



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 05 316 T2 2007.02.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 516 021 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 05 316.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB03/01575**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 720 695.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2031/006572**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.04.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **24.12.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.03.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.02.2007**

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

C09B 35/36 (2006.01)

C09B 31/16 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0213578	13.06.2002	GB
0213573	13.06.2002	GB
0218292	07.08.2002	GB
0222740	02.10.2002	GB

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**BRADBURY, Roy, Blackley, Manchester M9 8ZS,
GB; DICKINSON, Alan, Grangemouth,
Stirlingshire FK3 8XG, GB; DOUBLE, Philip John,
Blackley, Manchester M9 8ZS, GB; GREGORY,
Peter, Bolton BL3 4UN, GB; HADJISOTERIOU,
Maria Soteri, Blackley, Manchester M9 8ZS, GB;
PAUL, Thomas, Blackley, Manchester M9 8ZS, GB;
POPAT, Ajay Haridas, Blackley, Manchester M9
8ZS, GB; THOMPSON, Neil James, Blackley,
Manchester M9 8ZS, GB; WIGHT, Paul, Blackley,
Manchester M9 8ZS, GB**

(54) Bezeichnung: **SPEZIELLE AZO-KOMPONENTEN FÜR DEN DRUCKPROZESS**

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

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

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Druckverfahren, Verbindungen und Verfahren für deren Fertigung, davon abgeleitete Zusammensetzungen, Patronen, bedruckte Substrate und Tintenkombinationen. Tintenstrahldruck (Ink jet printing "IJP") ist eine anschlagfreie Drucktechnik, bei der Tintentröpfchen durch eine feine Düse auf ein Substrat geschleudert werden, ohne dass die Düse mit dem Substrat in Kontakt gebracht wird.

[0002] Es gibt viele anspruchsvolle Leistungsanforderungen für Farbstoffe und Tinten, die beim IJP verwendet werden. Zum Beispiel sollten sie scharfe, nicht ausgefranste Bilder bereitstellen, die eine gute Wasserechtheit, Lichtechtheit und optische Dichte aufweisen. Die Tinten sollten meist schnell trocknen, wenn sie auf das Substrat aufgebracht werden, um ein Verwischen zu vermeiden, aber sie sollten keine Kruste auf der Spitze der Strahldüsen bilden, da der Drucker dann nicht mehr arbeiten kann. Die Tinten sollten auch lange lagerbeständig sein ohne sich zu zersetzen oder ein Präzipitat zu bilden, das die feinen Düsen blockieren könnte.

[0003] Direct Black 38 und Direct Black 19 sind bekannte Farbmittel für den Tintenstrahldruck. Diese Farbstoffe enthalten eine 1-Amino-8-hydroxynaphthaleneinheit.

[0004] Die Patentschrift GB 774,612 beschreibt bestimmte blaue bis blaurote Farbstoffe, die eine 1,8-Dihydroxynaphthalengruppe enthalten, die eine Trisazogruppe auf nur einer Seite tragen. Diese Farbstoffe werden für das herkömmliche Färben von Leder verwendet.

[0005] Die US-Patentschrift 1,209,154 beschreibt violette Farbstoffe für Baumwolle, die eine 1,8-Dihydroxynaphthalengruppe umfassen, die eine Trisazogruppe auf nur einer Seite tragen.

[0006] Überraschenderweise stellte sich heraus, dass bestimmte Verbindungen, die zweifach-gekoppeltes 1,8-Dihydroxynaphthalen enthalten, hervorragende Eigenschaften als Tintenstrahlintinten haben.

[0007] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur druckmäßigen Bebilderung eines Substrats bereitgestellt, bei dem man darauf eine Zusammensetzung aufbringt, enthaltend ein flüssiges Medium und eine Verbindung der Formel (1):

T-Q-N=N-L-T

Formel (1)

wobei:

T jeweils unabhängig voneinander eine Azogruppe ist;

Q eine gegebenenfalls substituierte, gegebenenfalls metallierte 1,8-Dihydroxynaphthylgruppe ist; und

L eine zweiwertige organische Verknüpfungsgruppe ist.

[0008] Vorzugsweise wird die Zusammensetzung mittels eines Tintenstrahldruckers auf das Substrat aufgebracht. Der Tintenstrahldrucker bringt die Zusammensetzung vorzugsweise in Form von Tropfen auf das Substrat auf, die durch eine kleine Öffnung auf das Substrat geschleudert werden. Bevorzugte Tintenstrahldrucker sind piezoelektrische Tintenstrahldrucker und thermische Tintenstrahldrucker. Bei thermischen Tintenstrahldruckern werden programmierte Wärmeimpulse auf die Zusammensetzung in einem Tank mittels eines Widerstands neben der Öffnung aufgebracht, wodurch die Zusammensetzung in Form von kleinen Tröpfchen in Richtung des Substrats geschleudert wird, während der relativen Bewegung zwischen dem Substrat und der Öffnung. Bei piezoelektrischen Tintenstrahldruckern verursacht die Oszillation kleiner Kristalle das Ausschleudern der Zusammensetzung aus der Öffnung.

[0009] Das Substrat ist vorzugsweise Papier, Kunststoff, ein Textilmaterial, Metall oder Glas, mehr bevorzugt ein behandeltes Substrat, wie etwa ein beschichtetes Papier oder ein beschichteter Kunststoff, insbesondere beschichtetes Papier.

[0010] Bevorzugte blanke oder behandelte Papiere sind Papiere, die einen sauren, alkalischen oder neutralen Charakter haben können. Beispiele für im Handel erhältliche behandelte Papiere umfassen HP Premium Coated Paper™, HP Photopaper™, HP Druckerpapier, neues und verbessertes HP Premium Plus Fotopapier, alle erhältlