können, umfassen ein Halogenatom (wie z. B. ein Chloratom oder ein Bromatom), eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen, eine Alkenylgruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, die eine Seitenkette haben kann, und eine Cycloalkenylgruppe mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, die eine Seitenkette haben kann, genauer gesagt, eine Alkylgruppe (wie z. B. eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Propylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine t-Butylgruppe, eine 2-Methansulfonylpropylgruppe, eine 3-Phenoxypropylgruppe, eine Trifluormethylgruppe oder eine Cyclopentylgruppe), eine Arylgruppe (wie z. B. eine Phenylgruppe, eine 4-t-Butylphenylgruppe oder eine 2,4-Di-t-amyphenylgruppe), eine heterocyclische Gruppe (wie z. B. eine Imidazolylgruppe, eine Pyrazolylgruppe, eine Triazolylgruppe, eine 2-Furylgruppe, eine 2-Thienylgruppe, eine 2-Pyrimidinylgruppe oder eine 2-Benzothiazolylgruppe), eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Carboxygruppe, eine Aminogruppe, eine Alkoxygruppe (wie z. B. eine Methoxygruppe, eine Ethoxygruppe, eine 2-Methoxyethoxygruppe oder eine 2-Methansulfonylpropoxygruppe), eine Aryloxygruppe (wie z. B. eine Phenoxygruppe, eine 2-Methylphenoxygruppe, eine 4-t-Butylphenoxygruppe, eine 3-Nitrophenoxygruppe, eine 3-t-Butylloxycarbonylphenoxygruppe oder eine 3-Methoxycarbonylgruppe), eine Acylaminogruppe (wie z. B. eine Acetamidogruppe, eine Benzamidogruppe oder eine 4-(3-t-Butyl-4-hydroxyphenoxy)butanamidogruppe), eine Alkylaminogruppe (wie z. B. eine Methylaminogruppe, eine Butylaminogruppe, eine Diethylaminogruppe oder eine Methylbutylaminogruppe), eine Anilinogruppe (wie z. B. eine Phenylaminogruppe oder eine 2-Chloranilinogruppe), eine Ureidogruppe (wie z. B. eine Phenylureidogruppe, eine Methylureidogruppe oder eine N,N-Dibutylureidogruppe), eine Sulfamoylaminogruppe (wie z. B. eine N,N-Dipropylsulfamoylaminogruppe), eine Alkylthiogruppe (wie z. B. eine Methylthiogruppe, eine Octylthiogruppe oder eine 2-Phenoxyethylthiogruppe), eine Arylthiogruppe (wie z. B. eine Phenylthiogruppe, eine 2-Butoxy-5-t-octylphenylthiogruppe oder eine 2-Carboxyphenylthiogruppe), eine Alkylloxycarbonylaminogruppe (wie z. B. eine Methoxycarbonylaminogruppe), eine Sulfonamidogruppe (wie z. B. eine Methansulfonamidogruppe, eine Benzolsulfonamidogruppe oder eine p-Toluolsulfonamidogruppe), eine Carbamoylgruppe (wie z. B. eine N-Ethylcarbamoylgruppe oder eine N,N-Dibutylcarbamoylgruppe), eine Sulfamoylgruppe (wie z. B. eine N-Ethylsulfamoylgruppe, eine N,N-Dipropylsulfamoylgruppe oder eine N,N-Diethylsulfamoylgruppe), eine Sulfonylgruppe (wie z. B. eine Methansulfonylgruppe, eine Octansulfonylgruppe, eine Benzolsulfonylgruppe oder eine Toluolsulfonylgruppe), eine Alkylloxycarbonylgruppe (wie z. B. eine Methoxycarbonylgruppe oder eine Butylloxycarbonylgruppe), eine heterocyclische Oxygruppe (wie z. B. eine 1-Phenyltetrazol-5-oxygruppe oder eine 2-Tetrahydropyranloxygruppe), eine Azo-Gruppe (wie z. B. eine Phenylazogruppe, eine 4-Methoxyphenylazogruppe, eine 4-Pivaloylaminophenylazogruppe oder eine 2-Hydroxy-4-propanoylphenylazogruppe), eine Acyloxygruppe (wie z. B. eine Acetoxygruppe), eine Carbamoyloxygruppe (wie z. B. eine N-Methylcarbamoyloxygruppe oder eine N-Phenylcarbamoyloxygruppe), eine Silyloxygruppe (wie z. B. eine Trimethylsilyloxygruppe oder eine Dibutylmethylsilyloxygruppe), eine Aryloxycarbonylaminogruppe (wie z. B. eine Phenoxy-carbonylaminogruppe), eine Imidogruppe (wie z. B. eine N-Succinimidogruppe oder eine N-Phthalimidogruppe), eine heterocyclische Thiogruppe (wie z. B. eine 2-Benzothiazolylthiogruppe, eine 2,4-Diphenoxy-1,3,5-triazol-6-thiogruppe oder eine 2-Pyridylthiogruppe), eine Sulfinylgruppe (wie z. B. eine 3-Phenoxypropylsulfinylgruppe), eine Phosphonylgruppe (wie z. B. eine

Phenoxyphosphonylgruppe, eine Octyloxyphosphonylgruppe oder eine Phenylphosphonylgruppe), eine Aryloxy-carbonylgruppe (wie z. B. eine Phenoxy-carbonylgruppe), eine Acylgruppe (wie z. B. eine Acetylgruppe, eine 3-Phenylpropanoylgruppe oder eine Benzoylgruppe), eine ionische hydrophile Gruppe (wie z. B. eine Carboxygruppe, eine Sulfogruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine Sulfonylsulfamoylgruppe oder eine Acylsulfamoylgruppe), eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Carboxygruppe und eine Aminogruppe.

[0066] Beispiele für die Halogenatome, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen ein Fluoratom, ein Chloratom und ein Bromatom.

[0067] Beispiele für die Alkylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Alkylgruppen und unsubstituierte Alkylgruppen. Die Alkylgruppe ist bevorzugt eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 1 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Hydroxygruppe, eine Alkoxygruppe, eine Cyanogruppe, ein Halogenatom und eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Alkylgruppe umfassen eine Methylgruppe, eine Ethylgruppe, eine Butylgruppe, eine Isopropylgruppe, eine t-Butylgruppe, eine Hydroxyethylgruppe, eine Methoxyethylgruppe, eine Cyanoethylgruppe, eine Trifluormethylgruppe, eine 3-Sulfopropylgruppe und eine 4-Sulfobutylgruppe.

[0068] Beispiele für die Cycloalkylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Cycloalkylgruppen und unsubstituierte Cycloalkylgruppen. Die Cycloalkylgruppe ist bevorzugt eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 5 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Cycloalkylgruppe umfassen eine Cyclohexylgruppe.

[0069] Beispiele für die Alkenylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Alkenylgruppen und unsubstituierte Alkenylgruppen. Die Alkenylgruppe ist bevorzugt eine Alkenylgruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 2 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Alkenylgruppe umfassen eine Vinylgruppe und eine Allylgruppe.

[0070] Beispiele für die Aralkylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Aralkylgruppen und unsubstituierte Aralkylgruppen. Die Aralkylgruppe ist bevorzugt eine Aralkylgruppe mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 7 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Aralkylgruppe umfassen eine Benzylgruppe und eine 2-Phenethylgruppe.

[0071] Beispiele für die Arylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Arylgruppen und unsubstituierte Arylgruppen. Die Arylgruppe ist bevorzugt eine Arylgruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 6 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, ein Halogenatom, eine Alkylaminogruppe und eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Arylgruppe umfassen eine Phenylgruppe, eine p-Tolylgruppe, eine p-Methoxyphenylgruppe, eine o-Chlorphenylgruppe und eine m-(3-Sulfopropylamino)phenylgruppe.

[0072] Beispiele für die heterocyclische Gruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte heterocyclische Gruppen und unsubstituierte heterocyclische Gruppen. Die heterocyclischen Gruppen können gesättigte heterocyclische Gruppen oder ungesättigte heterocyclische Gruppen sein. Die heterocyclische Gruppe kann mit einem anderen Ring einen kondensierten Ring bilden. Die heterocyclische Gruppe ist bevorzugt eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe.

[0073] Beispiele für die heterocyclische Gruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , sind im Folgenden in Form der heterocyclischen Ringe angegeben, wobei die Substituenten der heterocyclischen Gruppe nicht angegeben sind. Die Substituenten sind nicht auf bestimmte Substituenten beschränkt, und ein Pyridinring kann z. B. in der 2-Position, in der 3-Position oder in der 4-Position substituiert sein. Beispiele für die heterocyclische Gruppe umfassen Gruppen mit einem Pyridinring, einem Pyrazinring, einem Pyrimidinring, einem Pyridazinring, einem Triazinring, einem Chinolinring, einem Isochinolinring, einem Chinazolinring, einem Cinnolinring, einem Phthalazinring, einem Chinoxalinring, einem Pyrrolring, einem Benzopyrrolring, einem Indolring, einem Furanring, einem Benzofuranring, einem Thiophenring, einem Benzothiophenring, einem Pyrazolring, einem Benzopyrazolring, einem Imidazolring, einem Benzimidazolring, einem

Triazolring, einem Oxazolring, einem Benzoxazolring, einem Thiazolring, einem Benzothiazolring, einem Isothiazolring, einem Benzisothiazolring, einem Thiadiazolring, einem Isoxazolring, einem Benzisoxazolring, einem Pyrrolidinring, einem Piperidinring, einem Piperazinring, einem Imidazolidinring oder einem Thiazolinring. Aromatische heterocyclische Gruppen sind besonders bevorzugt. Beispiele dafür umfassen Gruppen mit einem Pyridinring, einem Pyrazinring, einem Pyrimidinring, einem Pyridazinring, einem Triazinring, einem Pyrazolring, einem Imidazolring, einem Benzimidazolring, einem Triazolring, einem Thiazolring, einem Benzothiazolring, einem Isothiazolring, einem Benzisothiazolring oder einem Thiadiazolring.

[0074] Wenn die heterocyclische Gruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , weiterhin substituiert ist, umfassen Beispiele für die weiteren Substituenten eine Alkylgruppe (R-), eine Alkoxygruppe (RO-), eine Alkylaminogruppe (RNH-, RR'N-), eine Carbamoylgruppe (-CONHR), eine Sulfamoylgruppe (-SO₂NHR), eine Sulfonylaminogruppe (-NHSO₂R), ein Halogenatom und eine ionische hydrophile Gruppe (R und R' bedeuten jeweils eine Alkylgruppe oder eine Phenylgruppe und können gegebenenfalls weiterhin eine ionische hydrophile Gruppe umfassen).

[0075] Beispiele für die Alkylaminogruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Alkylaminogruppen und unsubstituierte Alkylaminogruppen. Die Alkylaminogruppe ist bevorzugt eine Alkylaminogruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wobei die 1 bis 6 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Alkylaminogruppen umfassen eine Methylaminogruppe und eine Diethylaminogruppe.

[0076] Beispiele für die Alkoxygruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Alkoxygruppen und unsubstituierte Alkoxygruppen. Die Alkoxygruppe ist bevorzugt eine Alkoxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 1 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Alkoxygruppe, eine Hydroxygruppe und eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Alkoxygruppen umfassen eine Methoxygruppe, eine Ethoxygruppe, eine Isopropoxygruppe, eine Methoxyethoxygruppe, eine Hydroxyethoxygruppe und eine 3-Carboxypropoxygruppe.

[0077] Beispiele für die Aryloxygruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Aryloxygruppen und unsubstituierte Aryloxygruppen. Die Aryloxygruppe ist bevorzugt eine Aryloxygruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 6 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Alkoxygruppe und eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Aryloxygruppen umfassen eine Phenoxygruppe, eine p-Methoxyphenoxygruppe und eine o-Methoxyphenoxygruppe.

[0078] Beispiele für die Amidogruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Amidogruppen und unsubstituierte Amidogruppen. Die Amidogruppe ist bevorzugt eine Amidogruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 2 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Amidogruppen umfassen eine Acetamidogruppe, eine Propionamidogruppe, eine Benzamidogruppe und eine 3,5-Di-sulfobenzamidogruppe.

[0079] Beispiele für die Arylaminogruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Arylaminogruppen und unsubstituierte Arylaminogruppen. Die Arylaminogruppe ist bevorzugt eine Arylaminogruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 6 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen ein Halogenatom und eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Arylaminogruppen umfassen eine Anilinogruppe und eine 2-Chloranilinogruppe.

[0080] Beispiele für die Ureidogruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Ureidogruppen und unsubstituierte Ureidogruppen. Die Ureidogruppe ist bevorzugt eine Ureidogruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 1 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Alkylgruppe und eine Arylgruppe. Beispiele für die Ureidogruppen umfassen eine 3-Methylureidogruppe, eine 3,3-Dimethylureidogruppe und eine 3-Phenylureidogruppe.

[0081] Beispiele für die Sulfamoylaminogruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Sulfamoylaminogruppen und unsubstituierte Sulfamoylaminogruppen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Alkylgruppe. Beispiele für die Sulfamoylaminogruppen umfassen

eine N,N-Dipropylsulfamoylamino-gruppe. Beispiele für die Alkylthiogruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Alkylthiogruppen und unsubstituierte Alkylthiogruppen. Die Alkylthiogruppe ist bevorzugt eine Alkylthiogruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 1 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Alkylthiogruppen umfassen eine Methylthiogruppe und eine Ethylthiogruppe.

[0082] Beispiele für die Arylthiogruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Arylthiogruppe und unsubstituierte Arylthiogruppen. Die Arylthiogruppe ist bevorzugt eine Arylthiogruppe mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 6 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Alkylgruppe und eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Arylthiogruppen umfassen eine Phenylthiogruppe und eine p-Tolylthiogruppe.

[0083] Beispiele für die Alkoxy-carbonylamino-gruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Alkoxy-carbonylamino-gruppen und unsubstituierte Alkoxy-carbonylamino-gruppen. Die Alkoxy-carbonylamino-gruppe ist bevorzugt eine Alkoxy-carbonylamino-gruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 2 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Alkoxy-carbonylamino-gruppen umfassen eine Ethoxy-carbonylamino-gruppe.

[0084] Beispiele für die Sulfonamidogruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Sulfonamidogruppen und unsubstituierte Sulfonamidogruppen. Die Sulfonamidogruppe ist bevorzugt eine Sulfonamidogruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 1 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Sulfonamidogruppen umfassen eine Methansulfonamidogruppe, eine Benzolsulfonamidogruppe und eine 3-Carboxybenzolsulfonamidogruppe.

[0085] Beispiele für die Carbamoylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Carbamoylgruppen und unsubstituierte Carbamoylgruppen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Alkylgruppe. Beispiele für die Carbamoylgruppen umfassen eine Methylcarbamoylgruppe und eine Dimethylcarbamoylgruppe.

[0086] Beispiele für die Sulfamoylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Sulfamoylgruppen und unsubstituierte Sulfamoylgruppen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Alkylgruppe und eine Arylgruppe. Beispiele für die Sulfamoylgruppen umfassen eine Dimethylsulfamoylgruppe, eine Di-(2-hydroxyethyl)sulfamoylgruppe und eine Phenylsulfamoylgruppe.

[0087] Beispiele für die Sulfonylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Sulfonylgruppen und unsubstituierte Sulfonylgruppen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Alkylgruppe und eine Arylgruppe. Beispiele für die Sulfonylgruppen umfassen eine Methansulfonylgruppe und eine Phenylsulfonylgruppe.

[0088] Beispiele für die Alkoxy-carbonylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Alkoxy-carbonylgruppen und unsubstituierte Alkoxy-carbonylgruppen. Die Alkoxy-carbonylgruppe ist bevorzugt eine Alkoxy-carbonylgruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 2 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Alkoxy-carbonylgruppen umfassen eine Methoxy-carbonylgruppe und eine Ethoxy-carbonylgruppe.

[0089] Beispiele für die heterocyclische Oxygruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte heterocyclische Oxygruppen und unsubstituierte heterocyclische Oxygruppen. Die heterocyclische Oxygruppe ist bevorzugt eine heterocyclische Oxygruppe mit einem 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Hydroxygruppe und eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die heterocyclischen Oxygruppen umfassen eine 2-Tetrahydropyranloxygruppe.

[0090] Beispiele für die Azogruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$, und W_4 , umfassen substituierte Azogruppen und unsubstituierte Azogruppen. Beispiele für die Azogruppen umfassen eine p-Nitrophenylazogruppe.

[0091] Beispiele für die Acyloxygruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Acyloxygruppen und unsubstituierte Acyloxygruppen. Die Acyloxygruppe ist bevorzugt eine Acyloxygruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 1 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Acyloxygruppen umfassen eine Acetoxygruppe und eine Benzoyloxygruppe.

[0092] Beispiele für die Carbamoyloxygruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Carbamoyloxygruppen und unsubstituierte Carbamoyloxygruppen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Alkylgruppe. Beispiele für die Carbamoyloxygruppen umfassen eine N-Methylcarbamoyloxygruppe.

[0093] Beispiele für die Silyloxygruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Silyloxygruppen und unsubstituierte Silyloxygruppen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Alkylgruppe. Beispiele für die Silyloxygruppen umfassen eine Trimethylsilyloxygruppe.

[0094] Beispiele für die Aryloxycarbonylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Aryloxycarbonylgruppen und unsubstituierte Aryloxycarbonylgruppen. Die Aryloxycarbonylgruppe ist bevorzugt eine Aryloxycarbonylgruppe mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 7 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Aryloxycarbonylgruppen umfassen eine Phenoxycarbonylgruppe.

[0095] Beispiele für die Aryloxycarbonylaminogruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Aryloxycarbonylaminogruppen und unsubstituierte Aryloxycarbonylaminogruppen. Die Aryloxycarbonylaminogruppe ist bevorzugt eine Aryloxycarbonylaminogruppe mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 7 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Aryloxycarbonylaminogruppen umfassen eine Phenoxycarbonylaminogruppe.

[0096] Beispiele für die Imidogruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Imidogruppen und unsubstituierte Imidogruppen. Beispiele für die Imidogruppen umfassen eine N-Phthalimidogruppe und eine N-Succinimidogruppe.

[0097] Beispiele für die heterocyclische Thiogruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte heterocyclische Thiogruppen und unsubstituierte heterocyclische Thiogruppen. Die heterocyclische Thiogruppe ist bevorzugt eine Gruppe mit einem 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die heterocyclischen Thiogruppen umfassen eine 2-Pyridylthiogruppe.

[0098] Beispiele für die Sulfinylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Sulfinylgruppen und unsubstituierte Sulfinylgruppen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine Alkylgruppe und eine Arylgruppe. Beispiele für die Sulfinylgruppen umfassen eine Phenylsulfinylgruppe.

[0099] Beispiele für die Phosphorylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$ und W_4 , umfassen substituierte Phosphorylgruppen und unsubstituierte Phosphorylgruppen. Beispiele für die Phosphorylgruppen umfassen eine Phenoxyphosphorylgruppe und eine Phenylphosphorylgruppe.

[0100] Beispiele für die Acylgruppe, dargestellt durch $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, W_1, W_2, W_3$, und W_4 , umfassen substituierte Acylgruppen und unsubstituierte Acylgruppen. Die Acylgruppe ist bevorzugt eine Acylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Acylgruppen umfassen eine Acetylgruppe und eine Benzoylgruppe.

[0101] Beispiele für die Sulfonylsulfamoylgruppe, dargestellt durch W_1, W_2, W_3 und W_4 , umfassen substituierte Sulfonylsulfamoylgruppen und unsubstituierte Sulfonylsulfamoylgruppen. Die Sulfonylsulfamoylgruppe ist bevorzugt eine Sulfonylsulfamoylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 1 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Sulfonylsulfamoylgruppen umfassen eine Methansulfonylsulfamoylgruppe und eine Benzolsulfonylsulfamoylgruppe.

[0102] Beispiele für die Acylsulfamoylgruppe, dargestellt durch W_1, W_2, W_3 und W_4 , umfassen substituierte

Acylsulfamoylgruppen und unsubstituierte Acylsulfamoylgruppen. Die Acylsulfamoylgruppe ist bevorzugt eine Acylsulfamoylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wobei die 1 bis 12 Kohlenstoffatome nicht die der Substituenten umfassen. Beispiele für die Substituenten umfassen eine ionische hydrophile Gruppe. Beispiele für die Acylsulfamoylgruppen umfassen eine Acetylsulfamoylgruppe und eine Benzoylsulfamoylgruppe.

[0103] In der Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (I) dargestellt wird, sind die folgenden Kombinationen besonders bevorzugt.

(i) $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ und R_8 bedeuten jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine Cyanogruppe, besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom, und ganz besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom.

(ii) W_1, W_2, W_3 und W_4 bedeuten jeweils eine Sulfamoylgruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Sulfinylgruppe, eine Sulfonylsulfamoylgruppe oder eine Acylsulfamoylgruppe mit einem Substituenten, und ganz besonders bevorzugt eine Sulfamoylgruppe oder eine Sulfonylgruppe. Es ist weiterhin bevorzugt, dass mindestens eine der Gruppen W_1, W_2, W_3 und W_4 mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert ist. Es ist ganz besonders bevorzugt, dass jede der Gruppen W_1, W_2, W_3 und W_4 , mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert ist. Beispiele für die ionischen hydrophilen Gruppen, die die Substituenten bilden, umfassen eine Sulfogruppe, eine Carboxygruppe, eine quaternäre Ammoniumgruppe, eine Sulfonylsulfamoylgruppe und eine Acylsulfamoylgruppe, besonders bevorzugte Gruppen sind eine Sulfogruppe, eine Sulfonylsulfamoylgruppe und eine Acylsulfamoylgruppe, und eine Sulfogruppe ist ganz besonders bevorzugt. Das Gegenkation der ionischen hydrophilen Gruppe ist ein Lithiumion.

(iii) l, m, n und p bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, und besonders bevorzugt 1.

(iv) M ist ein Wasserstoffatom, ein Metallelement, ein Metalloxid, ein Metallhydroxid oder ein Metallhalogenid, besonders bevorzugt, Cu, Ni, Zn oder Al , und ganz besonders bevorzugt Cu .

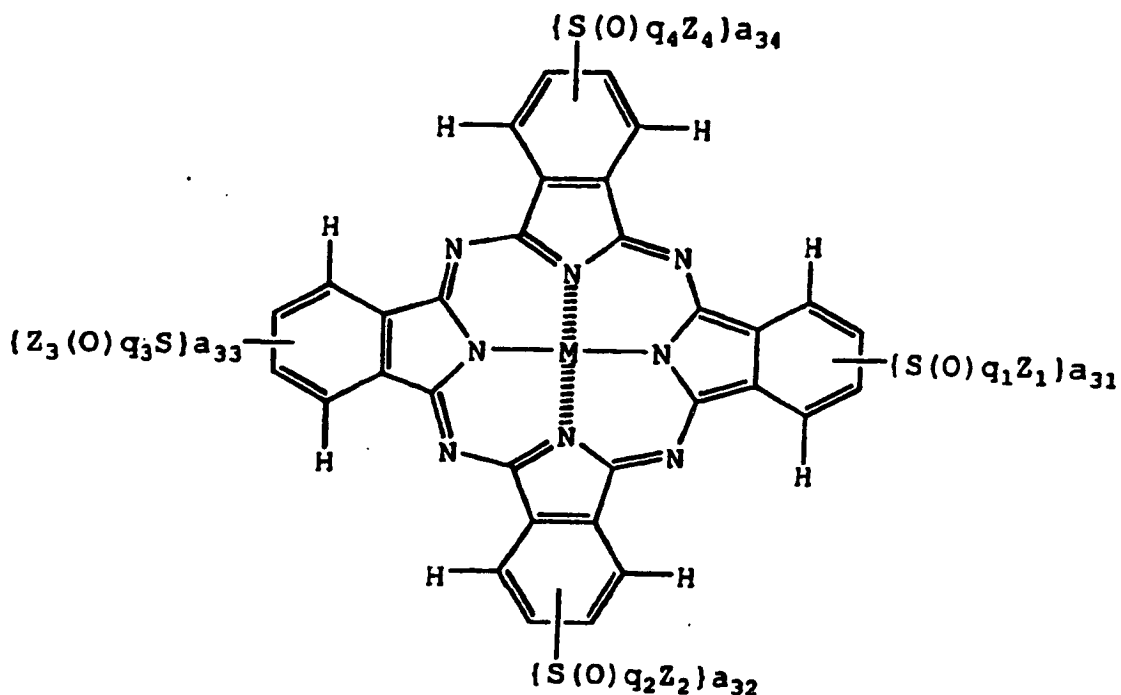
[0104] Die Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (I) dargestellt wird, enthält mindestens eine ionische hydrophile Gruppe pro Molekül und kann deshalb in einem wässrigen Medium gut gelöst oder dispergiert werden.

[0105] In dieser Hinsicht ist es bevorzugt, dass die Phthalocyaninverbindung der Formel (I) mindestens vier ionische hydrophile Gruppen pro Molekül enthält, und es ist besonders bevorzugt, dass mindestens eine der ionischen hydrophilen Gruppen eine Sulfogruppe ist. Eine Phthalocyaninverbindung mit mindestens vier Sulfogruppen pro Molekül ist ganz besonders bevorzugt.

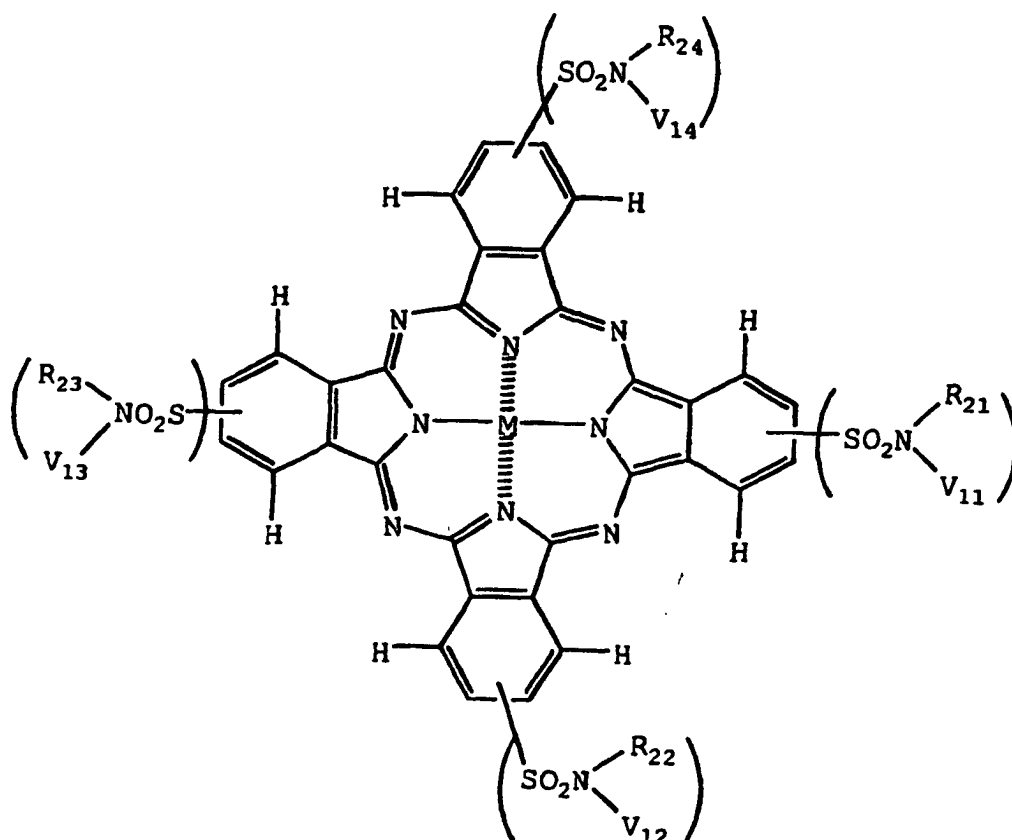
[0106] Es ist bevorzugt, dass mindestens einer der verschiedensten Substituenten in der Verbindung der Formel (I) ein bevorzugter Substituent ist, und es ist ganz besonders bevorzugt, dass alle Substituenten in der Verbindung der Formel (I) bevorzugte Substituenten sind.

[0107] Von den Phthalocyaninverbindungen, die durch die Formel (I) dargestellt werden, sind solche bevorzugt, die durch die folgende Formel (II) oder (III) dargestellt werden. Die Phthalocyaninverbindungen, die durch die Formel (II) oder (III) dargestellt werden, werden im Folgenden genau beschrieben.

Formel (II)



Formel (III)



[0108] Im Folgenden werden die Verbindungen der Formel (II) beschrieben. Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe, bevorzugt eine substituierte Alkylgruppe, eine substituierte Arylgruppe oder eine substituierte heterocyclische Gruppe, und besonders bevorzugt eine substituierte Alkylgruppe.

- [0109]** Die Alkylgruppe, dargestellt durch Z_1, Z_2, Z_3 und Z_4 , hat die gleiche Bedeutung wie die Alkylgruppe, die durch R_1 bis R_8 und W_1 bis W_4 in der Formel (I) dargestellt wird.
- [0110]** Die Cycloalkylgruppe, dargestellt durch Z_1, Z_2, Z_3 und Z_4 , hat die gleiche Bedeutung wie die Cycloalkylgruppe, die durch R_1 bis R_8 und W_1 bis W_4 in der Formel (I) dargestellt wird.
- [0111]** Die Alkenylgruppe, dargestellt durch Z_1, Z_2, Z_3 und Z_4 , hat die gleiche Bedeutung wie die Alkenylgruppe, die durch R_1 bis R_8 und W_1 bis W_4 in der Formel (I) dargestellt wird.
- [0112]** Die Aralkylgruppe, dargestellt durch Z_1, Z_2, Z_3 und Z_4 , hat die gleiche Bedeutung wie die Aralkylgruppe, die durch R_1 bis R_8 und W_1 bis W_4 in der Formel (I) dargestellt wird.
- [0113]** Die Arylgruppe, dargestellt durch Z_1, Z_2, Z_3 und Z_4 , hat die gleiche Bedeutung wie die Arylgruppe, die durch R_1 bis R_8 und W_1 bis W_4 in der Formel (I) dargestellt wird.
- [0114]** Die heterocyclische Gruppe, dargestellt durch Z_1, Z_2, Z_3 und Z_4 , hat die gleiche Bedeutung wie die heterocyclische Gruppe, die durch R_1 bis R_8 und W_1 bis W_4 in der Formel (I) dargestellt wird.
- [0115]** q_1, q_2, q_3 und q_4 bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, bevorzugt 2, und besonders bevorzugt gilt $q_1=q_2=q_3=q_4 = 2$.
- [0116]** a_{31}, a_{32}, a_{33} und a_{34} bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, bevorzugt 1, und besonders bevorzugt gilt $a_{31}=a_{32}=a_{33}=a_{34} = 1$.
- [0117]** M hat die gleiche Bedeutung wie M in der Formel (I).
- [0118]** Mindestens eine der Gruppen Z_1, Z_2, Z_3 und Z_4 , ist mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert.
- [0119]** Die Beispiele für die ionischen hydrophilen Gruppen entsprechen den Beispielen für die ionischen hydrophilen Gruppen in der Formel (I), und die bevorzugten Beispiele sind ebenfalls identisch.
- [0120]** Das Molekulargewicht der Phthalocyaninverbindung, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, liegt bevorzugt im Bereich von 750 bis 2500, besonders bevorzugt im Bereich von 995 bis 2500, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 995 bis 2000, und insbesondere bevorzugt im Bereich von 995 bis 1800.
- [0121]** Im Folgenden werden die Verbindungen der Formel (III) beschrieben. R_{21}, R_{22}, R_{23} und R_{24} bedeuten jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe, bevorzugt ein Wasserstoffatom, eine substituierte Alkylgruppe, eine substituierte Arylgruppe oder eine substituierte heterocyclische Gruppe, besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom oder eine substituierte Alkylgruppe, und ganz besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom.
- [0122]** V_{11}, V_{12}, V_{13} und V_{14} bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe, bevorzugt eine substituierte Alkylgruppe, eine substituierte Arylgruppe oder eine substituierte heterocyclische Gruppe, und ganz besonders bevorzugt eine substituierte Alkylgruppe.
- [0123]** Die Alkylgruppe, dargestellt durch $R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, V_{11}, V_{12}, V_{13}$ und V_{14} , hat die gleiche Bedeutung wie die Alkylgruppe, die durch R_1 bis R_8 und W_1 bis W_4 in der Formel (I) dargestellt wird.
- [0124]** Die Cycloalkylgruppe, dargestellt durch $R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, V_{11}, V_{12}, V_{13}$ und V_{14} , hat die gleiche Bedeutung wie die Cycloalkylgruppe, die durch R_1 bis R_8 und W_1 bis W_4 in der Formel (I) dargestellt wird.
- [0125]** Die Alkenylgruppe, dargestellt durch $R_{21}, R_{22}, R_{23}, R_{24}, V_{11}, V_{12}, V_{13}$ und V_{14} , hat die gleiche Bedeutung wie die Alkenylgruppe, die durch R_1 bis R_8 und W_1 bis W_4 in der Formel (I) dargestellt wird.

- [0126]** Die Aralkylgruppe, dargestellt durch R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} , hat die gleiche Bedeutung wie die Aralkylgruppe, die durch R_1 bis R_8 und W_1 bis W_4 in der Formel (I) dargestellt wird.
- [0127]** Die Arylgruppe, dargestellt durch R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} , hat die gleiche Bedeutung wie die Arylgruppe, die durch R_1 bis R_8 und W_1 bis W_4 in der Formel (I) dargestellt wird.
- [0128]** Die heterocyclische Gruppe, dargestellt durch R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} , hat die gleiche Bedeutung wie die heterocyclische Gruppe, die durch R_1 bis R_8 und W_1 bis W_4 in der Formel (I) dargestellt wird.
- [0129]** Die heterocyclische Gruppe oder ein kondensierter Ring davon, dargestellt durch R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} , ist bevorzugt ein 5- oder 6-gliedriger Stickstoff enthaltender heterocyclischer Ring (der mit einem anderen Ring einen kondensierten Ring bilden kann), mit der Maßgabe, dass, wenn R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} , jeweils unabhängig voneinander einen 6-gliedrigen Stickstoff enthaltenden Ring (der mit einem anderen Ring einen kondensierten Ring bilden kann) bilden, die Anzahl an Stickstoffatomen, die den 6-gliedrigen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ring bilden, 1 oder 2 ist (der Fall, dass die Anzahl an Stickstoffatomen, die den 6-gliedrigen Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Ring bilden, 3 ist, wie z. B. bei einem Triazinring, ist ausgeschlossen).
- [0130]** Die Beispiele für die heterocyclische Gruppe, dargestellt durch R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} , entsprechen den Beispielen für die heterocyclische Gruppe in der Formel (I), und die bevorzugten Beispiele sind ebenfalls identisch.
- [0131]** Wenn die heterocyclische Gruppe, dargestellt durch R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} , weiterhin substituiert ist, entsprechen die Beispiele für die weiteren Substituenten den Beispielen für die weiteren Substituenten in der Formel (I), und die bevorzugten Beispiele sind ebenfalls identisch.
- [0132]** M hat die gleiche Bedeutung wie M in der Formel (I), und die bevorzugten Beispiele sind ebenfalls identisch.
- [0133]** Mindestens eine der Gruppen R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} , ist mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert.
- [0134]** Die Beispiele für die ionischen hydrophilen Gruppen und das Molekulargewicht der Phthalocyaninverbindung entsprechen den Beispielen für die ionischen hydrophilen Gruppen und dem Molekulargewicht der Phthalocyaninverbindung, wie für die Formel (II) beschrieben.
- [0135]** Die Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (II) oder (III) dargestellt wird, enthält mindestens eine ionische hydrophile Gruppe pro Molekül oder ist mit mindestens einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert und kann deshalb in einem wässrigen Medium gut gelöst oder dispergiert werden. In dieser Hinsicht ist es bevorzugt, dass die Phthalocyaninverbindung der Formel (II) oder (III) mindestens zwei ionische hydrophile Gruppen pro Molekül enthält, und es ist besonders bevorzugt, dass mindestens eine der ionischen hydrophilen Gruppen eine Sulfogruppe ist. Eine Phthalocyaninverbindung mit mindestens zwei Sulfogruppen pro Molekül ist ganz besonders bevorzugt.
- [0136]** Die Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (II) dargestellt wird, ist bevorzugt eine Verbindung, die eine Kombination der folgenden Eigenschaften (i) bis (vi) erfüllt.
- (i) Z_1 bis Z_4 bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe, bevorzugt eine substituierte Alkylgruppe, eine substituierte Arylgruppe oder eine substituierte heterocyclische Gruppe, besonders bevorzugt eine substituierte Alkylgruppe, und ganz besonders bevorzugt eine Alkylgruppe, die mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert ist.
 - (ii) q_1 , q_2 , q_3 und q_4 bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, bevorzugt 2, und besonders bevorzugt gilt $q_1=q_2=q_3=q_4 = 2$.
 - (iii) a_{31} , a_{32} , a_{33} und a_{34} bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, bevorzugt 1, und besonders bevorzugt gilt $a_{31}=a_{32}=a_{33}=a_{34} = 1$.
 - (iv) M ist bevorzugt Cu, Ni, Zn oder Al, besonders bevorzugt Cu.
 - (v) Das Molekulargewicht der Phthalocyaninverbindung liegt bevorzugt im Bereich von 750 bis 2500, besonders bevorzugt im Bereich von 995 bis 2500, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 995 bis 2000,

und insbesondere bevorzugt im Bereich von 995 bis 1800.

(vi) Die Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (II) dargestellt wird, enthält mindestens eine ionische hydrophile Gruppe pro Molekül und kann deshalb in einem wässrigen Medium gut gelöst oder dispergiert werden. In dieser Hinsicht ist es bevorzugt, dass die Phthalocyaninverbindung der Formel (II) mindestens zwei ionische hydrophile Gruppen pro Molekül enthält, und es ist besonders bevorzugt, dass mindestens eine der ionischen hydrophilen Gruppen eine Sulfogruppe ist. Eine Phthalocyaninverbindung mit mindestens zwei Sulfogruppen pro Molekül ist ganz besonders bevorzugt.

[0137] Es ist bevorzugt, dass mindestens einer der verschiedensten Substituenten in der Verbindung der Formel (II) ein bevorzugter Substituent ist, es ist besonders bevorzugt, dass mehrere der verschiedensten Substituenten bevorzugte Substituenten sind, und es ist ganz besonders bevorzugt, dass alle Substituenten bevorzugte Substituenten sind.

[0138] Die Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (III) dargestellt wird, ist bevorzugt eine Verbindung, die eine Kombination der folgenden Eigenschaften (i) bis (v) erfüllt.

(i) R_{21} , R_{22} , R_{23} und R_{24} , bedeuten jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe, besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom, eine substituierte Alkylgruppe, eine substituierte Arylgruppe oder eine substituierte heterocyclische Gruppe, und ganz besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom.

(ii) V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} , bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe, besonders bevorzugt eine substituierte Alkylgruppe, eine substituierte Arylgruppe oder eine substituierte heterocyclische Gruppe, und ganz besonders bevorzugt eine Alkylgruppe, die mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert ist.

(iii) M ist bevorzugt, Cu, Ni, Zn oder Al, besonders bevorzugt Cu.

(iv) Das Molekulargewicht der Phthalocyaninverbindung liegt bevorzugt im Bereich von 750 bis 2500, besonders bevorzugt im Bereich von 995 bis 2500, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 995 bis 2000, und insbesondere bevorzugt im Bereich von 995 bis 1800.

(v) Die Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (III) dargestellt wird, enthält mindestens eine ionische hydrophile Gruppe pro Molekül und kann deshalb in einem wässrigen Medium gut gelöst oder dispergiert werden. In dieser Hinsicht ist es bevorzugt, dass die Phthalocyaninverbindung der Formel (III) mindestens zwei ionische hydrophile Gruppen pro Molekül enthält, und es ist besonders bevorzugt, dass mindestens eine der ionischen hydrophilen Gruppen eine Sulfogruppe ist. Eine Phthalocyaninverbindung mit mindestens zwei Sulfogruppen pro Molekül ist ganz besonders bevorzugt.

[0139] Es ist bevorzugt, dass mindestens einer der verschiedensten Substituenten in der Verbindung der Formel (III) ein bevorzugter Substituent ist, es ist besonders bevorzugt, dass mehrere der verschiedensten Substituenten bevorzugte Substituenten sind, und es ist ganz besonders bevorzugt, dass alle Substituenten bevorzugte Substituenten sind.

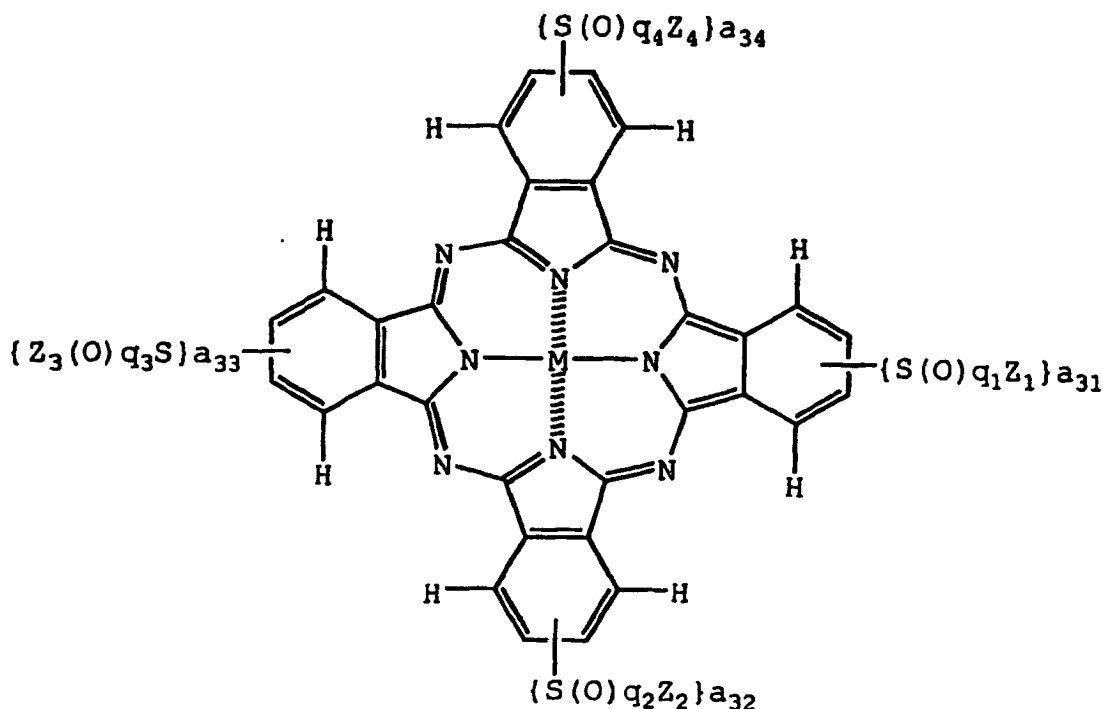
[0140] Die Phthalocyaninverbindung, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist besonders bevorzugt eine Verbindung der Formel (II), in der $q_1=q_2=q_3=q_4 = 2$ ist, d. h., der Substituent ist eine Sulfonylgruppe.

[0141] Die erfindungsgemäße Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (IV) dargestellt wird, wird im Folgenden genau beschrieben.

[0142] Die Phthalocyaninderivate, die gewöhnlich verwendet werden, sind Gemische aus Isomeren, die sich hinsichtlich der Bindungspositionen der Substituenten (und gegebenenfalls auch hinsichtlich der Anzahl der Substituenten) unterscheiden. Die erfindungsgemäße Verbindung (die Verbindung der Formel (IV); ein Phthalocyaninderivat mit einer spezifischen Struktur, die spezifische Substituenten in spezifischen Bindungspositionen umfasst) ist eine neue Verbindung mit einer spezifischen Struktur, die bisher nicht isoliert und untersucht wurde. Aufgrund der spezifischen Struktur ist diese Verbindung insbesondere als wasserlöslicher Farbstoff für die Tintenstrahlaufzeichnung, der sich durch hervorragende Eigenschaften auszeichnet, oder als Zwischenprodukt für die Synthese des wasserlöslichen Farbstoffes verwendbar (ein System mit einem Gemisch von Isomeren mit jeweils spezifischen Substituenten in spezifischen Bindungspositionen, d. h., herkömmliche Phthalocyaninderivate, zeichnen sich nicht durch solche hervorragenden Eigenschaften aus), und die erfindungsge-

mäße Verbindung kann als Zwischenprodukt bei der Synthese von organischen chemischen Stoffen, Arzneimitteln oder Agrochemikalien verwendet werden.

Formel (IV):



[0143] Die Verbindung der Formel (IV) wird im Folgenden beschrieben.

Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 haben die gleiche Bedeutung wie Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 in der Formel (II), und die bevorzugten Beispiele sind ebenfalls identisch.

q_1 , q_2 , q_3 und q_4 bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, bevorzugt 2, und besonders bevorzugt gilt $q_1=q_2=q_3=q_4 = 2$.

a_{31} , a_{32} , a_{33} und a_{34} bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, bevorzugt 2, und besonders bevorzugt gilt $a_{31}=a_{32}=a_{33}=a_{34} = 1$.

M hat die gleiche Bedeutung wie M in der Formel (II), und die bevorzugten Beispiele sind ebenfalls identisch.

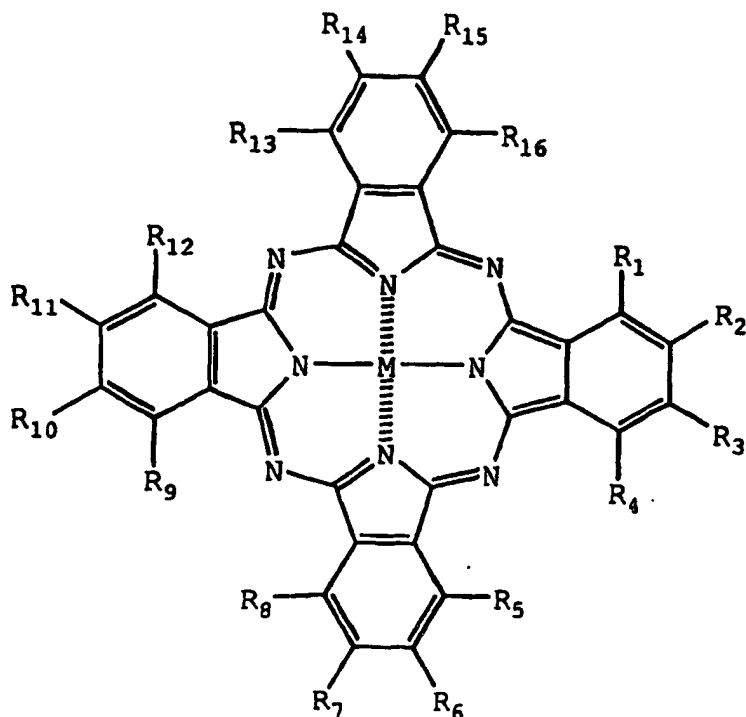
[0144] Mindestens eine der Gruppen Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 ist mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert.

[0145] Die Beispiele für die ionischen hydrophilen Gruppen entsprechen den Beispielen für die ionischen hydrophilen Gruppen, die für die Verbindung der Formel (II) beschrieben wurden, und die bevorzugten Beispiele sind ebenfalls identisch.

[0146] Das Molekulargewicht der Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (IV) dargestellt wird, liegt bevorzugt im Bereich von 750 bis 2500, besonders bevorzugt im Bereich von 995 bis 2500, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 995 bis 2000, und insbesondere bevorzugt im Bereich von 995 bis 1800.

[0147] Es ist bekannt, dass verschiedenste Phthalocyaninderivate in Tintenzusammensetzungen für die Tintenstrahlauzeichnung verwendet werden können. Die Phthalocyaninderivate, die durch die Formel (IV) dargestellt werden, enthalten manchmal Isomere, die sich hinsichtlich der Bindungspositionen der Substituenten R_n ($n = 1$ bis 16 ; R ist ein Substituent, und die verschiedenen Substituenten R können verschieden sein) (die Substituenten R_1 bis R_{16} sind die Substituenten, die jeweils in den Positionen 1 bis 16 gebunden sind) unterscheiden, und diese Isomere werden zwangsläufig bei der Synthese erhalten, aber in vielen Fällen werden diese Isomere nicht voneinander unterschieden und es wird davon ausgegangen, dass nur ein spezifisches Derivat vorliegt. Auch wenn die Substituenten R Isomere enthalten, werden diese Isomere in vielen Fällen nicht voneinander unterschieden und es wird davon ausgegangen, dass nur ein spezifisches Phthalocyaninderivat vorliegt.

Formel (V):



[0148] Die Unterschiede zwischen den erfindungsgemäßen Phthalocyaninverbindungen und den bekannten Phthalocyaninverbindungen werden mit Bezug auf die Formel (V) erläutert. Die Substituenten R_n ($n = 1$ bis 16) können verschieden sein oder die Bindungspositionen der Substituenten können verschieden sein.

[0149] Bezüglich der Struktur der Phthalocyaninverbindungen entsprechend der Formel (I) (insbesondere bezüglich der Bindungspositionen der Substituenten) können die folgenden drei Typen voneinander unterschieden werden.

(1) β -substituierte Derivate:

(eine Phthalocyaninverbindung, in der spezifische Substituenten in der 2- und/oder 3-Position, in der 6- und/oder 7-Position, in der 10- und/oder 11-Position und in der 14- und/oder 15-Position gebunden sind)

(2) α -substituierte Derivate:

(eine Phthalocyaninverbindung, in der spezifische Substituenten in der 1- und/oder 4-Position, in der 5- und/oder 8-Position, in der 9- und/oder 12-Position und in der 13- und/oder 16-Position gebunden sind)

(3) α,β -substituierte Derivate:

(eine Phthalocyaninverbindung, in der spezifische Substituenten in den Positionen 1 bis 16 ohne jede Regelmäßigkeit gebunden sind)

[0150] Entsprechend der vorliegenden Erfindung werden Phthalocyaninderivate mit unterschiedlicher Struktur (insbesondere mit unterschiedlichen Bindungspositionen der Substituenten) anhand der α -substituierten Derivate, der β -substituierten Derivate und der α,β -substituierten Derivate beschrieben.

[0151] Die Phthalocyaninderivate, die erfindungsgemäß verwendet werden, können durch Kombination der Verfahren hergestellt werden, die z. B. in Shirai and Kobayashi, Phthalocyanine - Kagaku to Kino - (Phthalocyanine - Chemistry and Function-), Seiten 1 bis 62, und in C.C. Leznoff and A.B.P. Lever, Phthalocyanines - Properties and Applications, Seiten 1 bis 54, VCH, beschrieben oder zitiert werden, oder unter Einwendung analoger Verfahren.

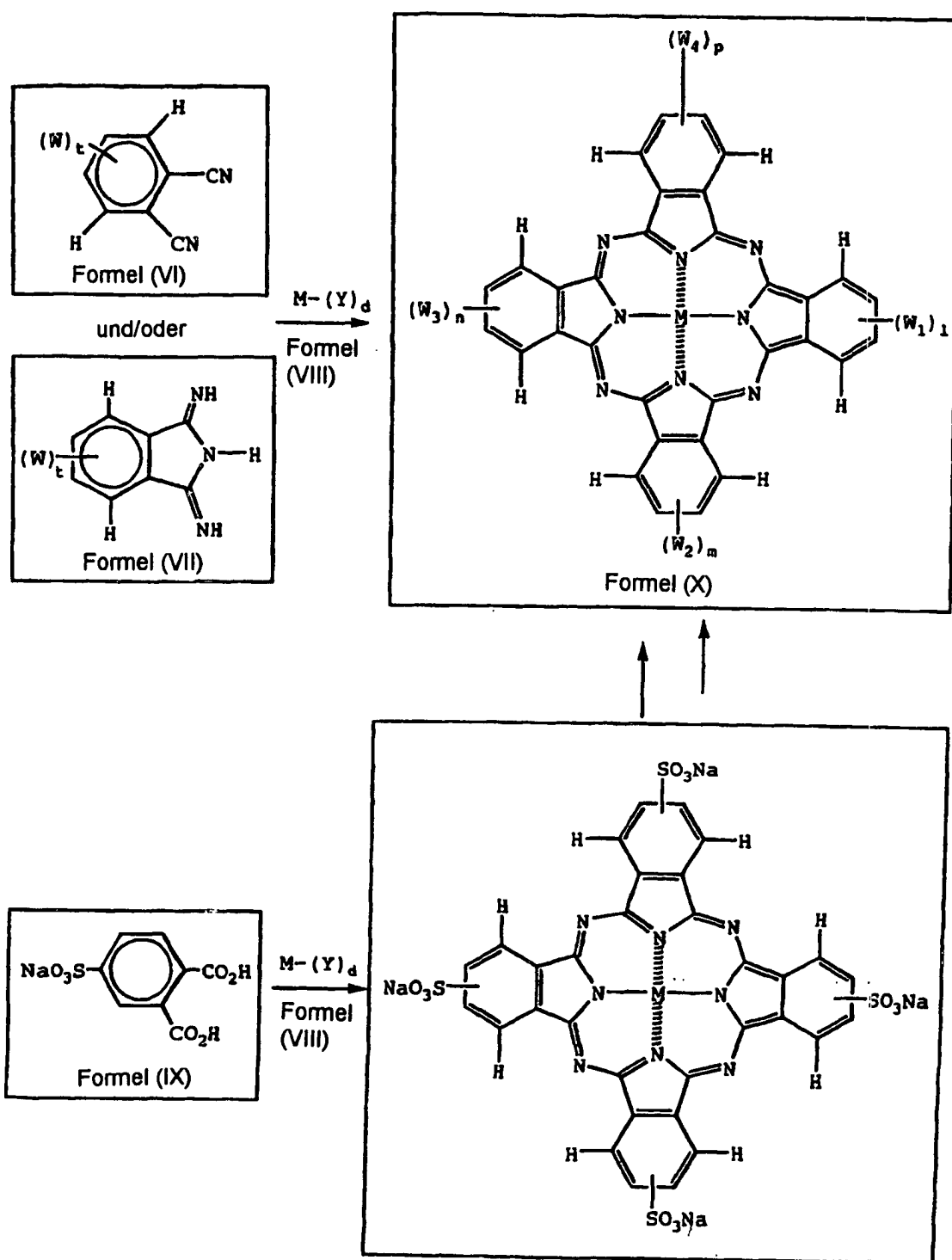
[0152] Die Phthalocyaninverbindungen, die bisher beschrieben wurden, können z. B. durch Sulfonierung, Sulfonylchlorierung oder Amidierung einer unsubstituierten Phthalocyaninverbindung hergestellt werden, wie in den Veröffentlichungen der internationalen Patente 00/17275, 00/08103, 00/08101 und 98/41853 sowie in der JP-A-10-36471 beschrieben.

[0153] In diesem Fall findet (1) die Sulfonierung in jeder Position des Phthalocyaninkerns statt und (2) ist die Anzahl der Bindungspositionen schwer zu steuern.

[0154] Folglich können, wenn eine Sulfogruppe unter solchen Bedingungen eingeführt wird, die Bindungspositionen und die Anzahl der in das Produkt eingeführten Sulfogruppen nicht gesteuert werden, so dass zwangsläufig ein Gemisch von verschiedenen Verbindungen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Substituenten oder unterschiedlichen Bindungspositionen erhalten wird.

[0155] Wenn eine Phthalocyaninverbindung unter Verwendung solch eines Produktes als Ausgangsmaterial hergestellt wird, wird die Verbindung in Form eines Gemisches aus verschiedenen Verbindungen mit einer unterschiedlichen Anzahl an Substituenten oder unterschiedlichen Bindungspositionen erhalten, da die Anzahl an Sulfamoylgruppen und die Bindungspositionen der Gruppen nicht gesteuert werden können.

[0156] Von den Phthalocyaninverbindungen, die durch die Formeln (I) bis (IV) dargestellt werden, kann z. B. die Phthalocyaninverbindung der Formel (X) hergestellt werden, indem ein Phthalonitrilderivat der folgenden Formel (VI) und/oder ein Diiminoisindolinderivat der folgenden Formel (VII) mit einem Metallderivat der folgenden Formel (VIII) umgesetzt wird.



[0157] Die Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (III) dargestellt wird, kann z. B. hergestellt werden, indem Natrium-4-sulphthalat, dargestellt durch die Formel (IX), mit einem Metallderivat der Formel (VIII) umgesetzt wird, wobei Phthalocyaninkupfer(II)tetranatriumtetrasulfonat erhalten wird, das entsprechende Sulfonylchloridderivat der Verbindung hergestellt wird, und das Derivat mit einem Amin oder einem Anilinderivat umgesetzt wird (in diesem Fall bedeuten W_1 , W_2 , W_3 und W_4 z. B.: W_1 : $\{-SO_2N(R_{21})(V_{11})\}$, W_2 : $\{-SO_2N(R_{22})(V_{12})\}$, W_3 : $\{-SO_2N(R_{23})(V_{13})\}$ und W_4 : $\{-SO_2N(R_{24})(V_{14})\}$).

[0158] In der Formel (VI) und/oder der Formel (VII) hat t die gleiche Bedeutung wie l , m und p in der Formel (I). In der Formel (X) bedeuten W_1 , W_2 , W_3 und W_4 jeweils unabhängig voneinander W_1 : $\{-S(O)q_1-Z_1\}$, W_2 : $\{-S(O)q_2-Z_2\}$, W_3 : $\{-S(O)q_3-Z_3\}$ und W_4 : $\{-S(O)q_4-Z_4\}$ in der Formel (II), und/oder W_1 : $\{-SO_2N(R_{21})(V_{11})\}$, W_2 : $\{-SO_2N(R_{22})(V_{12})\}$, W_3 : $\{-SO_2N(R_{23})(V_{13})\}$ und W_4 : $\{-SO_2N(R_{24})(V_{14})\}$ in der Formel (III).

[0159] Formel (VIII):

M-(Y)_d

worin M die gleiche Bedeutung wie M in den Formeln (I) bis (IV) hat, Y ist ein einwertiger oder zweiwertiger Ligand, wie z. B. ein Halogenatom, ein Acetatanion, Acetylacetonat oder Sauerstoff, und d ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 4.

[0160] Beispiele für die Metallderivate, die durch die Formel (VIII) dargestellt werden, umfassen ein Halogenid, ein Carbonsäurederivat, ein Sulfat, ein Nitrat, eine Carbonylverbindung, ein Oxid oder einen Komplex von Al, Si, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Pt oder Pb. Spezifische Beispiele für die Metallderivate umfassen Kupferchlorid, Kupferbromid, Kupferiodid, Nickelchlorid, Nickelbromid, Nickelacetat, Cobaltchlorid, Cobaltbromid, Cobaltacetat, Eisenchlorid, Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkiodid, Zinkacetat, Vanadiumchlorid, Vanadiumoxytrichlorid, Palladiumchlorid, Palladiumacetat, Aluminiumchlorid, Manganchlorid, Manganaacetat, Acetylacetonmangan, Bleichlorid, Bleiacetat, Indiumchlorid, Titanchlorid und Zinnchlorid.

[0161] Das Verhältnis von Metallderivat zu Phthalonitrilverbindung, dargestellt durch die Formel (VI), liegt bevorzugt im Bereich von 1:3 bis 1:6, bezogen auf das molare Verhältnis.

[0162] Das Verhältnis von Metallderivat zu Diiminoisoindolinderivat, dargestellt durch die Formel (VII), liegt bevorzugt im Bereich von 1:3 bis 1:6, bezogen auf das molare Verhältnis.

[0163] Die Umsetzung wird bevorzugt in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt. Das Lösungsmittel, das verwendet wird, ist ein organisches Lösungsmittel mit: einem Siedepunkt von 80°C oder darüber, bevorzugt 130°C oder darüber. Beispiele für die Lösungsmittel umfassen n-Amylalkohol, n-Hexanol, Cyclohexanol, 2-Methyl-1-pentanol, 1-Heptanol, 2-Heptanol, 1-Octanol, 2-Ethylhexanol, Benzylalkohol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Ethoxyethanol, Propoxyethanol, Butoxyethanol, Dimethylaminoethanol, Diethylaminoethanol, Trichlorbenzol, Chlornaphthalin, Sulfolan, Nitrobenzol, Chinolin und Harnstoff. Die verwendete Menge an Lösungsmittel entspricht der 1- bis 100-fachen Menge (bezogen auf das Gewicht) und bevorzugt der 5- bis 20-fachen Menge der Phthalocyaninverbindung.

[0164] Zu dem Reaktionsgemisch kann 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecen (DBU) oder Ammoniummolybdat als Katalysator gegeben werden. Die Menge an Katalysator entspricht der 0,1- bis 10-fachen molaren Menge und bevorzugt der 0,5- bis 2-fachen molaren Menge, bezogen auf 1 Mol Phthalonitrilverbindung und/oder Diiminoisoindolinderivat.

[0165] Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 80 bis 300°C, bevorzugt im Bereich von 100 bis 250°C und besonders bevorzugt im Bereich von 130 bis 230°C. Wenn die Reaktionstemperatur unterhalb von 80°C liegt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering, und wenn sie oberhalb von 300°C liegt, kann es vorkommen, dass die Phthalocyaninverbindung zersetzt wird.

[0166] Die Reaktionszeit liegt im Bereich von 2 bis 20 Stunden, bevorzugt im Bereich von 5 bis 15 Stunden und besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 10 Stunden. Wenn die Reaktionszeit weniger als 2 Stunden beträgt, verbleiben große Mengen nicht umgesetzter Ausgangsmaterialien, und wenn sie mehr als 20 Stunden beträgt, kann es vorkommen, dass die Phthalocyaninverbindung zersetzt wird.

[0167] Das Produkt, das bei der Umsetzung erhalten wurde, wird unter Anwendung herkömmlicher Verfahren, die aus der organischen Synthese bekannt sind, nachbehandelt und dann gegebenenfalls gereinigt.

[0168] Die Nachbehandlung muss eine Behandlung sein, bei der die ionische hydrophile Gruppe ein Lithiumion als Gegenion erhält.

[0169] Genauer gesagt, das Produkt, das aus dem Reaktionssystem isoliert wurde, kann z. B. ungereinigt oder gereinigt verwendet werden, wobei Beispiele für die Reinigungsverfahren das Umkristallisieren und das chromatographische Reinigen, wie z. B. das Reinigen mittels Säulenchromatographie (z. B. das Reinigen mittels Gelpermeationschromatographie (SEPHADEX™ LH-20, hergestellt von Pharmacia)), sowie Kombinationen davon umfassen.

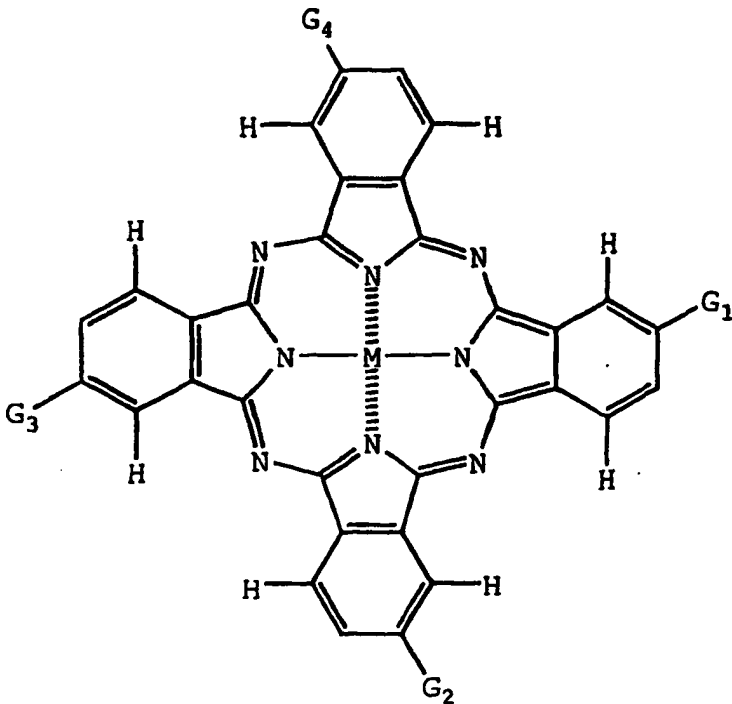
[0170] Es ist ebenfalls möglich, dass das Lösungsmittel, das für die Umsetzung verwendet wurde, nach Beendigung der Umsetzung mittels Destillation entfernt wird, das erhaltene Produkt in Wasser oder Eis gegeben und dann gegebenenfalls neutralisiert wird, und das isolierte Produkt dann ungereinigt oder gereinigt verwendet wird, wobei Beispiele für die Reinigungsverfahren das Umkristallisieren und das chromatographische Rei-

nigen sowie Kombinationen davon umfassen.

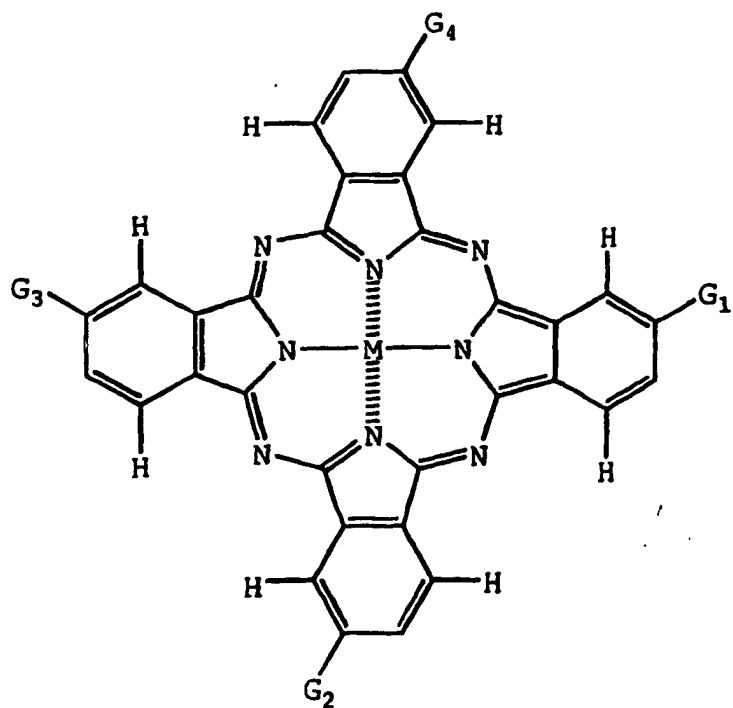
[0171] Es ist weiterhin möglich, dass das Lösungsmittel, das für die Umsetzung verwendet wurde, nach Beendigung der Umsetzung mittels Destillation entfernt wird, das erhaltene Produkt in Wasser oder Eis gegeben und dann gegebenenfalls neutralisiert wird, dann mit einem System aus einem organischen Lösungsmittel und einer wässrigen Lösung extrahiert wird, und das extrahierte Produkt dann ungereinigt oder gereinigt verwendet wird, wobei Beispiele für die Reinigungsverfahren das Umkristallisieren und das chromatographische Reinigen sowie Kombinationen davon umfassen.

[0172] Die auf diese Weise erhaltene Phthalocyaninverbindung, die durch die Formel (I), (II), (III) oder (IV) dargestellt wird, umfasst gewöhnlich die Verbindungen, die durch die folgenden Formeln (a)-1 bis (a)-4 dargestellt werden. Diese vier Verbindungen sind Isomere, die sich hinsichtlich der Bindungspositionen der Gruppen G_1 bis G_4 voneinander unterscheiden.

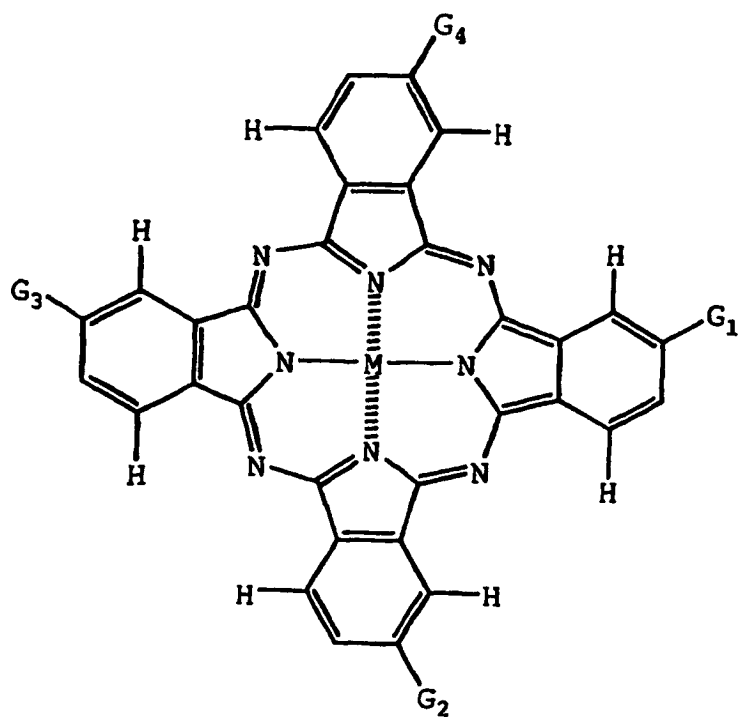
Formel (a)-1:



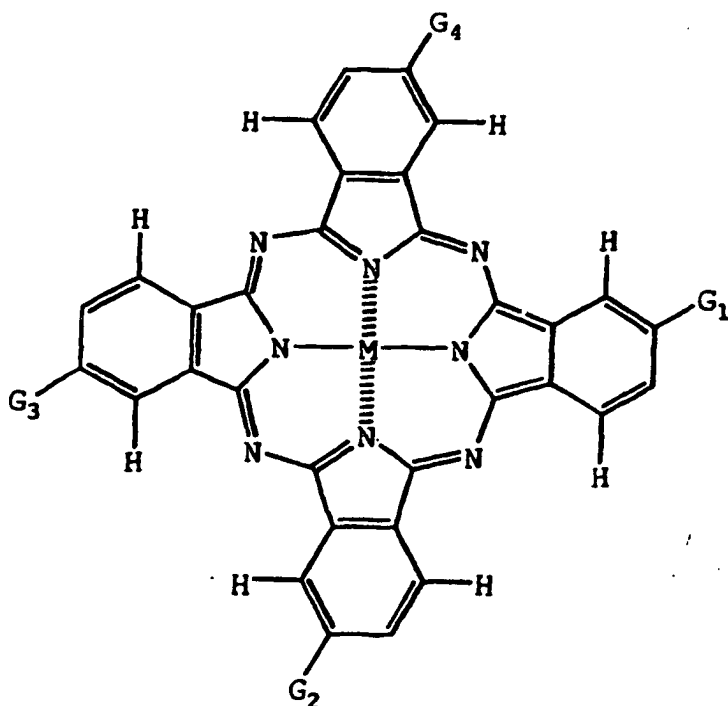
Formel (a)-2:



Formel (a)-3:



Formel (a)-4:



[0173] Die Verbindungen der Formeln (a)-1 bis (a)-4 sind β -substituierte Verbindungen (Phthalocyaninverbindungen, in denen spezifische Substituenten in der 2- und/oder 3-Position, in der 6- und/oder 7-Position, in der 10- und/oder 11-Position und in der 14- und/oder 15-Position gebunden sind), die sich hinsichtlich der Struktur (d. h. hinsichtlich der Bindungspositionen) deutlich von den α -substituierten Verbindungen und den α,β -substituierten Verbindungen unterscheiden. Dieses strukturelle Merkmal ist sehr bedeutend für die Verbesserung der Beständigkeit der Verbindungen.

[0174] Bei jedem Substitutionstyp haben die spezifischen Substituenten, dargestellt durch z. B. W_1 , W_2 , W_3 und W_4 in der Formel (I), einen deutlichen Einfluss auf die Verbesserung der Beständigkeit der Verbindungen.

[0175] Wenn spezifische Substituenten (W_1 , W_2 , W_3 , W_4) in einer spezifischen Anzahl in spezifische Positionen (β -Positionen) eines Phthalocyaninkerns eingebracht werden {d. h. wenn z. B. mindestens ein Substituent oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus den spezifischen Substituenten, in jedem Paar der (2- und/oder 3-Position), (6- und/oder 7-Position), (10- und/oder 11-Position) und (14- und/oder 15-Position) eines Phthalocyaninkerns enthalten sind}, wirkt sich dies besonders auf die Verbesserung der Beständigkeit der Verbindungen aus.

[0176] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung fanden heraus, dass, wenn spezifische Substituenten (W_1 , W_2 , W_3 und W_4 ; diese Gruppen sind bevorzugt Elektronen anziehende Gruppen und besonders bevorzugt Gruppen, ausgewählt aus einer Sulfamoylgruppe und einer Sulfonylgruppe) in einer spezifischen Anzahl an spezifischen Positionen (β -Positionen) eines Phthalocyaninkerns gebunden werden, eine wasserlösliche Phthalocyaninverbindung erhalten wird, die sich durch spezifische spektrale Absorptionseigenschaften (Absorptionsverhältnis $b/a < 0,8$; Bildung von Aggregaten) auszeichnet und die, da die Verbindung Aggregate bildet, zur Erzeugung eines Bildes mit einer verbesserten Beständigkeit und einem verbesserten (Farb-)ton verwendet werden kann.

[0177] Die Erfinder der vorliegenden Erfindung fanden ebenfalls heraus, dass, wenn das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe ein Lithiumion ist, die Löslichkeit der Verbindung in Wasser oder in einem mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel deutlich verbessert ist, verglichen mit der Löslichkeit einer Verbindung, die ein anderes Kation als Gegenion enthält. Wenn eine Phthalocyaninverbindung verwendet wird, die die erfindungsgemäßen spektralen Absorptionseigenschaften aufweist, die Aggregate bildet und die ein Lithiumion als Gegenion enthält, kann ein Auftreten des Bronze-Phänomens an der Oberfläche eines Aufzeichnungsmediums verhindert werden, ohne dass die spektralen Absorptionseigenschaften verändert werden und ohne


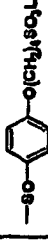
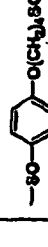


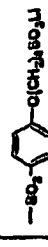
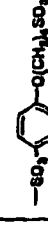

dass die Beständigkeit und der (Farb-)ton des Bildes nachteilig beeinflusst werden.

[0178] Die Beständigkeit gegenüber Ozongas, auf die hier hingewiesen wird, umfasst nicht nur die Beständigkeit gegenüber Ozongas, sondern auch die Beständigkeit gegenüber anderen oxidierenden Gasen, die nicht Ozongas sind. Genauer gesagt, die Phthalocyaninverbindung der Formel (I) zeichnet sich durch eine hervorragende Beständigkeit gegenüber oxidierenden Gasen aus, die in der Umgebung vorkommen, wie z. B. gegenüber Stickstoffoxiden, die in Abgasen von Kraftfahrzeugen vorkommen, gegenüber Schwefeloxiden, die in Abgasen von Kraftwerken oder Fabriken vorkommen, gegenüber Ozongas, das bei der durch Sonnenlicht induzierten radikalischen photochemischen Reaktion dieser Gase gebildet wird, gegenüber photochemisch über Sauerstoff-Stickstoff-Radikale oder Sauerstoff-Wasserstoff-Radikale gebildetem Smog, und gegenüber Wasserstoffperoxid-Radikalen, die bei der Verwendung spezieller Chemikalien gebildet werden, wie z. B. bei der Verwendung von Chemikalien in einem Haarpflegesalon. Wenn die erfindungsgemäß verwendete Phthalocyaninverbindung bei der Herstellung eines Bildes verwendet wird, ist die Beständigkeit des Bildes gegenüber Ozongas verbessert, so dass die Lebensdauer des Bildes verlängert werden kann, wenn das Bild unter dem Einfluss von Ozongas im Freien als Reklamebild oder als Hinweisschild für den Eisenbahnverkehr verwendet wird.

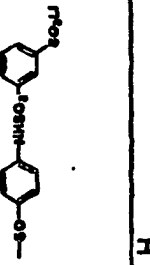
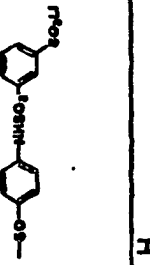
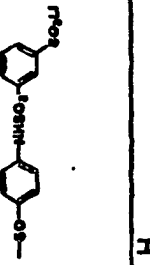
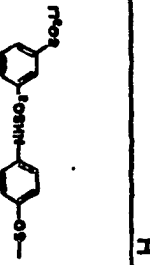
[0179] Spezifische Beispiele für die Phthalocyaninverbindungen der Formel (I) sind in den folgenden Tabellen angegeben (Verbindungen 101 bis 215).

[0180] In den Tabellen sind die spezifischen Beispiele für die jeweiligen Paare (R_1R_4) , (R_2R_3) , (R_5R_8) , (R_6R_7) , (R_9R_{12}) , $(R_{10}R_{11})$, $(R_{13}R_{16})$ und $(R_{14}R_{15})$ in dieser Reihenfolge angegeben.

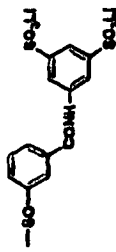
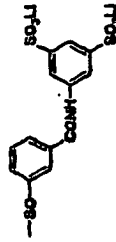
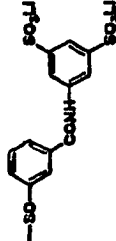
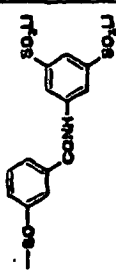
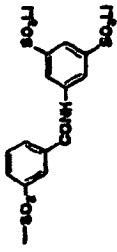
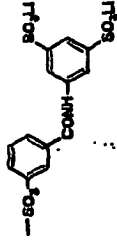
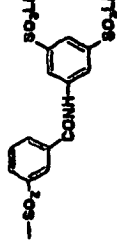
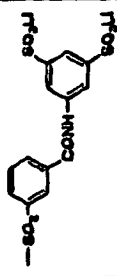
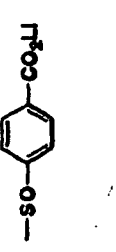
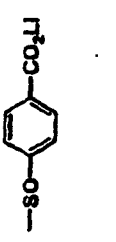
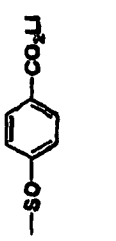
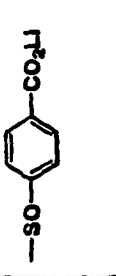
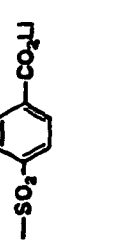
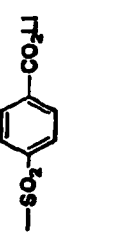
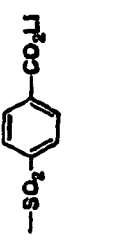
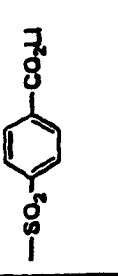
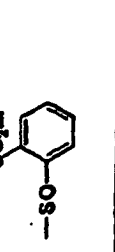
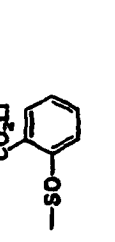
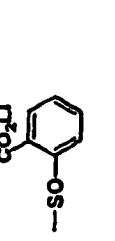
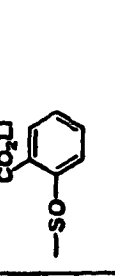
[Tabelle 1]

Verbindung	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
101	Cu	H, H , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li
102	Cu	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	H, —SO ₂ —(CH ₂) ₃ SO ₃ Li
103	Cu	H , H	H, —SO— 	H , H	H, —SO— 	H , H	H, —SO— 	H , H	H, —SO— 
104	Cu	H , H	H, —SO ₂ — 	H , H	H, —SO ₂ — 	H , H	H, —SO ₂ — 	H , H	H, —SO ₂ — 
105	Cu	H , H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H	—SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li —SO—(CH ₂) ₃ SO ₃ Li

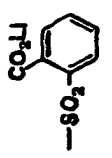
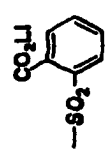
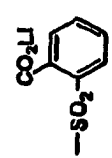
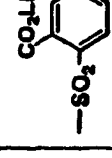


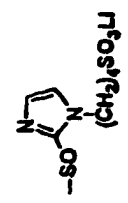
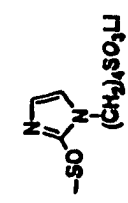
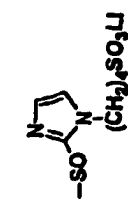
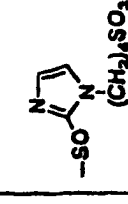


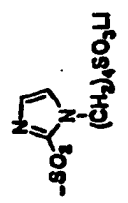
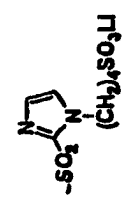
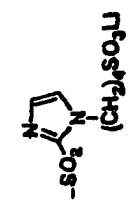
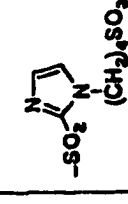
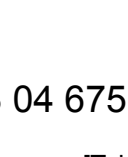
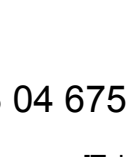
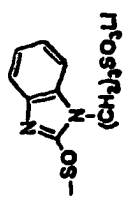
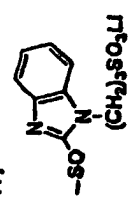
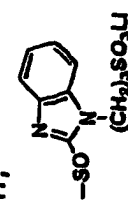
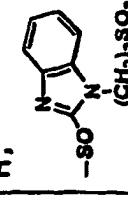
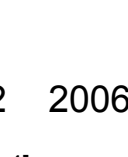
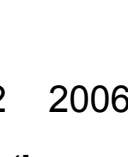
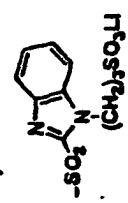
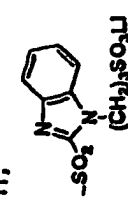
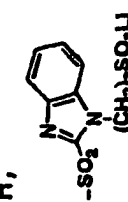
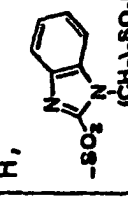
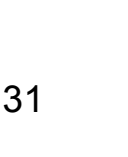
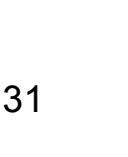
[Tabelle 2]

Verbindung	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₁ R ₆	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
106	Cu	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li
107	Cu	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , 
108	Cu	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , 
109	Cu	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , 
110	Cu	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , 

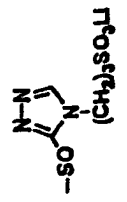
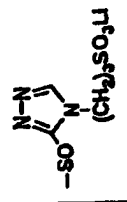
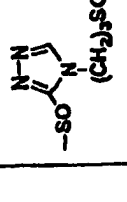
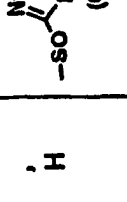
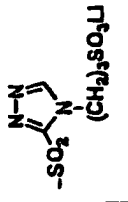
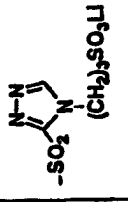
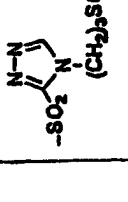
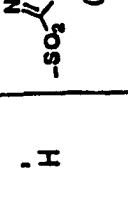
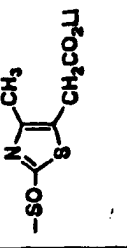
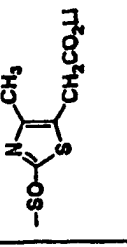
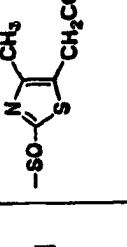
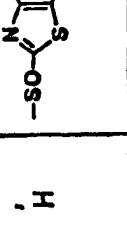
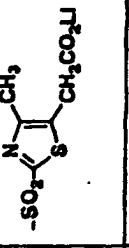
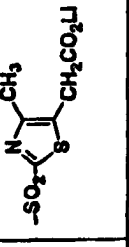
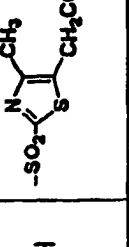
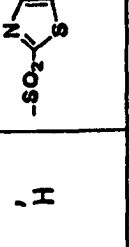
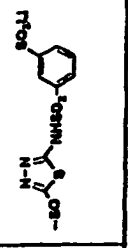
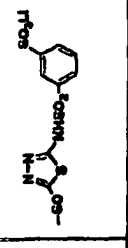
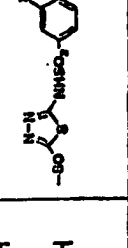
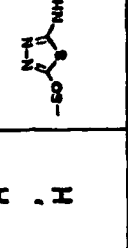
[Tabelle 3]

Verbindung	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₈	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
111	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
112	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
113	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
114	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
115	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	

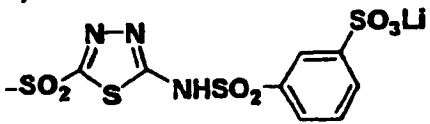
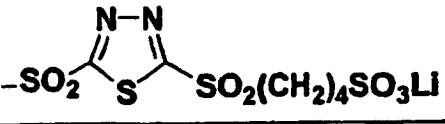
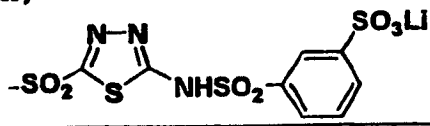
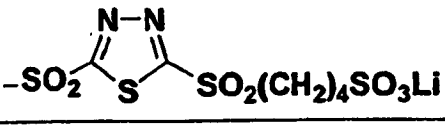
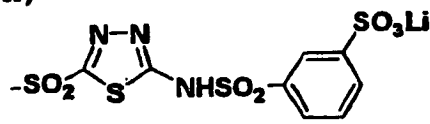
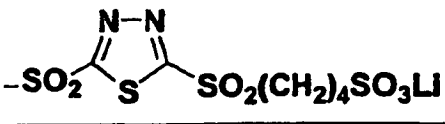
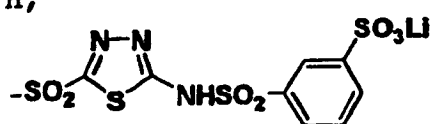
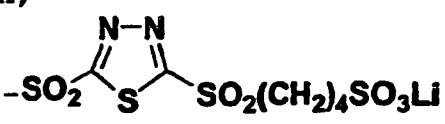
[Tabelle 4]

Verbindung	M	R ₁ R ₄	R ₃ R ₃	R ₁ R ₁	R ₆ R ₇	R ₈ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
116	Cu	H, H 	H, 	H, H 	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
117	Cu	H, H 	H, 	H, H 	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
118	Cu	H, H 	H, 	H, H 	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
119	Cu	H, H 	H, 	H, H 	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 
120	Cu	H, H 	H, 	H, H 	H, 	H, H	H, 	H, H	H, 

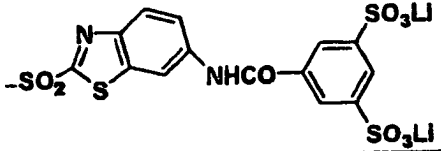
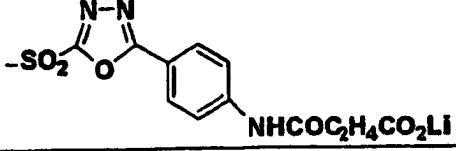
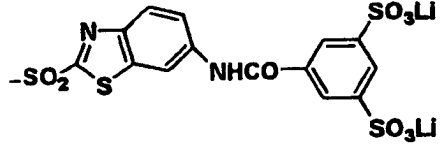
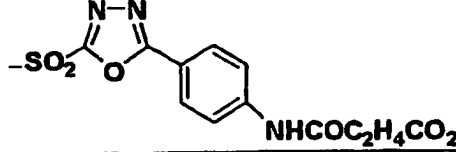
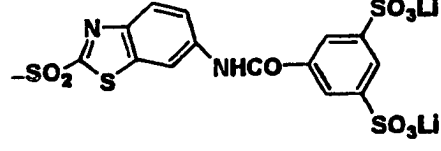
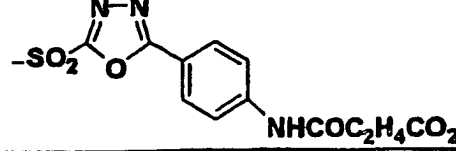
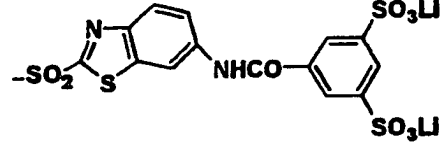
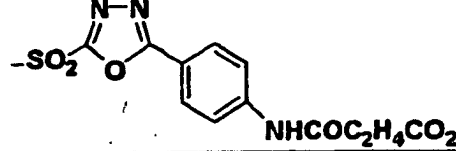
[Tabelle 5]

Verbindung	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₆	R ₆ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
121	Cu	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 
122	Cu	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 
123	Cu	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 
124	Cu	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 
125	Cu	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 	H, H H, H	H, 

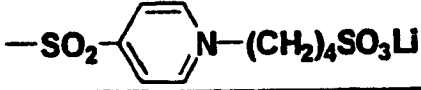
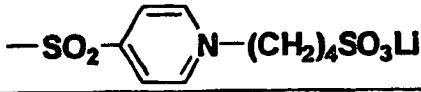
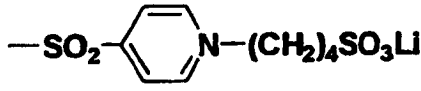
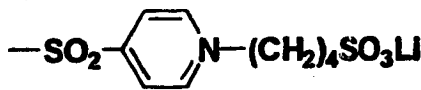
[Tabelle 6]

Verbindung	126	127
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

[Tabelle 6] Fortsetzung 1

Verbindung	128	129
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

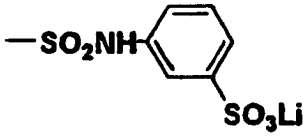

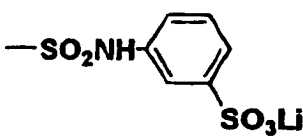
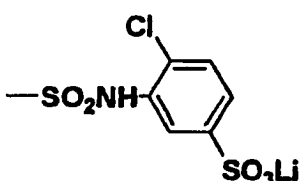
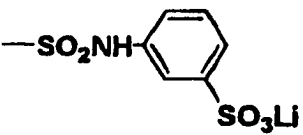
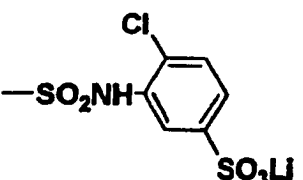
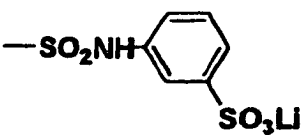
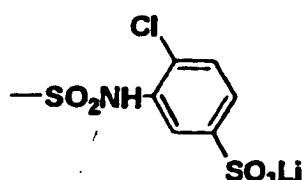
[Tabelle 6] Fortsetzung 2

Verbindung:	130
M	Cu
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, 
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 

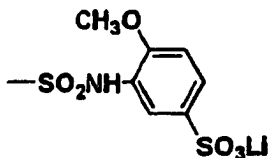
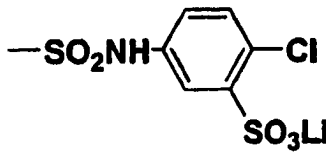
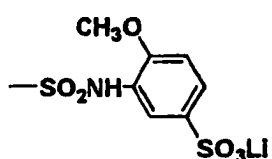
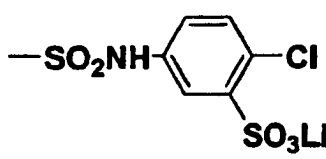
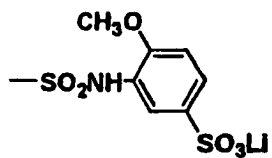
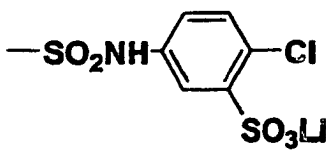
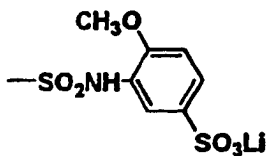
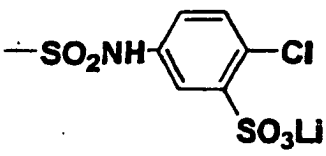
[Tabelle 7]

Verbindung	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₁ R ₇	R ₆ R ₇	R ₀ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₃ R ₁₆	R ₁₄ R ₁₅
131	Cu	H , H -Cl, -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -Cl, -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -Cl, -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -Cl, -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -Cl, -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -Cl, -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -Cl, -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	-Cl, -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li
132	Cu	H , H -OCH ₃ , -SO-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -OCH ₃ , -SO-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -OCH ₃ , -SO-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -OCH ₃ , -SO-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -OCH ₃ , -SO-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -OCH ₃ , -SO-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -OCH ₃ , -SO-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	-OCH ₃ , -SO-(CH ₂) ₃ SO ₃ Li
133	Cu	H , -CN, -SO ₂ -(CH ₂) ₄ SO ₃ Li	H , -CN, -SO ₂ -(CH ₂) ₄ SO ₃ Li	H , H -CN, -SO ₂ -(CH ₂) ₄ SO ₃ Li	H , H -CN, -SO ₂ -(CH ₂) ₄ SO ₃ Li	H , H -CN, -SO ₂ -(CH ₂) ₄ SO ₃ Li	H , H -CN, -SO ₂ -(CH ₂) ₄ SO ₃ Li	H , H -CN, -SO ₂ -(CH ₂) ₄ SO ₃ Li	-CN, -SO ₂ -(CH ₂) ₄ SO ₃ Li
134	Ni	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li
135	Zn	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , H -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li	H , -SO ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ Li

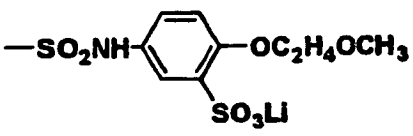
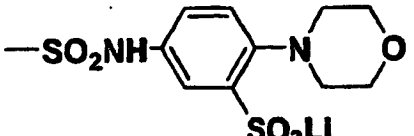
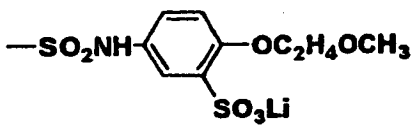
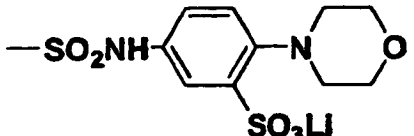
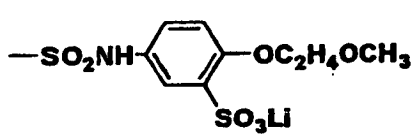
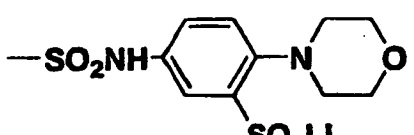
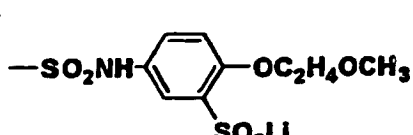
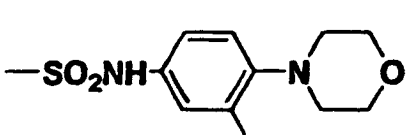
[Tabelle 8]

Verbindung	136	137
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

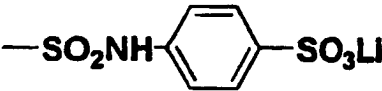
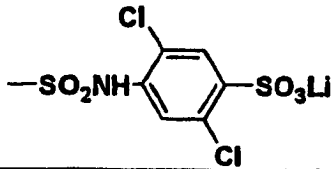
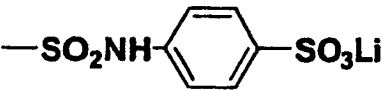
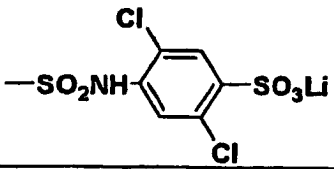
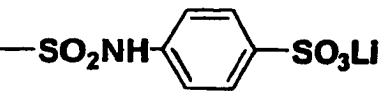
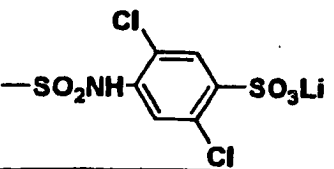
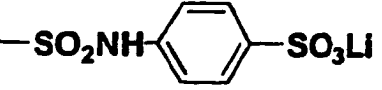
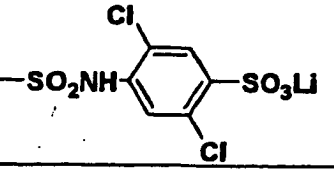
[Tabelle 8] Fortsetzung 1

Verbindung	138	139
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

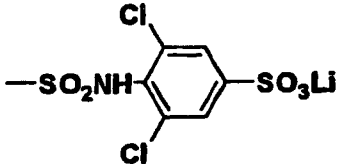
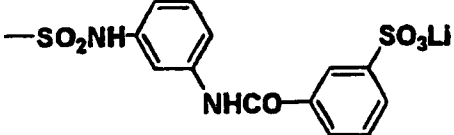
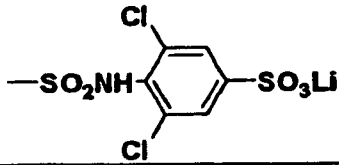
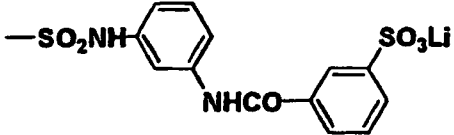
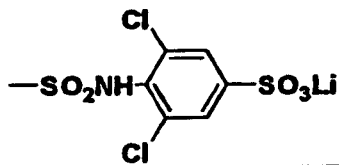
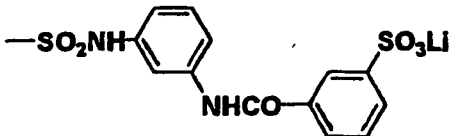
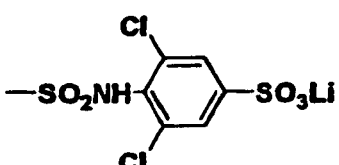
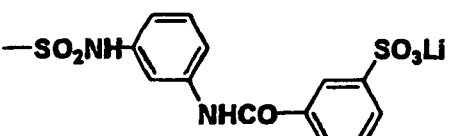
[Tabelle 8] Fortsetzung 2

Verbindung	140	141
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

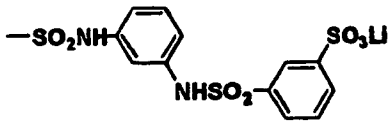
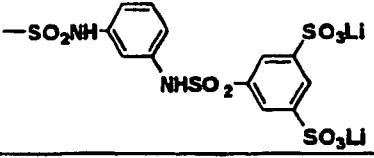
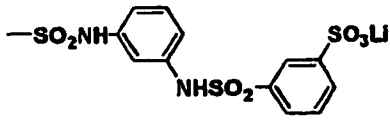
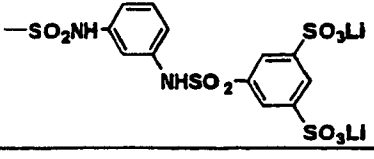
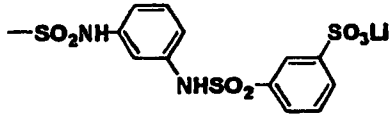
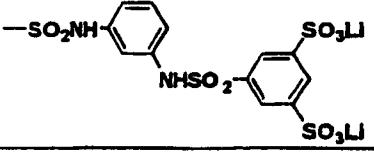
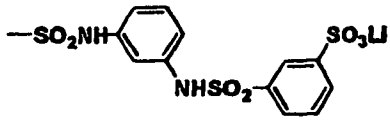
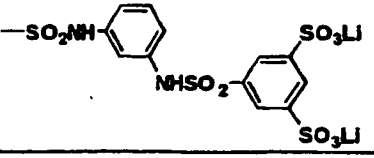
[Tabelle 8] Fortsetzung 3

Verbindung	142	143
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

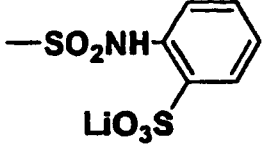
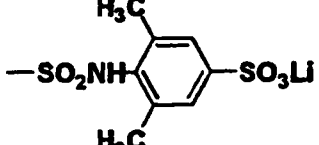
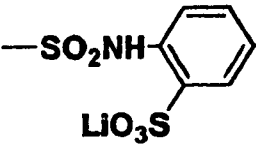
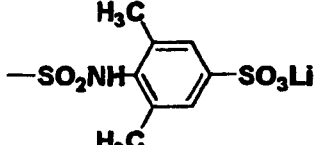
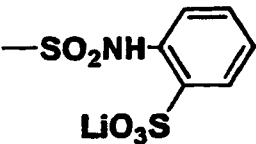
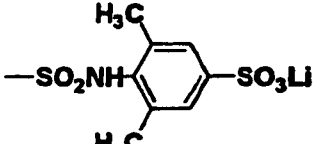
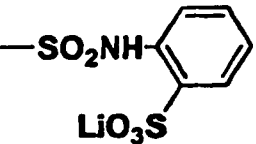
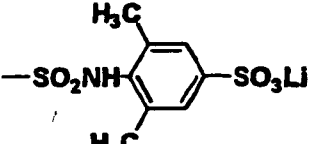
[Tabelle 8] Fortsetzung 4

Verbindung	144	145
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

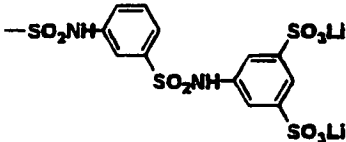
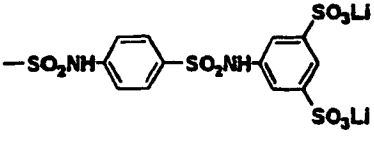
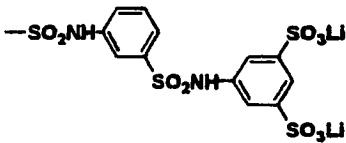
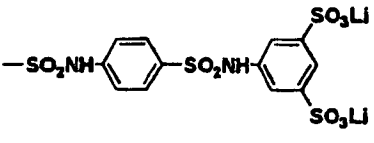
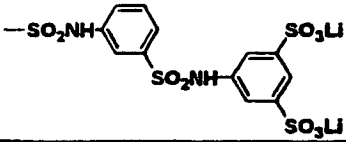
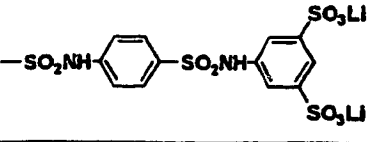
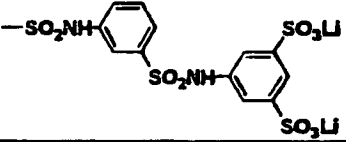
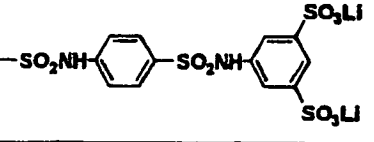
[Tabelle 9]

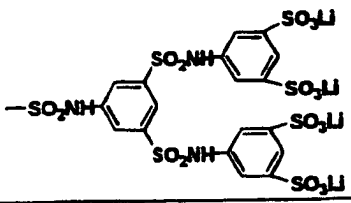
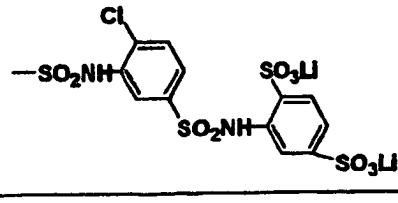
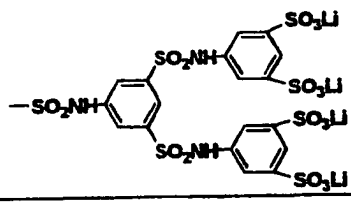
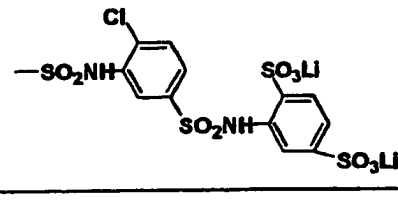
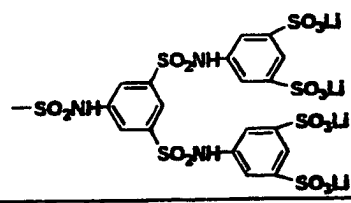
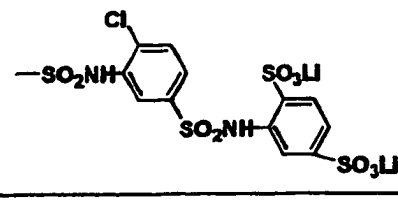
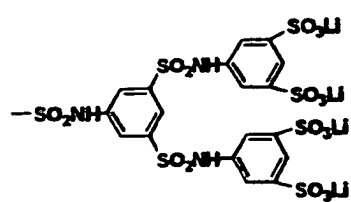
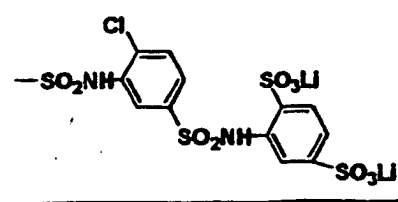
Verbindung:	146	147
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

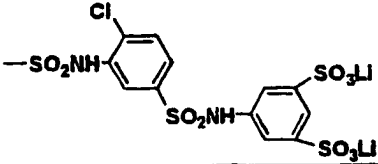
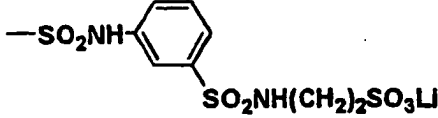
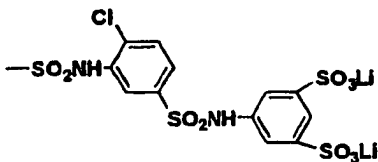
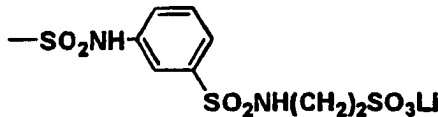
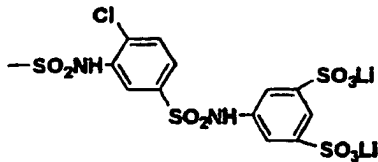
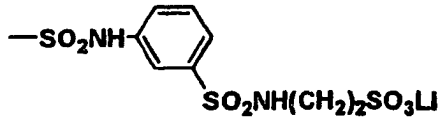
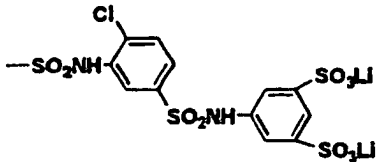
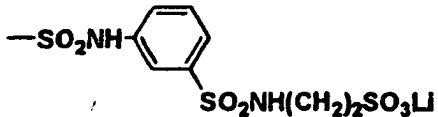
[Tabelle 9) Fortsetzung 1

Verbindung	148	149
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

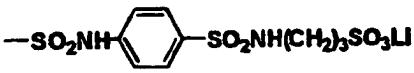
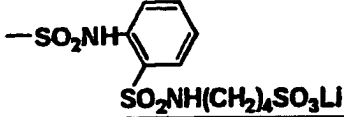
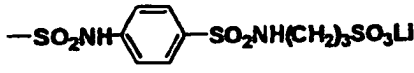
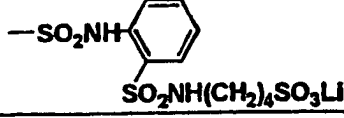
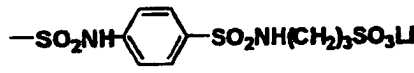
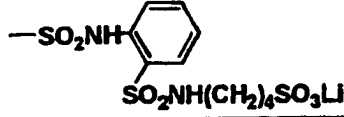
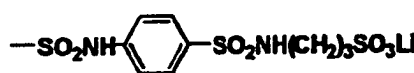
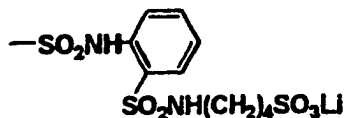
[Tabelle 9] Fortsetzung 2

Verbindung	150	151
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

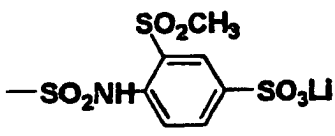
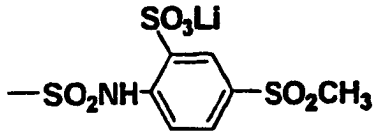
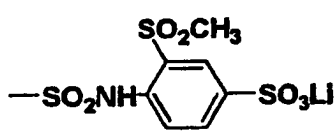
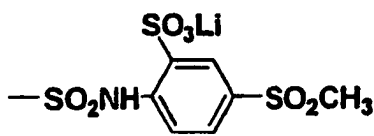
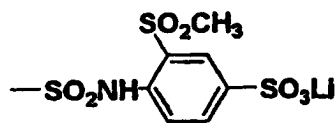
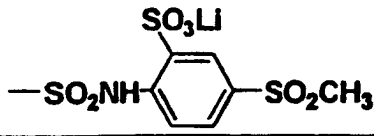
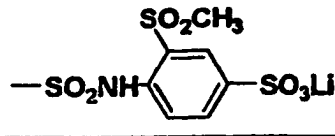
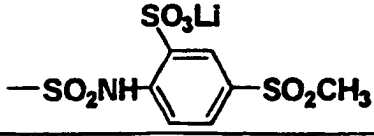
Verbindung	152	153
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

Verbindung	154	155
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

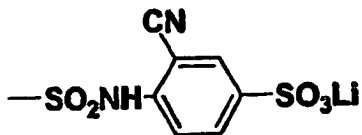
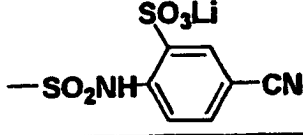
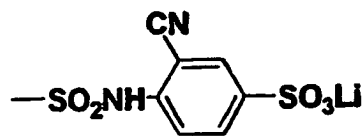
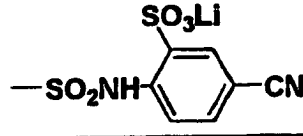
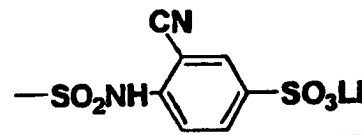
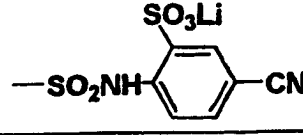
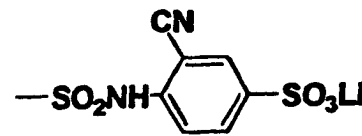
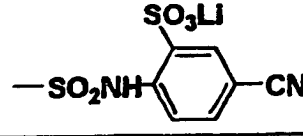
[Tabelle 10]

Verbindung:	156	157
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

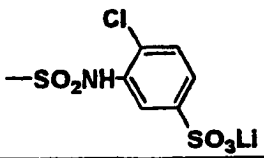
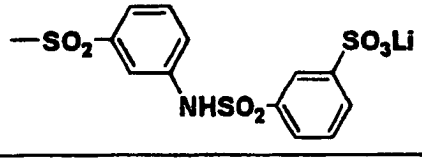
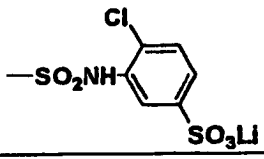
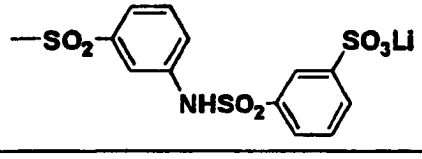
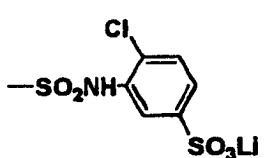
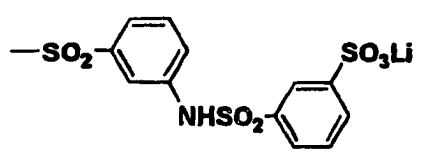
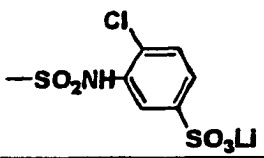
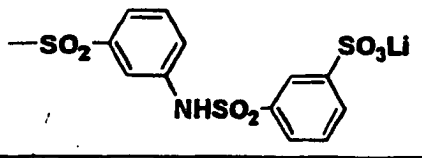
[Tabelle 10] Fortsetzung 1

Verbindung	158	159
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

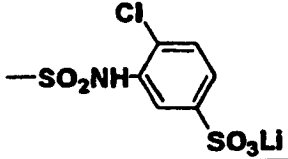
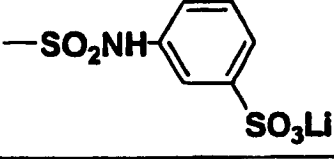

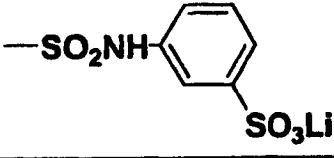

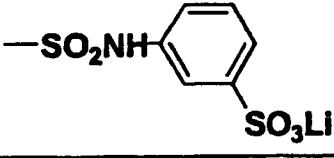
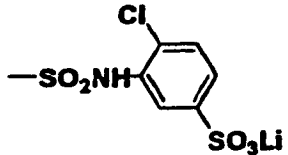
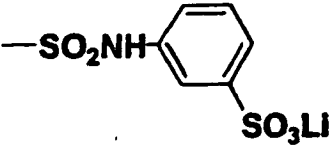
[Tabelle 10] Fortsetzung 2

Verbindung	160	161
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

[Tabelle 10] Fortsetzung 3

Verbindung	162	163
M	Zn	Ni
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

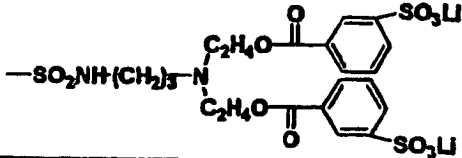
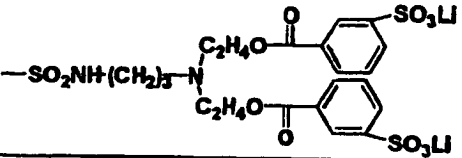
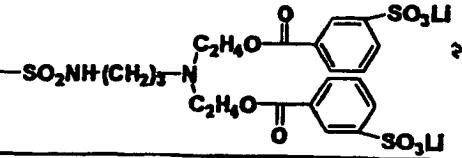
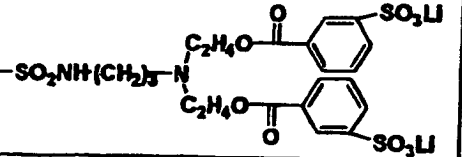
[Tabelle 10] Fortsetzung 4

Verbindung:	164	165
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, Cl	H, SO ₂ CH ₃
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, Cl	H, SO ₂ CH ₃
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, Cl	H, SO ₂ CH ₃
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, Cl	H, SO ₂ CH ₃
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

[Tabelle 11]

Verbindung	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₅ R ₇	R ₈ R ₁₂	R ₉ R ₁₀ R ₁₁	R ₁₂ R ₁₅	R ₁₄ R ₁₅
166	Cu	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li H, H	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li H, H	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li H, H
167	Cu	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S
168	Cu	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S
169	Cu	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S
170	Cu	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S	H, H H, H	H, -SO ₂ NH-SO ₃ Li LiO ₃ S

[Tabelle 12]

Verbindung	171	172
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, —SO ₂ (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, —SO ₂ (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, —SO ₂ (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, —SO ₂ (CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, 

[Tabelle 12] Fortsetzung 1

Verbindung	173	174
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₂ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₃ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₂ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₃ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₂ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₃ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₂ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li	H, —SO ₂ [(CH ₂) ₂ O] ₃ (CH ₂) ₂ SO ₃ Li

[Tabelle 12] Fortsetzung 2

Verbindung	175
M	Cu
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, $\text{—SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{—N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, $\text{—SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{—N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, $\text{—SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{—N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, $\text{—SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{—N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$

[Tabelle 13]

Verbindung	176	177
M	Zn	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4-\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Li} \end{array}$

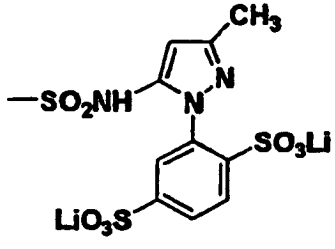
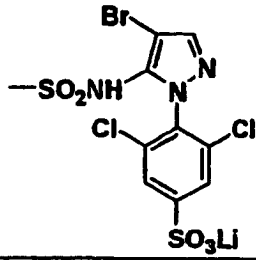
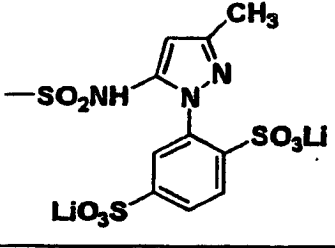
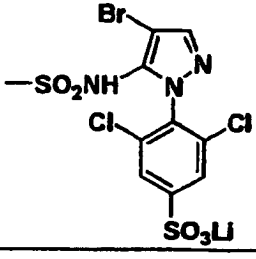
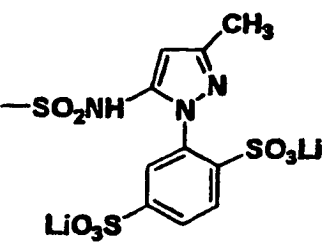
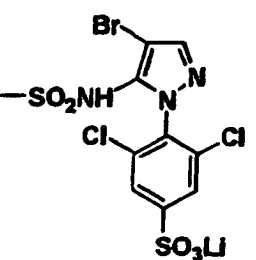
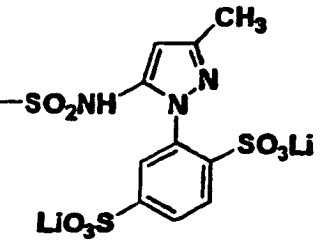
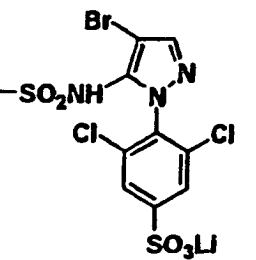
[Tabelle 13] Fortsetzung 1

Verbindung	178	179
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{N} \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_3\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{N} \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_3\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{N} \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_3\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	H, $-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{N} \begin{array}{l} (\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{Li} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ (\text{CH}_2)_3\text{N} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$

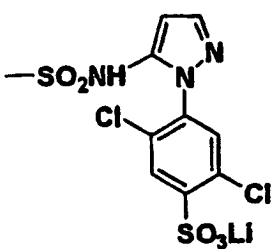
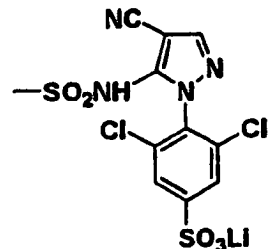
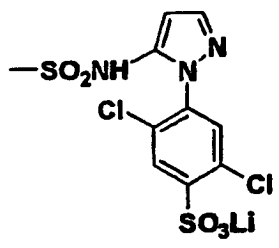
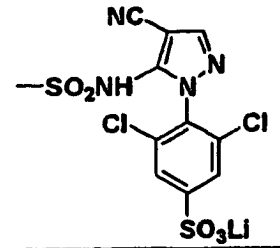
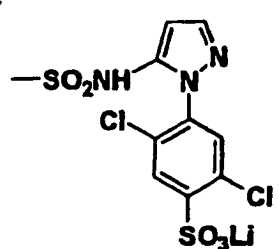
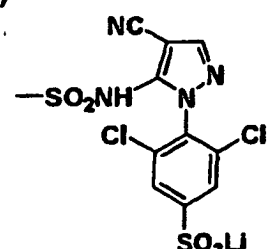
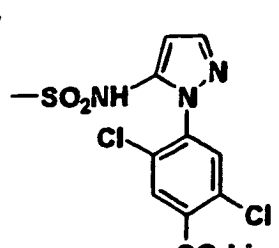
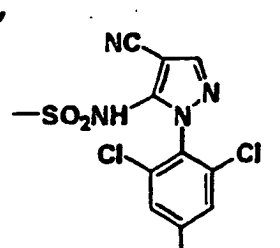
[Tabelle 13] Fortsetzung 2

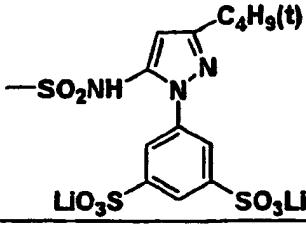
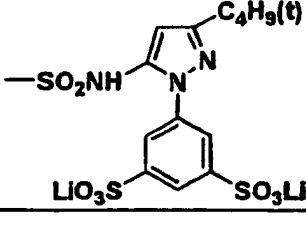
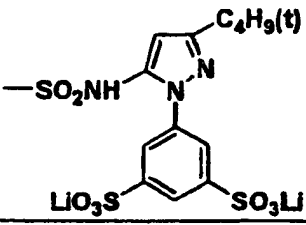
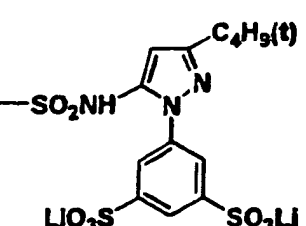
Verbindung	180
M	Cu
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, —SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -SO ₃ Li
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, —SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -SO ₃ Li
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, —SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -SO ₃ Li
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, —SO ₂ NH(CH ₂) ₃ -SO ₃ Li

[Tabelle 14]

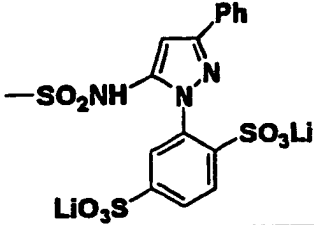
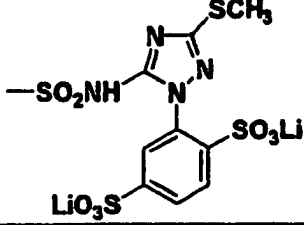
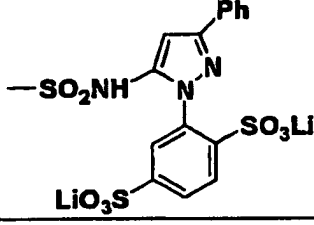
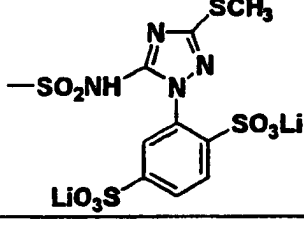

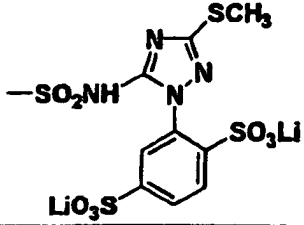
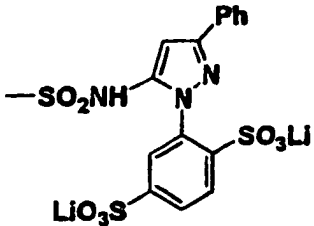
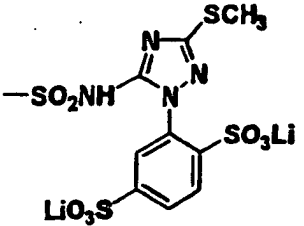
Verbindung	181	182
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

[Tabelle 14] Fortsetzung 1

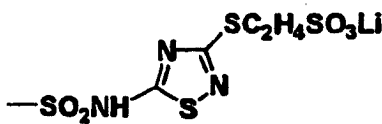
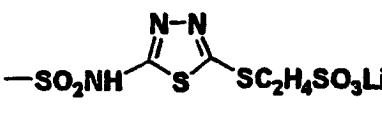
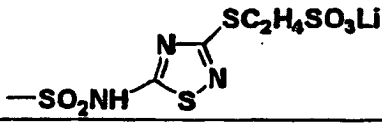
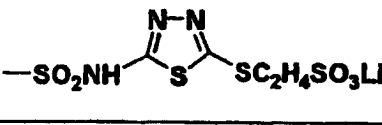
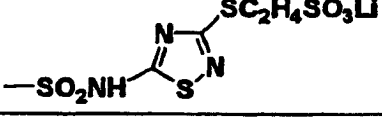
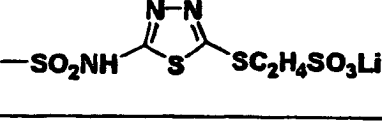
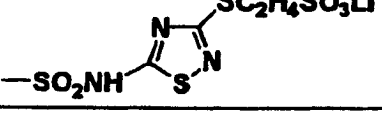
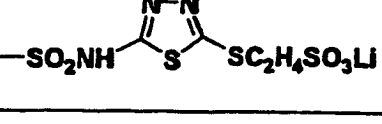
Verbindungsnummer	183	184
M	Ni	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

Verbindung	185
M	Zn
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, 
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 

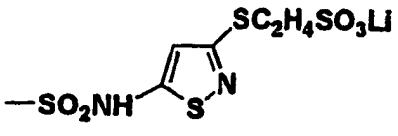
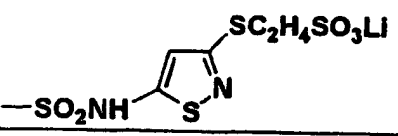
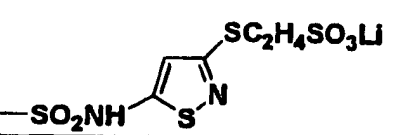
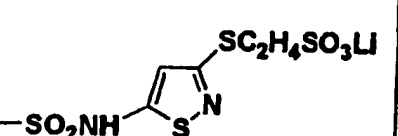
[Tabelle 15]

Verbindungi	186	187
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

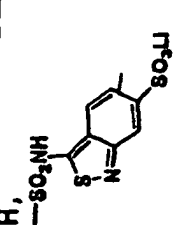
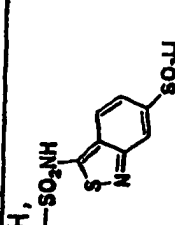
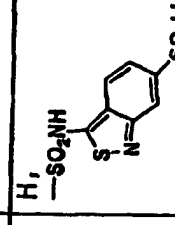
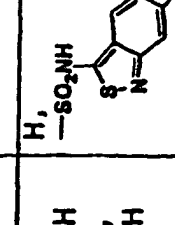
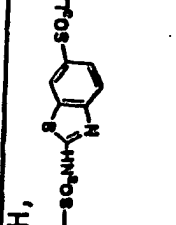
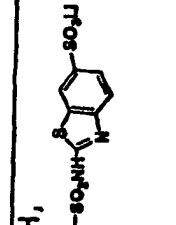
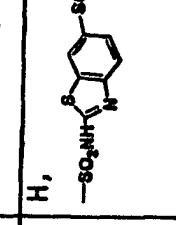
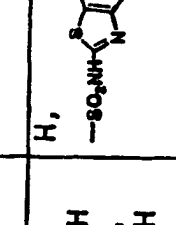
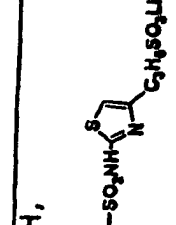
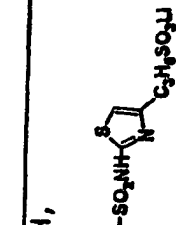
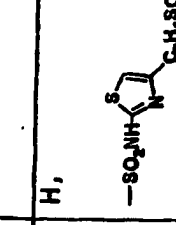
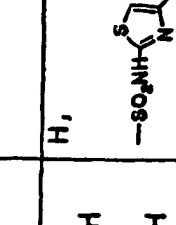
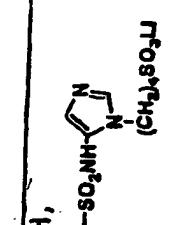
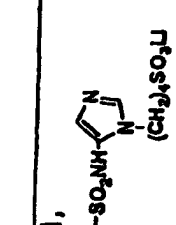
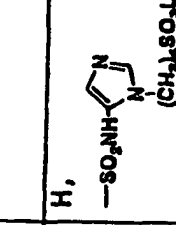
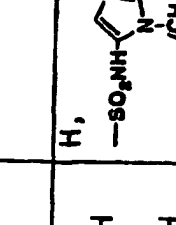
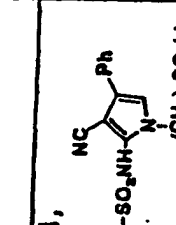
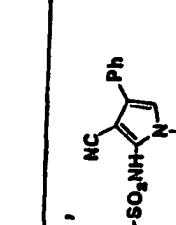
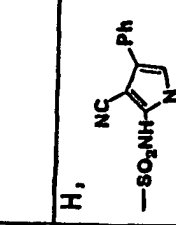
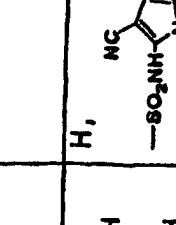
[Tabelle 15] Fortsetzung 1

Verbindung:	188	189
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

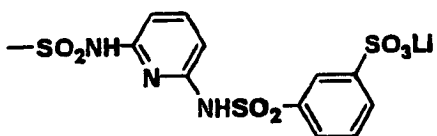
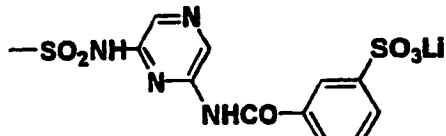
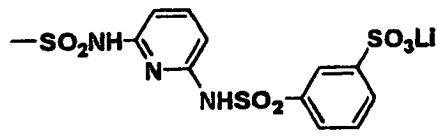
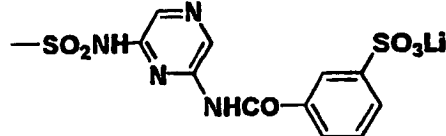
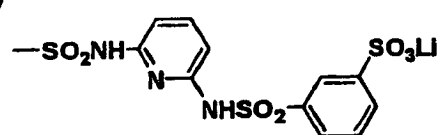
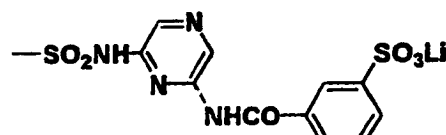
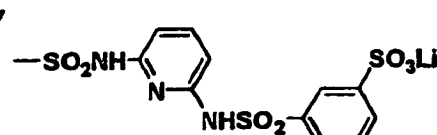
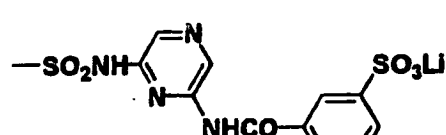
[Tabelle 15] Fortsetzung 2

Verbindung	190
M	Cu
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, 
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 

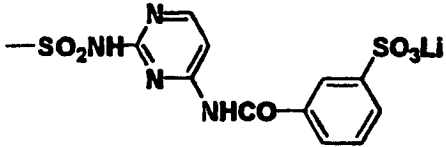
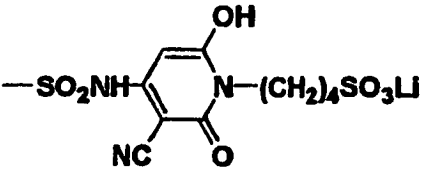
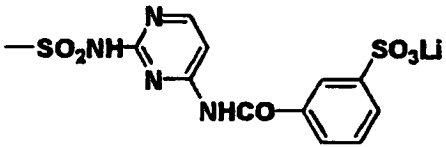
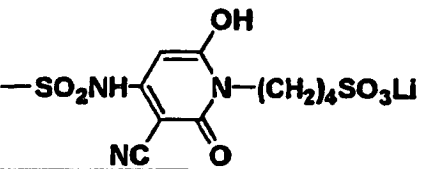
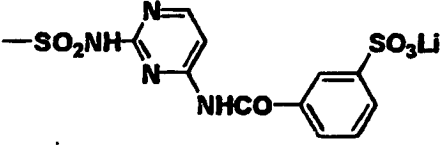
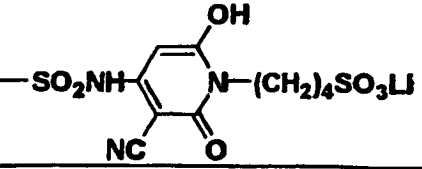
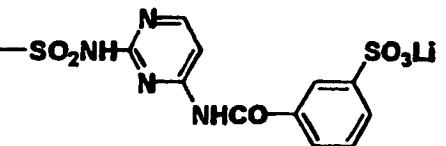
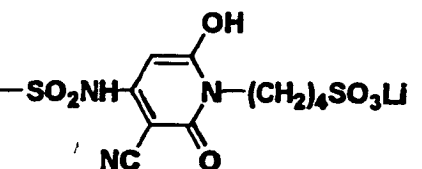
[Tabelle 16]

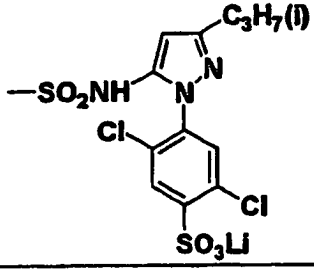
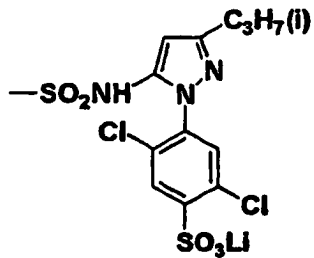
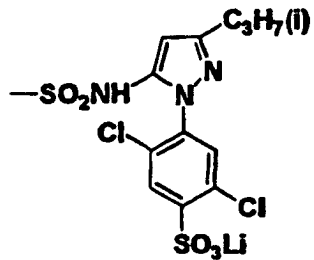
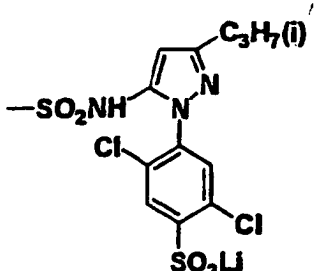
Verbindung	M	R ₁ , R ₄	R ₂ , R ₃	R ₁ , R ₅	R ₆ , R ₇	R ₈ , R ₁₂	R ₁₀ , R ₁₁	R ₁₃ , R ₁₆	R ₁₄ , R ₁₅
191	Cu	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 
192	Cu	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 
193	Cu	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 
194	Cu	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 
195	Cu	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 	H, H	H, -SO ₂ NH 

[Tabelle 17]

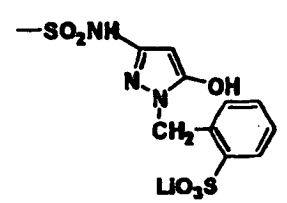
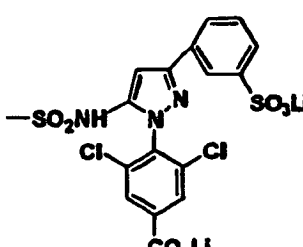
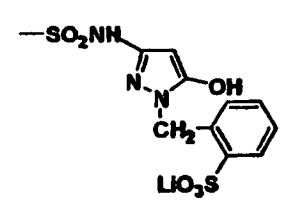
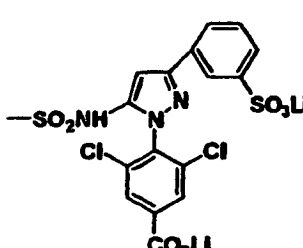
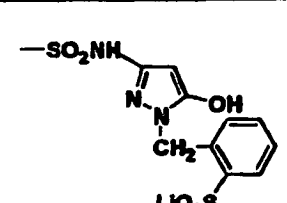
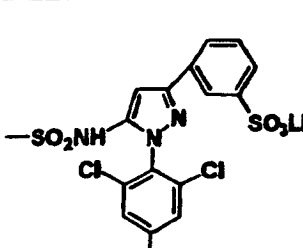
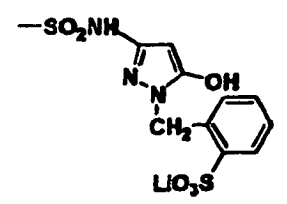
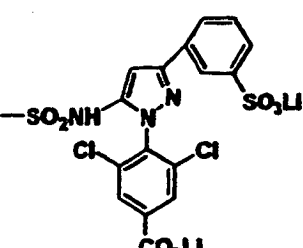
Verbindung	196	197
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

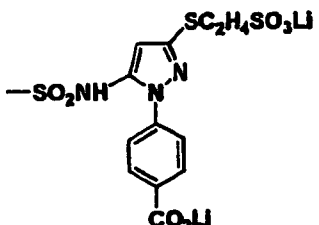
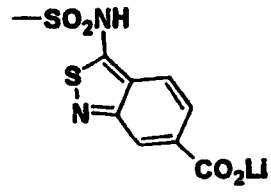
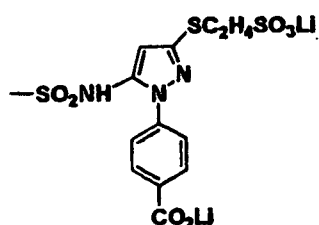
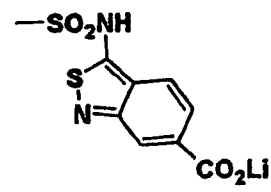
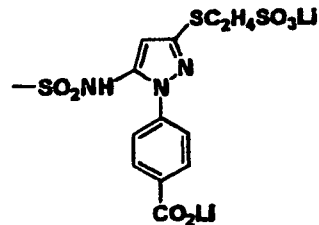
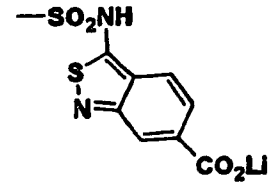
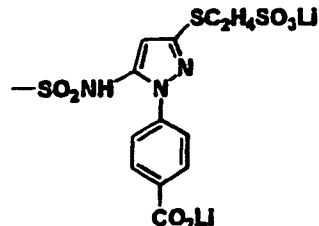
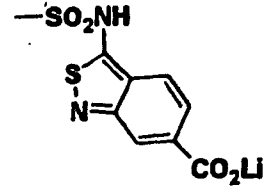
[Tabelle 17] Fortsetzung 1

Verbindungs	198	199
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

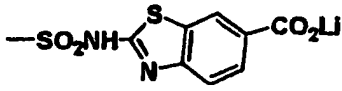
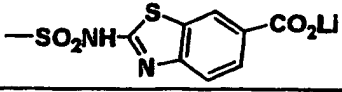
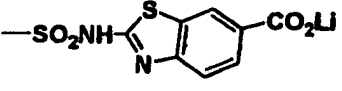
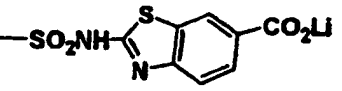
Verbindung	200
M	Cu
R ₁ , R ₄	H, SCH ₃
R ₂ , R ₃	H, 
R ₅ , R ₈	H, SCH ₃
R ₆ , R ₇	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, SCH ₃
R ₁₀ , R ₁₁	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, SCH ₃
R ₁₄ , R ₁₅	H, 

[Tabelle 18]

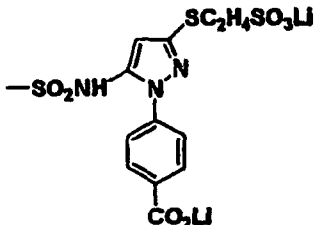
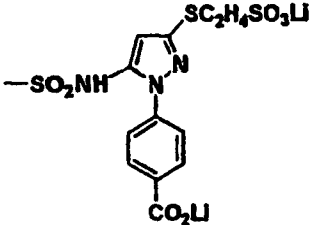
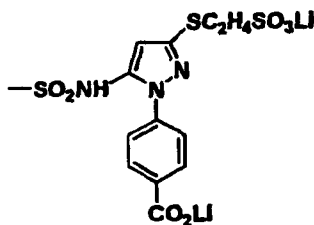
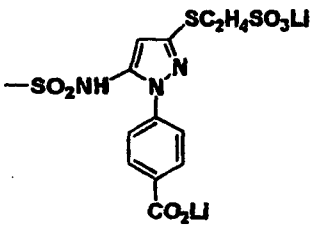
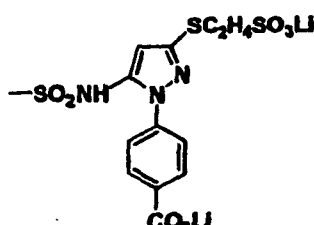
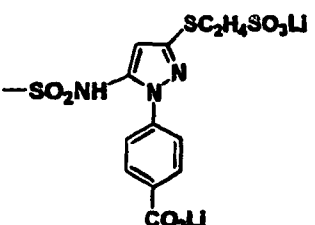
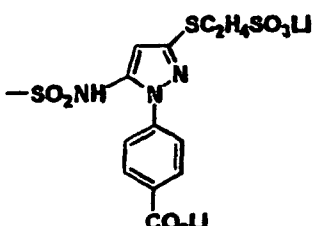
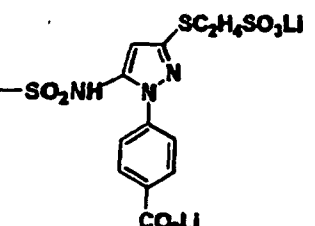
Verbindung	201	202
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

Verbindung:	203	204
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, H	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, H	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

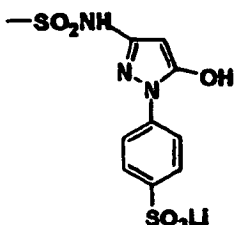
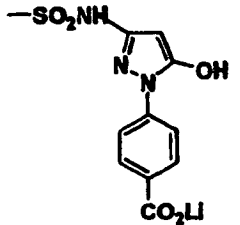
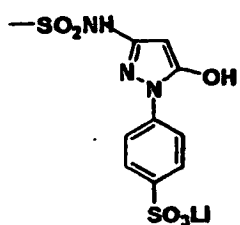
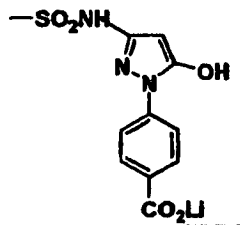
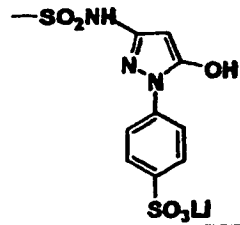
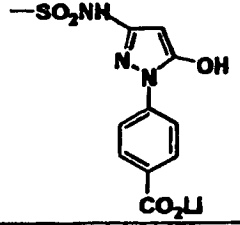
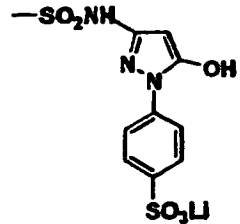
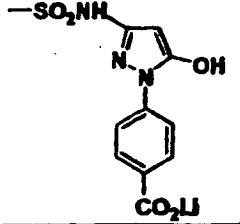
[Tabelle 18] Fortsetzung 2

Verbindung	205
M	Cu
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, 
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 

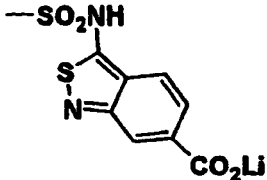
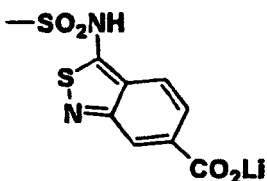
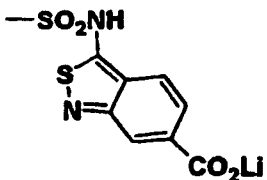
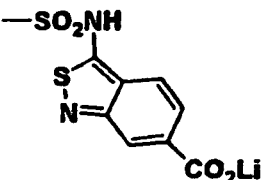
[Tabelle 19]

Verbindung	206	207
M	Cu	Cu
R ₁ , R ₄	H, Cl	H, SCH ₃
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, Cl	H, SCH ₃
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, Cl	H, SCH ₃
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, Cl	H, SCH ₃
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

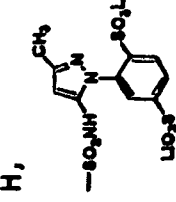
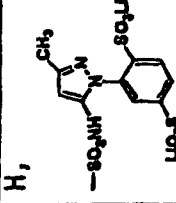
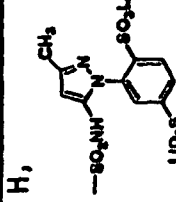
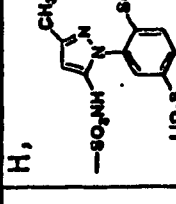
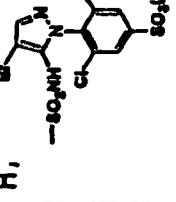
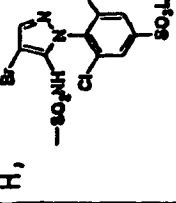
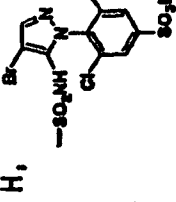
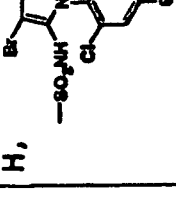
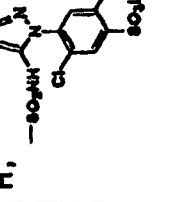
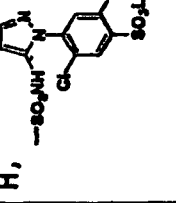
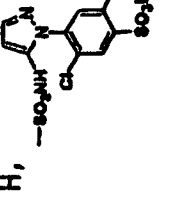
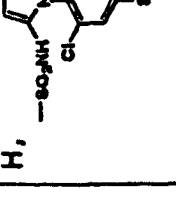
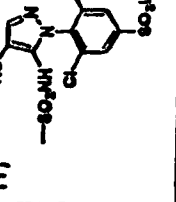
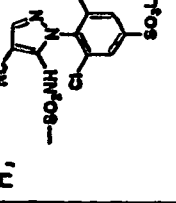
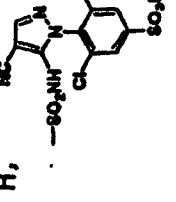
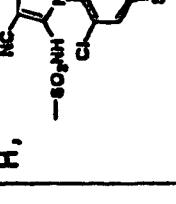
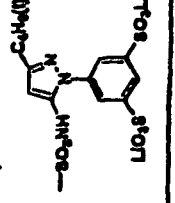
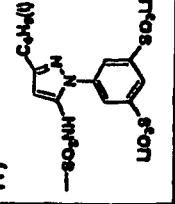
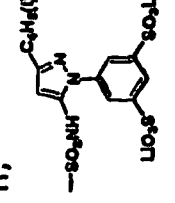
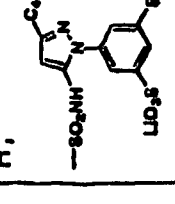
[Tabelle 19] Fortsetzung 1

Verbindung	208	209
M	Cu	Ni
R ₁ , R ₄	H, Cl	H, H
R ₂ , R ₃	H, 	H, 
R ₅ , R ₈	H, Cl	H, H
R ₆ , R ₇	H, 	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, Cl	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, Cl	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 	H, 

[Tabelle 19] Fortsetzung 2

Verbindung	210
M	Zn
R ₁ , R ₄	H, H
R ₂ , R ₃	H, 
R ₅ , R ₈	H, H
R ₆ , R ₇	H, 
R ₉ , R ₁₂	H, H
R ₁₀ , R ₁₁	H, 
R ₁₃ , R ₁₆	H, H
R ₁₄ , R ₁₅	H, 

[Tabelle 20]

Verbindung	M	R ₁ R ₄	R ₂ R ₃	R ₁ R ₁	R ₅ R ₇	R ₉ R ₁₂	R ₁₀ R ₁₁	R ₁₂ R ₁₃	R ₁₄ R ₁₅
211	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
212	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
213	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
214	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	
215	Cu	H, H		H, H		H, H		H, H	

[0181] Beispiele für die Verwendung der Phthalocyaninverbindung, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, umfassen Materialien für die Herstellung eines Bildes, insbesondere eines Farbbildes. Spezifische Beispiele für diese Verwendung umfassen ein Tintenstrahlauzeichnungsmaterial, das im Folgenden genau beschrieben wird, ein wärmeempfindliches Bildaufzeichnungsmaterial vom Übertragungs-Typ, ein

druckempfindliches Aufzeichnungsmaterial, ein Aufzeichnungsmaterial, das in einem elektrophotographischen System verwendet wird, ein lichtempfindliches Silberhalogenidmaterial vom Übertragungs-Typ, eine Drucktinte und einen Aufzeichnungsstift. Bevorzugte Verwendungen sind ein Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial, ein wärmeempfindliches Bildaufzeichnungsmaterial vom Übertragungs-Typ und ein Aufzeichnungsmaterial, das in einem elektrophotographischen System verwendet wird, und eine besonders bevorzugte Verwendung ist ein Tintenstrahlaufzeichnungsmaterial. Die Phthalocyaninverbindung, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann ebenfalls in einer Farbstofflösung verwendet werden, die zum Färben von verschiedensten Fasern verwendet werden kann, oder bei der Herstellung von Farbfiltern, die in Kameraelementen, wie z. B. LCD's und CCD's, beschrieben im US-Patent Nr. 4808501 und in der JP-A-6-35182, verwendet werden.

[0182] In die Verbindung, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, können Substituenten eingebracht werden, so dass die Verbindung die gewünschten physikalischen Eigenschaften aufweist und z. B. löslich ist oder in der Wärme übertragen werden kann. Die Verbindung, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann in Form einer homogenen Lösung, in dispergiertem und gelöstem Zustand, wie z. B. in Form einer Emulsionsdispersion, oder in Form von dispergierten Feststoffteilchen verwendet werden, abhängig von der Verwendung der Verbindung.

[0183] Im Folgenden wird die Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung, die die erfindungsgemäße Tinte umfasst, beschrieben. Die Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung kann hergestellt werden, indem die zuvor beschriebene Phthalocyaninverbindung in einem lipophilen oder wässrigen Medium gelöst und/oder dispergiert wird. Es ist bevorzugt, dass ein wässriges Medium verwendet wird. Es können, falls gewünscht, andere Additive zu der Tinte gegeben werden, und zwar in solch einer Menge, dass die erfindungsgemäßen Effekte erzielt werden. Beispiele für die anderen Additive umfassen bekannte Additive, wie z. B. ein Mittel, das ein Austrocknen der Tinte verhindert (d. h. ein Feuchthaltemittel), ein Mittel, das eine Verfärbung bzw. Entfärbung verhindert, einen Emulsionsstabilisator, ein Mittel, das das Eindringen der Tinte in ein Aufzeichnungsmedium beschleunigt, einen UV-Absorber, ein Antiseptikum, ein Fungizid, ein Mittel zum Einstellen des pH-Wertes, ein Mittel zum Einstellen der Oberflächenspannung, ein Mittel, das eine Schaumbildung verhindert, ein Mittel zum Einstellen der Viskosität, ein Dispergiermittel, einen Dispersionsstabilisator, ein Konosionsschutzmittel und einen Komplexbildner. Wenn die Tinte eine wässrige Tinte ist, werden diese Additive direkt zu der Tintenlösung gegeben. Wenn ein öllöslicher Farbstoff in Form einer Dispersion verwendet wird, werden diese Additive gewöhnlich zu der Dispersion gegeben, nachdem die Farbstoffdispersion hergestellt wurde, aber sie können auch während der Herstellung zu der öligen oder wässrigen Phase gegeben werden.

[0184] Das Mittel, das ein Austrocknen der Tinte verhindert, wird zugegeben, um ein Verstopfen der Öffnungen der Düsen des Druckkopfes für die Tintenstrahlaufzeichnung in Folge des Austrocknens der Tinte zu verhindern.

[0185] Das Mittel, das ein Austrocknen der Tinte verhindert, ist bevorzugt ein wasserlösliches organisches Lösungsmittel mit einem Dampfdruck, der geringer als der von Wasser ist. Spezifische Beispiele dafür umfassen mehrwertige Alkohole, wie z. B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol, Thiodiglycol, Dithiodiglycol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,2,6-Hexantriol, Acetylenglycolderivate, Glycerin oder Trimethylolpropan; niedere Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. Ethylenglycolmonomethyl(oder ethyl)ether, Diethylenglycolmonomethyl(oder ethyl)ether oder Triethylenglycolmonoethyl(oder butyl)ether; Verbindungen mit einem heterocyclischen Ring, wie z. B. 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-pynolidon, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon oder N-Ethylmorpholin; Schwefel enthaltende Verbindungen, wie z. B. Sulfolan, Dimethylsulfoxid oder 3-Sulfolen; multifunktionelle Verbindungen, wie z. B. Diacetonalkohol oder Diethanolamin; und Harnstoffderivate. Mehrwertige Alkohole, wie z. B. Glycerin oder Diethylenglycol, werden bevorzugt verwendet. Diese Feuchthaltemittel können einzeln oder in Form eines Gemisches aus zwei oder mehr Feuchthaltemitteln verwendet werden. Das Mittel, das ein Austrocknen der Tinte verhindert, ist bevorzugt in einer Menge im Bereich von 10 bis 50 Gew.% in der Tinte enthalten.

[0186] Das Mittel, das das Eindringen der Tinte in ein Aufzeichnungsmedium beschleunigt, wird verwendet, damit die Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung gut in Papier eindringt. Beispiele für die Mittel, die das Eindringen der Tinte in ein Aufzeichnungsmedium beschleunigen und die erfindungsgemäß verwendet werden können, umfassen Alkohole, wie z. B. Ethanol, Isopropanol, Butanol, Di(tri)ethylenglycolmonobutylether oder 1,2-Hexandiol, Natriumlaurylsulfat, Natriumoleat und nichtionische oberflächenaktive Mittel. Ein ausreichender Effekt wird erzielt, wenn 5 bis 30 Gew.% des Mittels, das das Eindringen der Tinte in ein Aufzeichnungsmedium beschleunigt, zu der Tinte gegeben werden. Das Mittel, das das Eindringen der Tinte in ein Aufzeichnungsmedium beschleunigt, wird bevorzugt in solch einer Menge verwendet, dass die gedruckten Buchstaben nicht ausbluten und dass die Tinte nicht durch das Aufzeichnungsmedium hindurchdringt.

[0187] Der UV-Absorber wird zugegeben, um die Beständigkeit des Bildes zu verbessern. Beispiele für die UV-Absorber, die entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, umfassen Verbindungen auf der Basis von Benzotriazol, beschrieben in den Veröffentlichungen JP-A-58-185677, JP-A-61-190537, JP-A-2-782, JP-A-5-197075 und JP-A-9-34057, Verbindungen auf der Basis von Benzophenon, beschrieben in den Veröffentlichungen JP-A-46-2784 und JP-A-5-194483 sowie im US-Patent Nr. 3214463, Verbindungen auf der Basis von Zimtsäure, beschrieben in den Veröffentlichungen JP-B-48-30492, JP-B-56-21141 und JP-A-10-88106, Verbindungen auf der Basis von Triazin, beschrieben in den Veröffentlichungen JP-A-4-298503, JP-A-8-53427, JP-A-8-239368 und JP-A-10-182621 sowie in der Veröffentlichung der internationalen japanischen ungeprüften Anmeldung Nr. 8-501291, die Verbindungen, die in Research Disclosure Nr. 24239 beschrieben werden, und Verbindungen, die UV-Licht absorbieren und Fluoreszenzlicht emittieren, d. h. sogenannte „Fluoreszenzaufheller“, wie z. B. Verbindungen auf der Basis von Stilben oder Verbindungen auf der Basis von Benzoxazol.

[0188] Das Mittel, das eine Verfärbung bzw. Entfärbung verhindert, wird zugegeben, um die Beständigkeit des Bildes zu verbessern. Beispiele für die Mittel, die eine Verfärbung bzw. Entfärbung verhindern und die erfindungsgemäß verwendet werden können, umfassen verschiedenste organische Mittel, die eine Verfärbung bzw. Entfärbung verhindern, sowie Mittel auf der Basis von Metallkomplexen, die eine Verfärbung bzw. Entfärbung verhindern. Beispiele für die organischen Mittel, die eine Verfärbung bzw. Entfärbung verhindern, umfassen Hydrochinone, Alkoxyphenole, Dialkoxyphenole, Phenole, Aniline, Amine, Indane, Chromane, Alkoxyaniline und Verbindungen mit einem heterocyclischen Ring. Beispiele für die Metallkomplexe umfassen Nickelkomplexe und Zinkkomplexe. Genauer gesagt, es können die Verbindungen verwendet werden, die in den Patenten beschrieben werden, die in Research Disclosure, Nr. 17643 (Punkte VII-I bis VII-J), Nr. 15162, Nr. 18716 (Seite 650, linke Spalte), Nr. 36544 (Seite 527), Nr. 307105 (Seite 872) und Nr. 15162 zitiert werden, sowie die Verbindungen, die von den allgemeinen und spezifischen Formeln umfasst werden, die in der JP-A-62-215272 (Seiten 127 bis 137) beschrieben werden.

[0189] Beispiele für die Fungizide umfassen Natriumdehydroacetat, Natriumbenzoat, Natriumpyridinithion-1-oxid, Ethyl-p-hydroxybenzoat, 1,2-Benzisothiazolin-3-on und Salze davon. Das Fungizid wird in der Tinte bevorzugt in einer Menge im Bereich von 0,02 bis 1,00 Gew.% verwendet.

[0190] Beispiele für die Mittel zum Einstellen des pH-Wertes, die erfindungsgemäß verwendet werden können, umfassen die zuvor genannten neutralisierenden Mittel (z. B. organische Basen und anorganische alkalische Mittel). Das Mittel zum Einstellen des pH-Wertes wird verwendet, um die Beständigkeit der Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung zu verbessern, und es wird in einer Menge zugegeben, so dass der pH-Wert der Tinte bevorzugt im Bereich von 6 bis 10 und besonders bevorzugt im Bereich von 7 bis 10 liegt.

[0191] Beispiele für die Mittel zum Einstellen der Oberflächenspannung umfassen nichtionische, kationische und anionische oberflächenaktive Mittel. Die Oberflächenspannung der Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung entsprechend der vorliegenden Erfindung liegt bevorzugt im Bereich von 25 bis 70 mN/m und besonders bevorzugt im Bereich von 25 bis 60 mN/m. Die Viskosität der Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung entsprechend der vorliegenden Erfindung beträgt bevorzugt 30 mPa·s oder weniger und besonders bevorzugt 20 mPa·s oder weniger. Beispiele für bevorzugte oberflächenaktive Mittel umfassen anionische oberflächenaktive Mittel, wie z. B. Fettsäuresalze, Alkylschwefelsäureestersalze, Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, Dialkylsulfosuccinate, Alkylphosphorsäureestersalze, Naphthalinsulfonsäure-Formalin-Kondensate oder Polyoxyethylenalkylschwefelsäureestersalze, und nichtionische oberflächenaktive Mittel, wie z. B. Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylallylether, Polyoxyethylenfettsäureester, Sorbitfettsäureester, Polyoxyethylenorbitfettsäureester, Polyoxyethylenalkylamine, Glycerinfettsäureester oder Oxyethylen-Oxypropylen-Blockcopolymer. Es können ebenfalls Produkte der Reihe SURFYNOL (hergestellt von Air Products & Chemicals), die oberflächenaktive Mittel auf der Basis von Acetylglycol sind, verwendet werden. Amphotere oberflächenaktive Mittel auf der Basis von Aminoxiden, wie z. B. N,N-Dimethyl-N-alkylaminoxide, werden bevorzugt verwendet. Es können ebenfalls die oberflächenaktiven Mittel verwendet werden, die in der JP-A-59-157636 (Seiten (37) bis (37)) sowie in Research Disclosure, Nr. 308119 (1989) beschrieben werden.

[0192] Beispiele für die Mittel, die eine Schaumbildung verhindern, umfassen Komplexbildner, wie z. B. Fluor enthaltende Verbindungen oder Silicium enthaltende Verbindungen sowie EDTA.

[0193] Wenn die erfindungsgemäß verwendete Phthalocyaninverbindung in einem wässrigen Medium dispergiert wird, ist es bevorzugt, dass gefärbte feine Teilchen mit dem Farbstoff und ein öllösliches Polymer in einem wässrigen Medium dispergiert werden, wie in den Veröffentlichungen JP-A-11-286637, JP-A-2001-240763, JP-A-2001-262039 und JP-A-2001-247788 beschrieben, oder es ist bevorzugt, dass die erfindungsgemäß ver-

wendete Phthalocyaninverbindung, die in einem organischen Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt gelöst wurde, in einem wässrigen Medium dispergiert wird, wie in den Veröffentlichungen JP-A-2001-262018, JP-A-2001-240763, JP-A-2001-335734 und JP-A-2002-80772 beschrieben.

[0194] Bevorzugte Dispergiervverfahren, mit denen die erfindungsgemäß verwendete Phthalocyaninverbindung in einem wässrigen Medium dispergiert werden kann, sowie bevorzugte öllösliche Polymere, organische Lösungsmittel mit einem hohen Siedepunkt und Additive, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sowie die Mengen, in denen diese Materialien verwendet werden, werden in den zuvor genannten Patentveröffentlichungen beschrieben. Die Azoverbindung, die ein Feststoff ist, kann ebenfalls in Form von feinen Teilchen dispergiert werden. Beim Dispergieren kann ein Dispergiermittel oder ein oberflächenaktives Mittel verwendet werden. Beispiele für die Dispergiervrichtungen umfassen einen einfachen Rührer, einen Flügelrührer, ein in-line-Rührsystem, eine Mühle (wie z. B. eine Kolloidmühle, eine Kugelmühle, eine Sandmühle, einen Attritor, eine Walzenmühle oder eine Schaufelmühle), ein Ultraschallsystem und ein Hochdruckemulgierdispergiersystem (wie z. B. einen Hochdruckhomogenisator oder eine handelsüblich erhältliche Vorrichtung, wie z. B. die Vorrichtungen Gaulin Homogenizer, Microfluidizer oder DeBEE 2000). Die Verfahren zur Herstellung einer Tinte für die Tintenstrahlzeichnung werden in den zuvor genannten Patentveröffentlichungen sowie in den Veröffentlichungen JP-A-5-148436, JP-A-5-295312, JP-A-7-97541, JP-A-7-82515, JP-A-7-118584, JP-A-11-286637 und JP-A-2001-271003 genau beschrieben, und die erfindungsgemäße Tinte für die Tintenstrahlzeichnung kann in der gleichen Art und Weise hergestellt werden.

[0195] Das wässrige Medium, das entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann ein Gemisch sein, das Wasser als Hauptbestandteil sowie ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel enthält. Beispiele für die mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel umfassen Alkohole (wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol, sek-Butanol, t-Butanol, Pentanol, Hexanol, Cyclohexanol oder Benzylalkohol), mehrwertige Alkohole (wie z. B. Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycol, Propylenglycol, Dipropylenglycol, Polypropylenglycol, Butylenglycol, Hexandiol, Pentandiol, Glycerin, Hexantriol oder Thiodiglycol), Glycolderivate (wie z. B. Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmonobutylether, Diethylenglycolmonomethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Propylenglycolmonomethylether, Propylenglycolmonobutylether, Dipropylenglycolmonomethylether, Triethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycoldiacetat, Ethylenglycolmonomethyletheracetat, Triethylenglycolmonomethylether, Triethylenglycolmonoethylether oder Ethylenglycolmonophenylether), Amine (wie z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Ethyldiethanolamin, Morpholin, N-Ethylmorpholin, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Polyethylenimin oder Tetramethylpropylendiamin) und andere polare Lösungsmittel (wie z. B. Formamid, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, 2-Pyrolidon, N-Methyl-2-pyrolidon, N-Vinyl-2-pyrolidon, 2-Oxazolidon, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, Acetonitril oder Aceton). Diese mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel können in Form eines Gemisches von zwei oder mehr Lösungsmitteln verwendet werden.

[0196] Es ist bevorzugt, dass 100 Gewichtsteile der Tinte für die Tintenstrahlzeichnung entsprechend der vorliegenden Erfindung 0,2 bis 10 Gewichtsteile der Phthalocyaninverbindung enthalten. Die Tinte für die Tintenstrahlzeichnung entsprechend der vorliegenden Erfindung kann andere färbende Bestandteile in Kombination mit der Phthalocyaninverbindung enthalten. Wenn zwei oder mehr färbende Bestandteile in Kombination miteinander verwendet werden, liegt der Gesamtgehalt an färbenden Bestandteilen bevorzugt innerhalb des zuvor angegebenen Bereichs.

[0197] Die Tinte für die Tintenstrahlzeichnung entsprechend der vorliegenden Erfindung kann nicht nur zur Herstellung eines monochromatischen Bildes, sondern auch zur Herstellung eines Vollfarbbildes verwendet werden. Bei der Herstellung eines Vollfarbbildes können eine Tinte mit einem Magentafarbtönen, eine Tinte mit einem Cyanfarbtönen und eine Tinte mit einem Gelbfarbtönen verwendet werden. Weiterhin kann eine Tinte mit einem Schwarzfarbtönen verwendet werden, um den Farbtönen einzustellen. Diese Tinten können die erfindungsgemäß verwendete Phthalocyaninverbindung sowie andere färbende Bestandteile (Farbstoffe oder Pigmente) enthalten, wodurch die Bildproduktion verbessert wird.

[0198] Der gelbe Farbstoff, der in Kombination mit der erfindungsgemäß verwendeten Phthalocyaninverbindung verwendet werden kann, kann ein beliebiger Gelbfarbstoff sein. Beispiele dafür umfassen Aryl- oder Heteryl-Azofarbstoffe mit einer Phenolgruppe, einer Naphtholgruppe, einer Anilingruppe, einem heterocyclischen Ring (wie z. B. einem Pyrazolonring oder einem Pyridonring), einer offenkettigen aktiven Methylengruppe oder dgl. als Kupplungsbestandteil (im Folgenden als „Kupplerbestandteil“ bezeichnet); Azomethinfarbstoffe mit einer offenkettigen aktiven Methylengruppe oder dgl. als Kupplerbestandteil; Methinfarbstoffe, wie z. B. Benzylidenfarbstoffe oder Monomethinoxonolfarbstoffe; und Farbstoffe auf der Basis von Chinon, wie z. B. Naphtho-

chinonfarbstoffe oder Anthrachinonfarbstoffe. Weitere Beispiele für die Farbstoffe umfassen Chinophthalonfarbstoffe, Nitro-Nitrosfarbstoffe, Acridinfarbstoffe und Acridinonfarbstoffe.

[0199] Der Magentafarbstoff, der erfindungsgemäß verwendet werden kann, kann ein beliebiger Magentafarbstoff sein. Beispiele dafür umfassen Aryl- oder Heteryl-Azofarbstoffe mit einer Phenolgruppe, einer Naphtholgruppe oder einer Anilingruppe als Kupplerbestandteil; Azomethinfarbstoffe mit einer Pyrazolongruppe oder einer Pyrazolotriazolgruppe als Kupplerbestandteil; Methinfarbstoffe, wie z. B. Arylidenfarbstoffe, Styrylfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Cyaninfarbstoffe oder Oxonolfarbstoffe; Carboniumfarbstoffe, wie z. B.

[0200] Diphenylmethanfarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe oder Xanthenfarbstoffe; Chinonfarbstoffe, wie z. B. Naphthochinonfarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe oder Anthrapyridonfarbstoffe; und kondensierte polycyclische Farbstoffe, wie z. B. Dioxazinfarbstoffe.

[0201] Der Cyanfarbstoff, der erfindungsgemäß verwendet werden kann, kann ein beliebiger Cyanfarbstoff sein. Beispiele dafür umfassen Aryl- oder Heteryl-Azofarbstoffe mit einer Phenolgruppe, einer Naphtholgruppe oder einer Anilingruppe als Kupplerbestandteil; Azomethinfarbstoffe mit einer Phenolgruppe, einer Naphtholgruppe oder einem heterocyclischen Ring (wie z. B. einem Pyrrolotriazolring) als Kupplerbestandteil; Polymethinfarbstoffe, wie z. B. Cyaninfarbstoffe, Oxonolfarbstoffe oder Merocyaninfarbstoffe; Carboniumfarbstoffe, wie z. B. Diphenylmethanfarbstoffe, Triphenylmethanfarbstoffe oder Xanthenfarbstoffe; Phthalocyaninfarbstoffe; Anthrachinonfarbstoffe; und Indigo-Thioindigofarbstoffe.

[0202] Die Farbstoffe können solche sein, die die Farbe Gelb, Magenta oder Cyan erst dann bilden, nachdem ein Teil der chromophoren Gruppe abgespalten wurde. In diesem Fall kann das Gegenkation ein anorganisches Kation, wie z. B. ein Alkalimetallion oder ein Ammoniumion, ein organisches Kation, wie z. B. ein Pyridiniumion oder ein quaternäres Ammoniumsalz, oder ein polymeres Kation mit solch einem Kation als Teilstruktur sein.

[0203] Beispiele für die schwarz färbenden Materialien, die erfindungsgemäß verwendet werden können, umfassen Dissozofarbstoffe, Trisazofarbstoffe und Tetraazofarbstoffe sowie Rußdispersionen.

[Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren]

[0204] Bei dem erfindungsgemäßen Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren wird Energie auf die Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung übertragen, und ein Bild wird auf einem bekannten Bildempfangsmaterial (Aufzeichnungsmedium) erzeugt, wie z. B. auf Normalpapier, auf einem mit einem Harz beschichteten Papier, auf einem Spezialpapier für die Tintenstrahlaufzeichnung, beschrieben z. B. in den Veröffentlichungen JP-A-8-169172, JP-A-8-27693, JP-A-2-276670, JP-A-7-276789, JP-A-9-323475, JP-A-62-238783, JP-A-10-153989, JP-A-10-217473, JP-A-10-235995, JP-A-10-337947, JP-A-10-217597 und JP-A-10-337947, auf einem Film, auf einem gewöhnlichen elektrophotographischen Papier, auf einem Gewebe, auf Glas, auf Metall, auf einem keramischen Material oder dgl.

[0205] Bei der Bildaufzeichnung kann ein Polymerlatex verwendet werden, um dem Bild einen Glanz zu verleihen oder um das Bild wasser- oder wetterbeständig zu machen. Die Latexverbindung kann dem Bildempfangsmaterial vor oder nach dem Aufbringen des färbenden Materials oder während des Aufbringens des färbenden Materials zugegeben werden. Die Latexverbindung kann dem Bildempfangspapier oder der Tinte oder einer anderen Flüssigkeit, die verwendet wird, zugegeben werden. Es werden bevorzugt die Verfahren angewandt, die in den Veröffentlichungen JP-A-2002-166638, JP-A-2002-121440, JP-A-2002-154201, JP-A-2002-144696, JP-A-2002-80759, JP-A-2002-187342 und JP-A-2002-172774 beschrieben werden.

[0206] Das Aufzeichnungspapier und der Aufzeichnungsfilm, die bei der Tintenstrahlaufzeichnung unter Verwendung der erfindungsgemäßen Tinte verwendet werden, werden im Folgenden beschrieben. Der Träger, der für das Aufzeichnungspapier oder den Aufzeichnungsfilm verwendet wird, kann z. B. aus einem chemischen Zellstoff, wie z. B. LBKP oder NBKP, einem mechanischen Zellstoff, wie z. B. GP, PGW, RMP, TMP, CTMP, CMP oder CGP, einem Zellstoff aus Papierabfällen, wie z. B. DIP, oder dgl. hergestellt werden, wobei der Zellstoff gegebenenfalls mit Additiven, wie z. B. herkömmlichen Pigmenten, Bindemitteln, Leimmaterialien, Fixiermitteln, kationischen Mitteln und Papierverstärkungsmitteln, vermischt werden kann, und das Gemisch wird dann unter Verwendung einer gewöhnlichen Vorrichtung, wie z. B. einer Fourdrinier-Papiermaschine oder einer Zylinder-Papiermaschine, zu Blättern verarbeitet. Anstelle dieser Träger können auch synthetische Papiere oder Plastikfilme verwendet werden. Die Dicke des Trägers liegt bevorzugt im Bereich von 10 bis 250 µm, und das Flächengewicht des Trägers liegt bevorzugt im Bereich von 10 bis 250 g/m². Der Träger kann mit

einer Bildempfangsschicht (d. h. einer Tintenempfangsschicht) und einer Rückseitenschicht versehen werden, oder diese Schichten können auf dem Träger aufgebracht werden, nachdem eine Grund- bzw. Zwischenschicht, hergestellt z. B. unter Verwendung von Stärke, Polyvinylalkohol oder dgl., auf dem Träger aufgebracht wurde. Der Träger kann ebenfalls unter Verwendung einer Kalandervorrichtung, wie z. B. eines Maschinenkalenders, eines TG-Kalenders oder eines Weichkalenders, eben gemacht werden. Der Träger, der entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist bevorzugt ein Papier oder ein Plastikfilm, dessen beide Seiten mit einem Polyolefin (z. B. mit Polyethylen, Polystyrol, Polyethylenterephthalat, Polybuten oder einem Copolymer davon) beschichtet wurden. Es ist bevorzugt, dass ein Polyolefin verwendet wird, zu dem ein weißes Pigment (wie z. B. Titanoxid oder Zinkoxid) oder ein färbender Bestandteil (wie z. B. Cobaltblau, Ultramarin oder Neodymoxid) gegeben wurde.

[0207] Die Bildempfangsschicht (bzw. Tintenempfangsschicht), die auf dem Träger aufgebracht ist, enthält ein Pigment und ein Bindemittel. Das Pigment ist bevorzugt ein weißes Pigment. Beispiele für die weißen Pigmente umfassen weiße anorganische Pigmente, wie z. B. Calciumcarbonat, Kaolin, Talk, Ton, Diatomeenerde, synthetisches amorphes Siliciumoxid, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat, Calciumsilikat, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Lithopon, Zeolith, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Titandioxid, Zinksulfid oder Zinkcarbonat, und organische Pigmente, wie z. B. Styrolpigmente, Acrylpigmente, Harnstoffharze oder Melaminharze. Das weiße Pigment, das in der Bildempfangsschicht enthalten ist, ist bevorzugt ein poröses anorganisches Pigment und besonders bevorzugt ein synthetisches amorphes Siliciumoxid mit einer großen Porenoberfläche. Das synthetische amorphe Siliciumoxid kann entweder ein Kieselsäureanhydrid, erhalten unter Anwendung eines Trockenherstellungsverfahrens, oder ein Kieselsäurehydrat, erhalten unter Anwendung eines Nassherstellungsverfahrens, sein, aber es ist bevorzugt, dass ein Kieselsäurehydrat verwendet wird.

[0208] Beispiele für die Bindemittel, die in der Bildempfangsschicht enthalten sein können, umfassen wasserlösliche Polymere, wie z. B. Polyvinylalkohol, Silanol-modifizierten Polyvinylalkohol, Stärke, kationisierte Stärke, Casein, Gelatine, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon, Polyalkylenoxide oder Polyalkylenoxidderivate, und in Wasser dispergierbare Polymere, wie z. B. einen Styrol-Butadien-Latex oder eine Acrylemulsion. Diese Bindemittel können einzeln oder in Form eines Gemisches von zwei oder mehr Bindemitteln verwendet werden. Polyvinylalkohol und Silanolmodifizierter Polyvinylalkohol werden bevorzugt verwendet, da sie fest an dem Pigment anhaften und verhindern, dass sich die Bildempfangsschicht vom Träger ablöst.

[0209] Die Bildempfangsschicht kann, zusätzlich zu dem Pigment und dem Bindemittel, ein Fixiermittel, ein Mittel, das Beständigkeit gegenüber Wasser verleiht, ein Mittel, das die Beständigkeit gegenüber Licht verbessert, ein oberflächenaktives Mittel oder andere Additive enthalten.

[0210] Es ist bevorzugt, dass das Bindemittel, das zu der Bildempfangsschicht gegeben wurde, immobilisiert ist, und für diesen Zweck wird bevorzugt ein polymeres Fixiermittel verwendet.

[0211] Beispiele für die polymeren Fixiermittel werden in den Veröffentlichungen JP-A-48-28325, JP-A-54-74430, JP-A-54-124726, JP-A-55-22766, JP-A-55-142339, JP-A-60-23850, JP-A-60-23851, JP-A-60-23852, JP-A-60-23853, JP-A-60-57836, JP-A-60-60643, JP-A-60-118834, JP-A-60-122940, JP-A-60-122941, JP-A-60-122942, JP-A-60-235134 und JP-A-1-161236 sowie in den US-Patenten Nr. 2484430, Nr. 2548564, Nr. 3148061, Nr. 3309690, Nr. 4115124, Nr. 4124386, Nr. 4193800, Nr. 4273853, Nr. 4282305 und Nr. 4450224 beschrieben. Ein Bildempfangsmaterial, das das polymere Fixiermittel enthält, das in der JP-A-1-161236 (Seiten 212 bis 215) beschrieben wird, wird bevorzugt verwendet. Wenn das polymere Fixiermittel verwendet wird, das in dieser Patentveröffentlichung beschrieben wird, wird ein qualitativ hochwertiges Bild erhalten und gleichzeitig wird die Beständigkeit des Bildes gegenüber Licht verbessert.

[0212] Das Mittel, das Beständigkeit gegenüber Wasser verleiht, verbessert die Wasserbeständigkeit des Bildes. Das Mittel, das Beständigkeit gegenüber Wasser verleiht, ist bevorzugt ein kationisches Harz. Beispiele für die kationischen Harze umfassen Polyamidopolyaminepichlorhydrin, Polyethylenimin, Polyaminsulfon, Polydimethyldiallylammoniumchlorid, kationisches Polyacrylamid und kolloidales Siliciumoxid. Polyamidopolyaminepichlorhydrin wird bevorzugt als kationisches Harz verwendet. Die Menge an kationischem Harz liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 15 Gew.% und besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge an Feststoffen in der Tintenempfangsschicht.

[0213] Beispiele für die Mittel, die die Beständigkeit gegenüber Licht verbessern, umfassen Zinksulfat, Zinkoxid, Antioxidationsmittel auf der Basis sterisch gehinderter Amine sowie UV-Absorber auf der Basis von Benzophenon oder Benzotriazol. Zinksulfat wird bevorzugt verwendet.

[0214] Die oberflächenaktiven Mittel dienen als Beschichtungshilfsmittel, verhindern, dass sich die Bildempfangsschicht vom Träger ablöst, und verbessern die Gleiteigenschaften und die antistatischen Eigenschaften. Die oberflächenaktiven Mittel werden in den Veröffentlichungen JP-A-62-173463 und JP-A-62-183457 beschrieben. Anstelle des oberflächenaktiven Mittels kann eine organische Fluorverbindung verwendet werden. Es werden bevorzugt hydrophobe organische Fluorverbindungen verwendet. Beispiele für die organischen Fluorverbindungen umfassen Fluor enthaltende oberflächenaktive Mittel, ölige Fluorverbindungen (wie z. B. Fluoröl) und feste Fluorharze (wie z. B. Tetrafluorethylenharze). Beispiele für die organischen Fluorverbindungen werden in den Veröffentlichungen JP-B-57-9053 (Spalten 8 bis 17), JP-A-61-20994 und JP-A-62-135826 beschrieben. Beispiele für andere Additive, die zu der Tintenempfangsschicht gegeben werden können, umfassen Pigmentdispergiermittel, Verdickungsmittel, Mittel, die eine Schaumbildung verhindern, Farbstoffe, Fluoreszenzaufheller, antiseptische Mittel, Mittel zum Einstellen des pH-Wertes, Mattierungsmittel, Härtungsmittel und dgl. Die Tintenempfangsschicht kann aus einer Schicht oder aus zwei Schichten bestehen.

[0215] Das Aufzeichnungspapier oder der Aufzeichnungsfilm kann eine Rückseitenschicht umfassen. Beispiele für die Bestandteile, die in diese Schicht eingebracht werden können, umfassen weiße Pigmente, Bindemittel und andere Bestandteile. Beispiele für die weißen Pigmente, die in der Rückseitenschicht enthalten sein können, umfassen weiße anorganische Pigmente, wie z. B. ausgefälltes Calciumcarbonat, schweres Calciumcarbonat, Kaolin, Talk, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Titandioxid, Zinkoxid, Zinksulfid, Zinkcarbonat, Satinweiß, Aluminiumsilikat, Diatomeenerde, Calciumsilikat, Magnesiumsilikat, synthetisches amorphes Siliciumoxid, kolloidales Siliciumoxid, kolloidales Aluminiumoxid, Pseudoböhmit, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid, Lithopon, Zeolith, hydrolysierten Halloysit, Magnesiumcarbonat oder Magnesiumhydroxid, und organische Pigmente, wie z. B. Styrolkunststoffpigmente, Acrylkunststoffpigmente, Polyethylen, Mikrokapseln, Harnstoffharze oder Melaminharze.

[0216] Beispiele für die Bindemittel, die in der Rückseitenschicht enthalten sein können, umfassen wasserlösliche Polymere, wie z. B. Styrol/Maleat-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere, Polyvinylalkohol, Silanol-modifizierten Polyvinylalkohol, Stärke, kationisierte Stärke, Casein, Gelatine, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose oder Polyvinylpyrrolidon, und in Wasser dispergierbare Polymere, wie z. B. ein Styrol-Butadien-Latex oder eine Acrylemulsion. Andere Bestandteile, die in der Rückseitenschicht enthalten sein können, umfassen Mittel, die eine Schaumbildung verhindern, Entschäumungsmittel, Farbstoffe, Fluoreszenzaufheller, antiseptische Mittel, Mittel, die die Beständigkeit gegenüber Wasser verbessern, und dgl.

[0217] Zu einer Schicht (einschließlich der Rückseitenschicht) des Tintenstrahlauzeichnungspapiers oder Tintenstrahlauzeichnungsfilms kann ein Polymerlatex gegeben werden. Der Polymerlatex wird verwendet, um die Filmeigenschaften zu verbessern, z. B. um die Formbeständigkeit des Films zu verbessern und um ein Aufrollen, ein Anhaften oder eine Rissbildung zu verhindern. Die Polymerlatexmaterialien werden in den Veröffentlichungen JP-A-62-245258, JP-A-62-1316648 und JP-A-62-110066 beschrieben. Wenn ein Polymerlatex mit einer niedrigen Glasübergangstemperatur (40°C oder weniger) zu einer Schicht mit einem Fixiermittel gegeben wird, wird verhindert, dass die Schicht Risse bildet oder dass sich die Schicht aufrollt. Wenn ein Polymerlatex mit einer hohen Glasübergangstemperatur in die Rückseitenschicht eingebracht wird, wird ebenfalls ein Aufrollen verhindert.

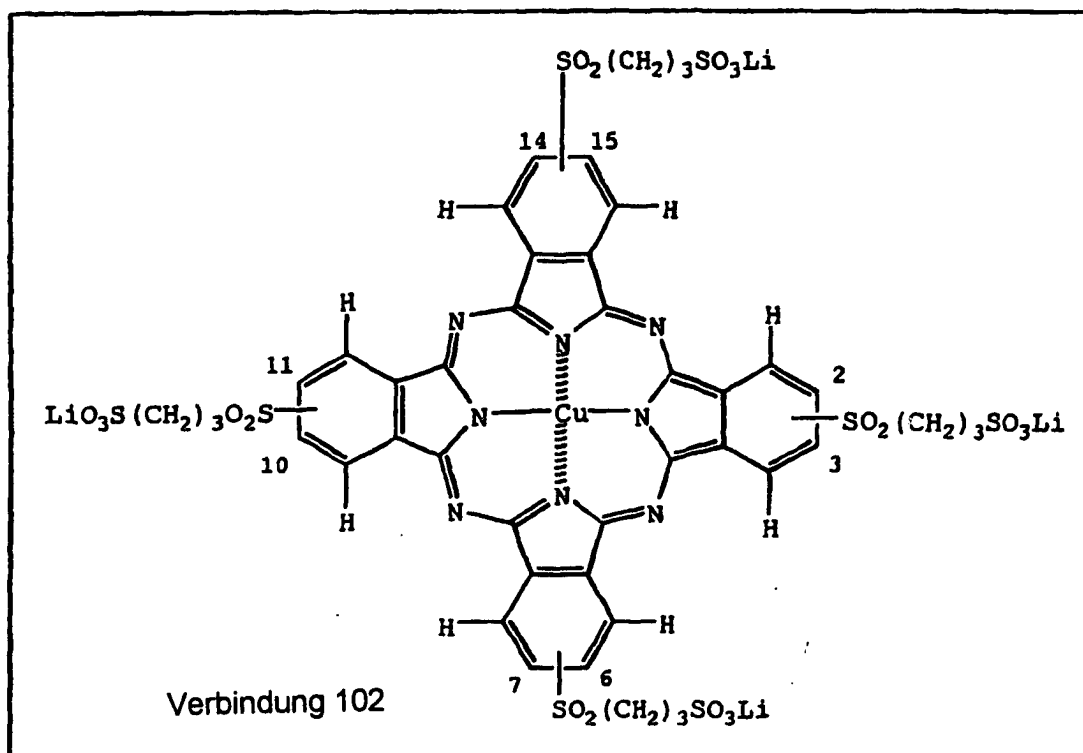
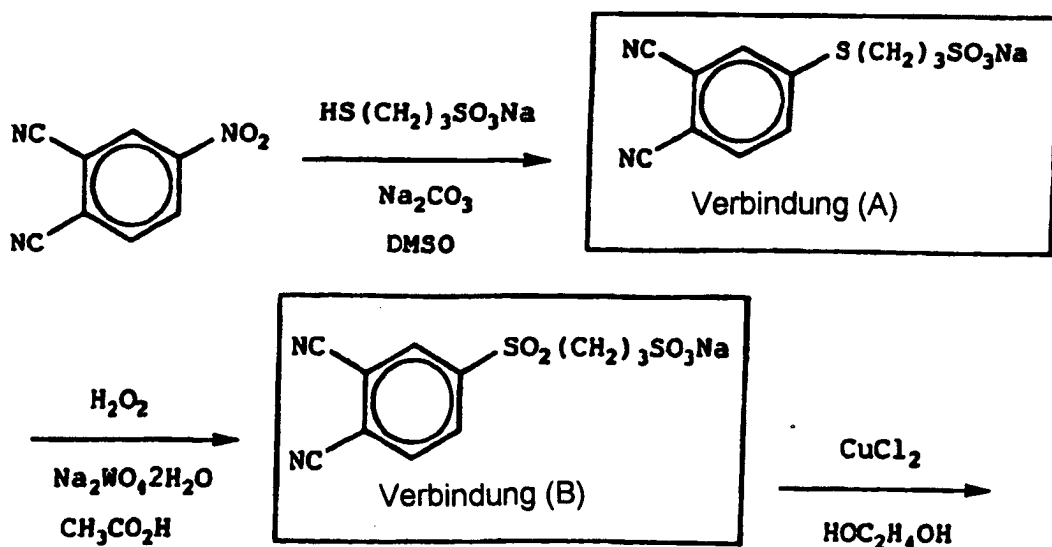
[0218] Die Tinte entsprechend der vorliegenden Erfindung kann in einer Vielzahl von Tintenstrahlauzeichnungssystemen verwendet werden, wie z. B. in einem System, in dem die Tinte unter Anwendung elektrostatischer Kräfte versprüht wird, in einem drop-on-demand-System (Druckpulssystem), in dem der Druck verwendet wird, der von einem oszillierenden piezoelektrischen Element erzeugt wird, in einem akustischen Tintenstrahlensystem, in dem elektrische Signale in Schallwellen umgewandelt werden, die einen Druck erzeugen, der die Tinte versprüht, oder in einem thermischen Tintenstrahlensystem, in dem die Tinte erwärmt wird, so dass sich Blasen bilden, und der von den Blasen erzeugte Druck die Tinte versprüht. Das Tintenstrahlauzeichnungssystem kann auch ein System sein, in dem sehr viele kleine Tröpfchen einer sogenannten „Phototinte“ mit einer geringen Konzentration versprüht werden, ein System, in dem mehrere Tinten mit fast dem gleichen Farbton, aber mit unterschiedlicher Konzentration versprüht werden, wodurch die Bildqualität verbessert wird, oder ein System, in dem eine farblose, transparente Tinte verwendet wird.

Beispiele:

(Synthesebeispiele)

[0219] Beispiele für die Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Farbstoffgemische sind im Folgenden angegeben. In den Beispielen beziehen sich die Temperaturangaben auf Grad Celsius.

[0220] Ein repräsentatives Farbstoffgemisch kann z. B. entsprechend dem folgenden Syntheschema erhalten werden. In den folgenden Beispielen ist λ_{\max} die Wellenlänge der maximalen Absorption, und ϵ_{\max} ist der molare Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge der maximalen Absorption.



Synthesebeispiel 1: Herstellung der Verbindung A

[0221] 26,0 g 4-Nitrophthalonitril (hergestellt von Tokyo Kasei) wurden unter einer Stickstoffatmosphäre in 200 ml DMSO (Dimethylsulfoxid) gelöst, und zu der erhaltenen Lösung wurden unter Rühren bei einer Temperatur von 20°C 30,3 g Natrium-3-mercaptopropansulfonat (hergestellt von Aldrich) gegeben. Zu der erhaltenen Lösung wurden unter Rühren bei einer Temperatur von 20°C allmählich 24,4 g wasserfreies Natriumcarbonat gegeben. Danach wurde die Reaktionslösung unter Rühren auf 30°C erwärmt, und dann wurde die Lösung bei dieser Temperatur 1 Stunde lang gerührt. Nachdem die Lösung auf 20°C abgekühlt worden war, wurde die Re-

aktionslösung unter Verwendung einer Nutsche filtriert, das Filtrat wurde in 15000 ml Ethylacetat gegossen, wobei sich Kristalle bildeten, dann wurde das Gemisch bei Raumtemperatur 20 Minuten lang gerührt, und dann wurden die ausgefallenen Rohkristalle unter Verwendung einer Nutsche abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Rohkristalle wurden in Methanol/Ethylacetat umkristallisiert, wobei 42,5 g der Verbindung A erhalten wurden. ¹H-NMR (DMSO-d₆), δ-Werte, TMS-Standard: 1,9-2,0 (2H, t); 2,5-2,6 (2H, m); 3,2-3,3 (2H, t); 7,75-7,85 (1H, d); 7,93-8,03 (1H, d); 8,05-8,13 (1H, s).

Synthesebeispiel 2: Herstellung der Verbindung B

[0222] 42,4 g der Verbindung 1 wurden in 300 ml Essigsäure gelöst, und zu der erhaltenen Lösung wurden unter Rühren bei einer Temperatur von 20°C 2,5 g Na₂WO₄·2H₂O gegeben. Danach wurde die Lösung unter Verwendung eines Eisbades auf 10°C abgekühlt. Zu der Lösung wurden allmählich tropfenweise 35 ml einer wässrigen Wasserstoffperoxidlösung (30%ig) gegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass sich die Lösung nicht zu stark erwärmte. Nachdem die Lösung 30 Minuten bei einer Temperatur im Bereich von 15 bis 20°C gerührt worden war, wurde die Reaktionslösung auf eine Temperatur von 60°C erwärmt und dann bei dieser Temperatur 1 Stunde lang gerührt. Nachdem die Lösung auf 20°C abgekühlt worden war, wurde die Reaktionslösung in 1500 ml Ethylacetat gegossen, und das Gemisch wurde bei dieser Temperatur 30 Minuten lang gerührt, und dann wurden die ausgefallenen Rohkristalle unter Verwendung einer Nutsche abfiltriert, mit 200 ml Ethylacetat gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen Rohkristalle wurden in der Wärme mit Methanol/Ethylacetat gewaschen und gereinigt, wobei 41,0 g der Verbindung B erhalten wurden. ¹H-NMR (DMSO-d₆), δ-Werte, TMS-Standard: 1,8-1,9 (2H, t); 2,4-2,5 (2H, m); 3,6-3,7 (2H, t); 8,3-8,4 (1H, d); 8,4-8,5 (1H, d); 8,6-8,7 (1H, s).

Synthesebeispiel 3: Herstellung der Verbindung 102

[0223] In einem 3-Halskolben mit Kühler wurden 40,36 g der Verbindung B bei 80°C unter einer Stickstoffatmosphäre in 80 ml Ethylenglycol gelöst. Zu der Lösung wurden unter Rühren 4,0 g Kupfer(II)chlorid (wasserfrei) gegeben, und nachdem die Lösung auf eine Temperatur von 100°C erwärmt worden war, wurde die Lösung bei dieser Temperatur 2 Stunden lang gerührt und danach auf eine Temperatur von 60°C abgekühlt. Danach wurden allmählich 200 ml Methanol zu der Lösung gegeben, und das Gemisch wurde 30 Minuten lang unter Rückfluss erwärmt. Nachdem das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde der ausgefallene Niederschlag mittels Filtration abgetrennt und mit 150 ml Methanol gewaschen. Die erhaltenen Rohkristalle wurden in 150 ml einer wässrigen 0,1N LiOH-Lösung gelöst, unlösliche Bestandteile wurden mittels Filtration abgetrennt, und nachdem die Lösung auf eine Temperatur von 60°C erwärmt worden war, wurden 50 ml Dimethylacetamid (DMAc) zu der Lösung gegeben. Während die Temperatur der Lösung bei 80°C gehalten wurde, wurden allmählich 300 ml Ethanol zugegeben, und die Lösung wurde dann 30 Minuten lang unter Rückfluss erwärmt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt worden war, wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und dann mit erwärmtem Methanol gewaschen. Diese Prozedur (die Zugabe von Ethanol zu einer wässrigen Lithiumhydroxidlösung der Verbindung und das Umfällen) wurde zweimal wiederholt. Die Reinigung wurde mittels Gelpermeationschromatographie (SEPHADEX™ LH-20, hergestellt von Pharmacia; Eluent: Wasser) durchgeführt, wobei 24,2 g der Verbindung 102 erhalten wurden. Die Verbindung wurde unter Anwendung des folgenden Verfahrens identifiziert. Die Analyse umfasste die Massenspektroskopie (LC/MS (Modell TSQ-7000, LC: Modell HP-1090); LC-Säule (TSK-Gel ODS80Ts, 2 × 150 mm, Detektierung: 580(±)20 nm & MCD); Eluent und Fließgeschwindigkeit (Wasser/Methanol, 0,1 % Essigsäure/Triethylamin-Puffer, 0,2 ml/Minute); LC/MS Ionisierung; ESI-negativ), und die Verbindung wurde anhand der Peaks des LC-Chromatogramms und des MS-Spektrums identifiziert. Dabei stellte sich heraus, dass die erhaltene Verbindung die gewünschte, erfindungsgemäß verwendete Phthalocyaninverbindung war. Das Gegenkation M der ionischen hydrophilen Gruppe (-SO₃M) wurde mittels Ionenchromatographie und Atomabsorptionsspektroskopie analysiert, wobei sich M = Li/Na = 9/1 ergab. λ_{max} = 628,8 nm; ε_{max} = 64100 (in H₂O).

[0224] Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen genauer beschrieben.

[Beispiel 1]

<Löslichkeit>

[0225] 32,8 mg (2,0 × 10⁻⁵ Mol) der Phthalocyaninverbindung (171) wurden abgewogen, und dann wurde entionisiertes Wasser bis zu einem Volumen von 100 ml zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde 10 Minuten lang bei 25°C gerührt, wobei eine Probelösung erhalten wurde. Eine andere Probelösung wurde in der gleichen Weise hergestellt, mit der Ausnahme, dass Methanol als mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel

anstelle des entionisierten Wassers verwendet wurde. Weiterhin wurden Probelösungen mit jeweils entionisiertem Wasser oder Methanol unter Verwendung von äquimolaren Mengen von Phthalocyaninverbindungen hergestellt, die sich nur hinsichtlich des Gegenkations (Gegenkation: ein Natriumion, ein Kaliumion oder ein Ammoniumion) von der erfindungsgemäß verwendeten Verbindung unterschieden.

[0226] In der folgenden Tabelle bedeutet der Ausdruck „171-Na-Salz“ in der Spalte „Verbindung Nr.“ z. B. eine Verbindung mit der gleichen Struktur wie die der Phthalocyaninverbindung 171, mit der Ausnahme, dass das Gegenkation Natrium ist. Diese Phthalocyaninverbindungen mit unterschiedlichen Gegenkationen wurden unter Verwendung eines Ausgangsmaterials, Zwischenproduktes oder Reaktionsteilnehmers mit einem bestimmten Gegensalz im Fall von Verbindungen, in denen das Gegenkation ein Lithiumion, Natriumion oder Kaliumion war, und durch Austauschen des Gegensalzes der Verbindung mit einem Kaliumsalz im Fall von Verbindungen, in denen das Gegenkation ein Ammoniumion war, hergestellt. Die Art und der Anteil des Gegenkations wurden mittels Ionenchromatographie bestimmt, und es stellte sich heraus, dass in jeder Verbindung 90% oder mehr der Gegenkationen dem gewünschten Gegenkation entsprach.

[0227] Der Lösungszustand jeder Probelösung wurde mit den folgenden drei Verfahren bewertet: (1) die Gegenwart oder Abwesenheit von ungelösten Bestandteilen wurde mit dem bloßen Auge visuell überprüft; (2) nach dem Filtrieren unter Verwendung eines Mikrofilters mit einer mittleren Porengröße von 0,25 µm wurde die Gegenwart oder Abwesenheit von ungelösten Bestandteilen auf dem Filter überprüft, und (3) die Lösung wurde abfiltriert und das Absorptionsspektrum der Lösung wurde aufgenommen, und wenn die gemessene Absorption 90% oder weniger der Absorption entsprach, die mit dem molaren Absorptionskoeffizienten berechnet worden war, wurde davon ausgegangen, dass in der Probelösung unlösliche Bestandteile vorlagen. Probelösungen, die in allen Tests eine vollständige Lösung zeigten, wurden mit O bewertet, und Probelösungen, die in mindestens einem Test keine vollständige Lösung zeigten, wurden mit X bewertet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.

<Spektrale Absorptionseigenschaften>

[0228] Eine 2 gew.%ige wässrige Lösung der erfindungsgemäß verwendeten Phthalocyaninverbindung wurde mit destilliertem Wasser auf das 1000-fache verdünnt, und die erhaltene Lösung wurde mit einem Spektralphotometer unter den folgenden Messbedingungen untersucht. Das Absorptionsverhältnis b/a, erhalten aus der spektralen Absorptionskurve der in dem Beispiel verwendeten Phthalocyaninverbindung, ist in der folgenden Tabelle angegeben.

(Messbedingungen)

[0229] Verwendete Vorrichtung: Shimadzu Auto-Recording Spectrophotometer UV-260; Zelle: Quarzzelle; Lichtweglänge: 10 mm; Messtemperatur: 20°C; Verdünnungsmedium: destilliertes Wasser (pH: 7,0).

[Tabelle 21]

Verbindung Nr.	Gegenkation	Lösungsmittel		b/a-Wert	
		entionisiertes Wasser	Methanol		
171	Li	O	O	0,62	Erfindung
171-Na-Salz	Na	O	X	0,64	Vergleich
171-K-Salz	K	O	X	0,63	Vergleich
171-NH ₄ -Salz	NH ₄	O	X	0,54	Vergleich

[0230] Die Löslichkeit der Phthalocyaninverbindungen, deren spektrale Absorptionskurve die erfindungsgemäßen Kriterien erfüllt, in Wasser ist ausreichend hoch, unabhängig davon, welches Gegenkation die Verbindung hat. In Methanol ist jedoch nur die Phthalocyaninverbindung löslich, die ein Lithiumion als Gegenkation hat. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Löslichkeit von Phthalocyaninverbindungen in mit Wasser mischbaren

Lösungsmitteln deutlich verbessert werden kann, wenn lediglich ein geeignetes Gegenkation gewählt wird. Die Ergebnisse zeigen ebenfalls, dass die unterschiedlichen Gegenkationen kaum einen Einfluss auf die erfindungsgemäßen Absorptionskriterien haben.

[Beispiel 2]

[0231] Entionisiertes Wasser wurde bis zu einem Volumen von 1 l zu den folgenden Bestandteilen gegeben, und die erhaltene Lösung wurde 1 Stunde lang unter Erwärmen bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 40°C gerührt. Danach wurde der pH-Wert der Lösung mit einer 10 Mol/l KOH-Lösung auf 9 eingestellt, und dann wurde die Lösung unter Verwendung eines Mikrofilters mit einer mittleren Porengröße von 0,25 µm bei Unterdruck abfiltriert, wobei eine Tintenlösung für die Farbe Cyan erhalten wurde.

Zusammensetzung der Tintenlösung A:

erfindungsgemäßer Farbstoff (102)	6,80 g
Diethylenglycol	10,65 g
Glycerin 14,70 g	Diethylenglycolmonobutylether 12,70 g
Triethanolamin 0,65 g	Olefin E1010 0,9 g

[0232] Die Tintenlösungen B und C wurden in der gleichen Weise wie die Tintenlösung A hergestellt, mit der Ausnahme, dass andere Phthalocyaninverbindungen verwendet wurden, wie in der folgenden Tabelle angegeben. Weiterhin wurden die Vergleichstintenlösungen 1 bis 3 hergestellt, die Phthalocyaninverbindungen mit den in der Tabelle angegebenen Gegenkationen enthielten. Es wurde ebenfalls die Vergleichstintenlösung 4 hergestellt, die eine Phthalocyaninverbindung (Natriumsalz) mit einer spektralen Absorptionskurve enthielt, die nicht die erfindungsgemäßen Absorptionskriterien erfüllt. In der folgenden Tabelle bedeutet der Ausdruck „171-Na-Salz“ in der Spalte „Verbindung Nr.“ z. B. eine Verbindung mit der gleichen Struktur wie die der Phthalocyaninverbindung 171, mit der Ausnahme, dass das Gegenkation Natrium ist.

[0233] Wenn der Farbstoff variiert wurde, wurde der Farbstoff in einer Menge verwendet, die der Menge des Farbstoffes in der Tintenlösung A äquimolar war.

(Aufzeichnung und Bewertung der Bilder)

[0234] Jede der Tinten für die Tintenstrahlzeichnung (Tintenlösungen A bis C) und jede der Vergleichstinten (Vergleichstintenlösungen 1 bis 4) wurde wie folgt bewertet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 22 zusammengefasst. In der Tabelle wurden die Eigenschaften „Farbton“, „Abhängigkeit der Qualität des Bildes vom verwendeten Papier“, „Wasserbeständigkeit“ und „Lichtbeständigkeit“ bewertet, nachdem ein Bild mit jeder der Tintenzusammensetzungen auf einem Photoglanzpapier (PM Photographic Paper „KOTAKU“ (KA420PSK, EPSON), hergestellt von EPSON) unter Verwendung eines Tintenstrahldruckers (PM-700C, hergestellt von EPSON) erzeugt worden war.

<Farbton>

[0235] Das auf dem Photoglanzpapier erzeugte Bild wurde unter Verwendung eines Colorimeters anhand des Reflexionsspektrums bei Intervallen von 10 nm im Bereich von 390 bis 730 nm vermessen, und die Werte a^* und b^* wurden anhand des CIE (International Commission on Illumination)- $L^*a^*b^*$ -Farbraumsystems berechnet.

[0236] Durch einen Vergleich mit der Standardcyanfarbprobe (eine Farbe, definiert auf der Grundlage der colorimetrischen Messung von Farben, die von 21 Firmen, die Mitglieder der Japan Printing Machinery Manufacturers Association sind, zur Verfügung gestellt wurden, wobei das Drucken unter Verwendung der Japan Color Ink SF-90 und unter Verwendung von Japan Papier durchgeführt wurde, um eine möglichst geringe Farbdifferenz (ΔE) vom Mittelwert zu erhalten) wurde der bevorzugte Cyanfarbton wie folgt definiert:

- L*: im Bereich von $53,6 \pm 0,2$,
- O: a^* (im Bereich von $-35,9 \pm 6$) und b^* (im Bereich von $-50,4 \pm 6$)
- Δ : nur a^* oder b^* (in dem bevorzugten Bereich, wie für O beschrieben)
- X: weder a^* noch b^* (beide außerhalb des bevorzugten Bereichs, wie für O beschrieben)

[0237] Die colorimetrischen Werte der Standardcyanfarbprobe der JAPAN Color, die als Referenz verwendet wurde, sind im Folgenden angegeben:

L*: 53,6 ± 0,2
a*: -37,4 ± 0,2
b*: -50,2 ± 0,2
ΔE: 0,4 (0,1 bis 0,7)

(1) Drucker:

MANLORAND R-704; Tinte: JAPAN Color SF-90; Papier: TOKUHISHI ART.

(2) Colorimetrie:

Colorimeter: X-Rite 938; 0/45, D50, 2 deg, black backing.

<Abhängigkeit der Qualität des Bildes vom verwendeten Papier>

[0238] Der Farbton eines Bildes, erzeugt auf dem zuvor beschriebenen Photoglanzpapier, und der Farbton eines Bildes, erzeugt auf einem PPC Normalpapier, wurden miteinander verglichen. Die Bewertung wurde wie folgt durchgeführt: A (gut), wenn der Unterschied zwischen den Bildern gering war; und B (schlecht), wenn der Unterschied zwischen den Bildern groß war.

<Wasserbeständigkeit>

[0239] Das Photoglanzpapier mit dem darauf erzeugten Bild wurde 1 Stunde lang bei Raumtemperatur getrocknet, dann 10 Sekunden lang in entionisiertes Wasser eingetaucht und danach bei Raumtemperatur getrocknet. Dann wurde überprüft, ob ein Ausbluten der Farben stattgefunden hatte: A (kein Ausbluten); B (leichtes Ausbluten); C (deutliches Ausbluten).

<Lichtbeständigkeit>

[0240] Das Photoglanzpapier mit dem darauf erzeugten Bild wurde 7 Tage lang mit Licht aus einer Xenonlampe (85000 Lux) unter Verwendung der Vorrichtung Atlas Weather-o-meter C. I65, hergestellt von Atlas (Illinois, U.S.A.) bestrahlt. Die Bilddichten vor und nach dem Bestrahlen mit Xenonlicht wurden unter Verwendung eines Reflexionsdensitometers (X-Rite 310TR) gemessen, und die Restmenge an Farbstoff wurde bestimmt. Die Reflexionsdichte wurde an den Dichtepunkten 1, 1,5 und 2,0 gemessen. Die Restmenge an Farbstoff wurde wie folgt bewertet: A (70% oder mehr bei jeder optischen Dichte); B (weniger als 70% an einem oder zwei Punkten); C (weniger als 70% bei allen Dichten).

<Beständigkeit im Dunkeln unter dem Einfluss von Wärme>

[0241] Das Photoglanzpapier mit dem darauf erzeugten Bild wurde 7 Tage lang bei 80°C und 15% RF gelagert. Die Bilddichte vor und nach dem Lagern wurde mit einem Reflexionsdensitometer (X-Rite 310TR) gemessen, und die Restmenge an Farbstoff wurde bestimmt. Die Restmenge an Farbstoff wurde bei den Reflexionsdichten 1, 1,5 und 2,0 gemessen. Die Restmenge an Farbstoff wurde wie folgt bewertet: A (90% oder mehr bei jeder optischen Dichte); B (weniger als 90% an zwei Punkten); C (weniger als 90% bei allen Dichten).

<Beständigkeit gegenüber Ozongas>

[0242] Das Photoglanzpapier mit dem darauf erzeugten Bild wurde 7 Tage lang in einem Behälter gelagert, in den im Dunkeln bei Raumtemperatur ein Ozongasstrom mit einer Ozonkonzentration von 0,5 ± 0,1 ppm eingeleitet wurde, der von einem Ozongenerator (hergestellt von Siemens; Betriebsspannung 5 kV, Wechselstrom; es wurde trockene Luft durch den Ozongenerator geleitet) erzeugt worden war. Die Bilddichte vor und nach dem Lagern unter der Ozongasatmosphäre wurde mit einem Reflexionsdensitometer (X-Rite 310TR) gemessen, und die Restmenge an Farbstoff wurde bestimmt. Die Reflexionsdichte wurde bei den Punkten 1, 1,5 und 2,0 gemessen. Die Ozongaskonzentration in dem Behälter wurde unter Verwendung einer Ozongaskontrollleinheit (Modell OZG-EM-01), hergestellt von APPLICS, überwacht. Die Restmenge an Farbstoff wurde wie folgt bewertet: A (70% oder mehr bei jeder optischen Dichte); B (weniger als 70% an einem oder zwei Punkten); C (weniger als 70% bei allen Dichten).

<Spektrale Absorptionseigenschaften>

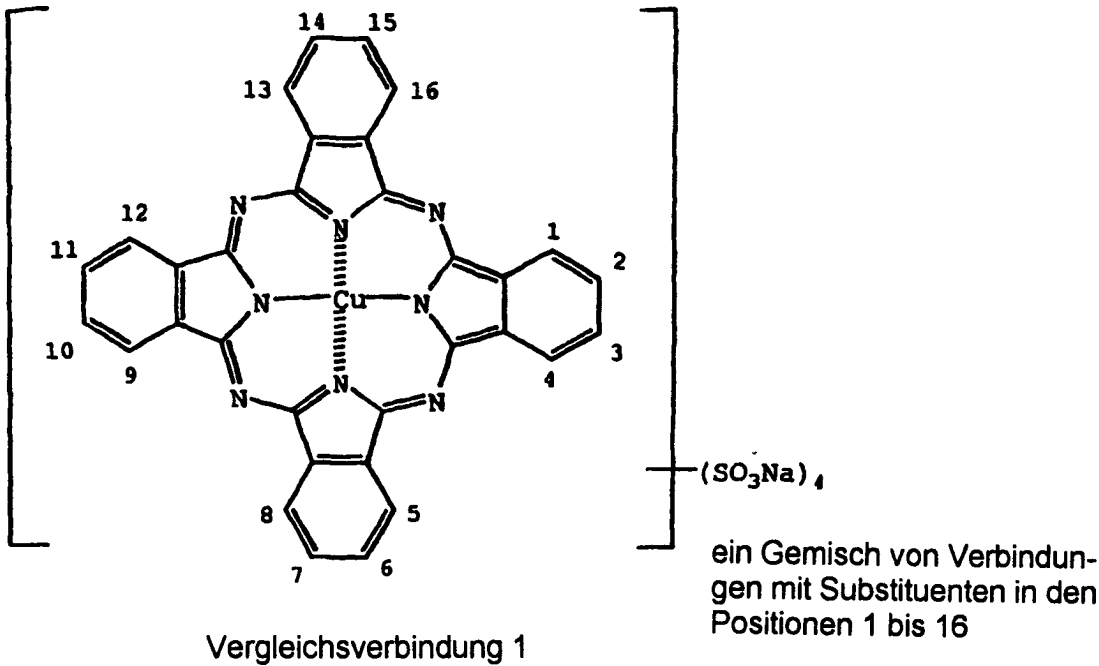
[0243] Das Absorptionsverhältnis b/a der Phthalocyaninverbindung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 unter Verwendung der spektralen Absorptionskurve bestimmt.

<Bronze-Phänomen>

[0244] Das Photoglanzpapier mit dem darauf erzeugten Bild wurde 24 Stunden lang getrocknet, und dann wurde mit dem bloßen Auge visuell überprüft, ob ein Bronze-Phänomen auftrat. Eine Probe, bei der das Bronze-Phänomen nicht auftrat, wurde mit O bewertet, und eine Probe, bei der das Bronze-Phänomen auftrat, wurde mit X bewertet. Wenn das Bronze-Phänomen auftritt, wird die Druckdichte geringer als die eines Bildes, bei dem kein Bronze-Phänomen auftritt. Deshalb tritt ein Bronze-Phänomen auf, wenn die Druckdichte abnimmt.

[Tabelle 22]

Tintenlösung	Verbindung Nr.	Gegenkation	Farbton	Abhängigkeit der Qualität des Bildes vom verwendeten Papier	Wasserbeständigkeit	Lichtbeständigkeit	Beständigkeit im Dunkeln unter dem Einfluss von Wärme	Ozonbeständigkeit	b/a-Wert	Bronze-Phänomen
A	171	Li	O	A	A	A	A	A	0,62	O
B	102	Li	O	A	A	A	A	A	0,74	O
C	172	Li	O	A	A	A	A	A	0,67	O
Vergleichsbeispiel 1	171-Na-Salz	Na	O	A	A	A	A	A	0,64	X
Vergleichsbeispiel 2	171-K-Salz	K	O	A	A	A	A	A	0,63	X
Vergleichsbeispiel 3	171-NH ₄ -Salz	NH ₄	O	A	A	A	A	A	0,54	X
Vergleichsbeispiel 4	Vergleichsverbindung 1	Na	Δ	B	B	B	A	C	1,00	O



[0245] Die in der Tabelle zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass, wenn eine Phthalocyaninverbindung mit einer spezifischen spektralen Absorptionskurve und einer spezifischen Struktur verwendet wird, eine Tinte für die Tintenstrahlauzeichnung erhalten wird, die die Erzeugung eines Bildes mit einem hervonagenden (Farb-)ton sowie einer hervorragenden Beständigkeit gegenüber Wasser, Licht und Ozon ermöglicht, wobei die Bildqualität kaum von der Art des verwendeten Papiers abhängt, und dass, wenn das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe kein Lithiumion ist, das Bronze-Phänomen auftritt.

[0246] Die in der Tabelle zusammengefassten Ergebnisse zeigen weiterhin, dass, wenn eine Phthalocyaninverbindung verwendet wird, die nicht die erfindungsgemäßen Absorptionskriterien erfüllt und die keine Aggregate bildet, der (Farb-)ton und die Beständigkeit schlecht sind, obwohl kein Bronze-Phänomen auftritt, selbst wenn das Gegenkation ein Natriumion ist.

[Beispiel 3]

[0247] Unter Verwendung der in Beispiel 2 hergestellten Tintenpatrone wurde ein Bild auf dem Photoglanzpapier EX für die Tintenstrahlauzeichnung, hergestellt von Fuji Photo Film Co., Ltd., erzeugt, wobei der gleiche Drucker wie in Beispiel 2 verwendet wurde, und die Bewertung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt. Dabei wurden die gleichen Ergebnisse wie in Beispiel 2 erhalten.

[Beispiel 4]

[0248] Die Tinte, die in Beispiel 2 hergestellt worden war, wurde in die Patrone des Tintenstrahldruckers BJ-F850 (hergestellt von CANON) eingefüllt, und unter Verwendung dieses Druckers wurde ein Bild auf dem Photoglanzpapier GP-301, hergestellt von der gleichen Firma, erzeugt und in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 bewertet. Dabei wurden die gleichen Ergebnisse wie in Beispiel 2 erhalten.

[Beispiel 5]

[0249] Ein Test wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass der Test wie folgt geändert wurde. Es wurde ein Test durchgeführt, um die Beständigkeit gegenüber oxidierenden Gasen zu bestimmen, wobei die Bedingungen im Freien simuliert wurden, um die Beständigkeit gegenüber oxidierenden Gasen, wie z. B. Abgasen aus Kraftfahrzeugen, in Kombination mit Sonnenlicht zu testen, wobei eine Fluoreszenzlichtbestrahlungskammer mit einer relativen Feuchtigkeit von 80% und einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 120 ppm verwendet wurde, wie in der Veröffentlichung N. Iwano et al., Journal of Imaging Science and Technology, Band 38, 140-142 (1994) beschrieben. Dabei wurden die gleichen Ergebnisse wie in Beispiel 2 erhalten.

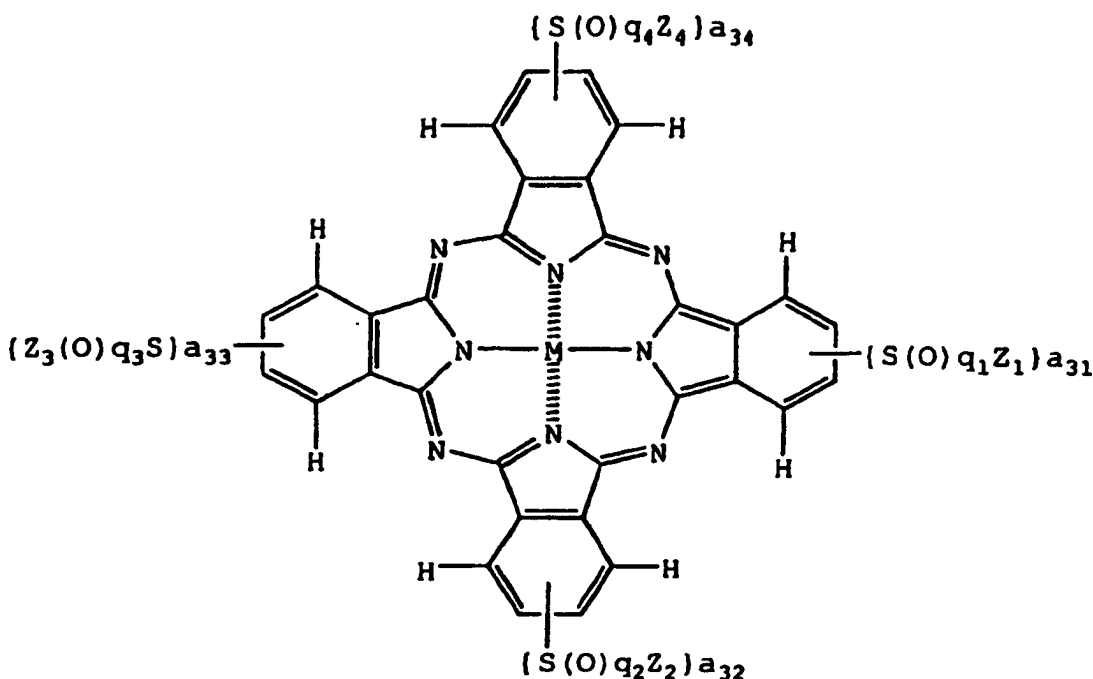
worin $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ und R_8 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Aralkylgruppe, eine Arylgruppe, eine heterocyclische Gruppe, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Amidogruppe, eine Arylaminogruppe, eine Ureidogruppe, eine Sulfamoylaminogruppe, eine Alkylthiogruppe, eine Arylthiogruppe, eine Alkoxy-carbonylaminogruppe, eine Sulfonamidogruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Alkoxy-carbonylgruppe, eine heterocyclische Oxygruppe, eine Azogruppe, eine Acyloxygruppe, eine Carbamoyloxygruppe, eine Silyloxygruppe, eine Aryloxycarbonylgruppe, eine Aryloxycarbonylaminogruppe, eine Imidogruppe, eine heterocyclische Thiogruppe, eine Sulfinylgruppe, eine Phosphorylgruppe oder eine Acylgruppe bedeuten, wobei jede dieser Gruppen weiterhin substituiert sein kann;

W_1, W_2, W_3 und W_4 haben jeweils unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung wie $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ und R_8 , oder bedeuten eine Sulfonylsulfamoylgruppe oder eine Acylsulfamoylgruppe, wobei jede dieser Gruppen weiterhin substituiert sein kann, mit der Maßgabe, dass mindestens eine der Gruppen W_1, W_2, W_3 und W_4 eine ionische hydrophile Gruppe ist oder mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert ist, mit der Maßgabe, dass das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe ein Lithiumion ist; l, m, n und p bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2; und M ist ein Wasserstoffatom, ein Metallelement, ein Metalloxid, ein Metallhydroxid oder ein Metallhalogenid,

wobei mindestens eine elektronenanziehende Gruppe als Substituent an eine β -Position des Phthalocyanin-kerns gebunden ist.

2. Tinte nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der Formel (I) durch die folgende Formel (II) dargestellt wird:

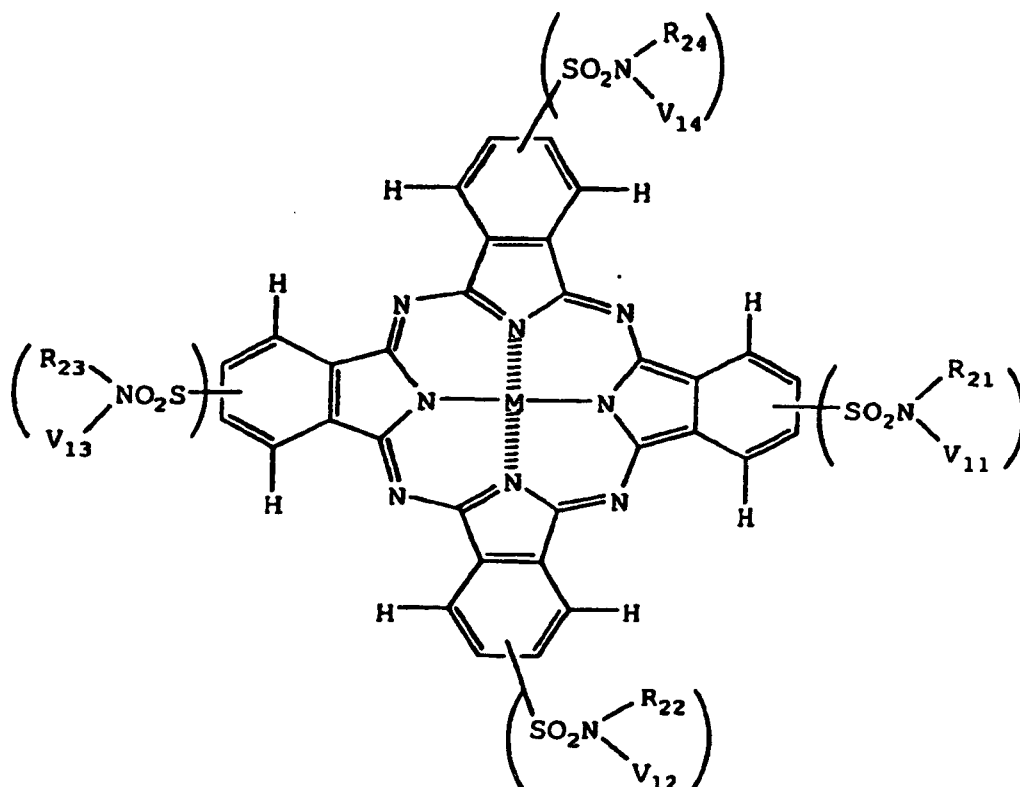
Formel (II)



worin Z_1, Z_2, Z_3 und Z_4 jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe bedeuten, q_1, q_2, q_3 und q_4 bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, a_{31}, a_{32}, a_{33} und a_{34} , bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, M hat die gleiche Bedeutung wie M in der Formel (I), und mindestens eine der Gruppen Z_1, Z_2, Z_3 und Z_4 ist mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert, mit der Maßgabe, dass das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe ein Lithiumion ist.

3. Tinte nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der Formel (I) durch die folgende Formel (III) dargestellt wird:

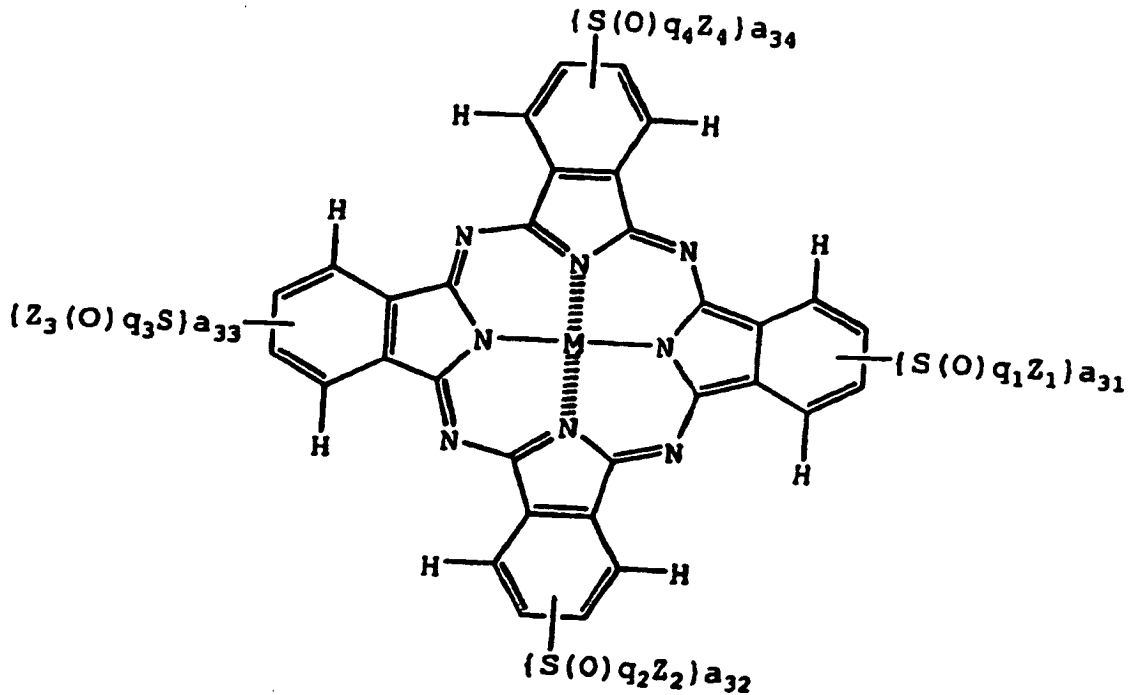
Formel (III)



worin R_{21} , R_{22} , R_{23} , und R_{24} jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe bedeuten, V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} bedeuten jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe, M hat die gleiche Bedeutung wie M in der Formel (I), und mindestens eine der Gruppen R_{21} , R_{22} , R_{23} , R_{24} , V_{11} , V_{12} , V_{13} und V_{14} ist mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert, mit der Maßgabe, dass das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe ein Lithiumion ist.

4. Tinte nach Anspruch 2, wobei in der Formel (II) $q_1=q_2=q_3=q_4=2$ ist.
5. Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung, umfassend die Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 4.
6. Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren, umfassend das Erzeugen eines Bildes auf einem Bildempfängsmaterial unter Verwendung der Tinte für die Tintenstrahlaufzeichnung nach Anspruch 5, wobei das Bildempfängsmaterial einen Träger umfasst, auf dem eine Bildempfangsschicht mit weißen anorganischen Pigmentteilchen aufgebracht ist.
7. Verfahren zum Unterdrücken der Entfärbung eines aufgezeichneten Bildes unter dem Einfluss von Ozongas, umfassend das Erzeugen eines Bildes unter Verwendung der Tinte nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
8. Wasserlösliche Phthalocyaninverbindung, dargestellt durch die folgende Formel (IV):

Formel (IV):



worin Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 jeweils unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Cycloalkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkenylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Aralkylgruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte heterocyclische Gruppe bedeuten, q_1 , q_2 , q_3 und q_4 bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, a_{31} , a_{32} , a_{33} und a_{34} bedeuten jeweils unabhängig voneinander 1 oder 2, M hat die gleiche Bedeutung wie M in der Formel (I), und mindestens eine der Gruppen Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 ist mit einer ionischen hydrophilen Gruppe substituiert, mit der Maßgabe, dass das Gegenion für die ionische hydrophile Gruppe ein Lithiumion ist; wobei mindestens eine elektronenanziehende Gruppe als Substituent an eine β -Position des Phthalocyaninkerns gebunden ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen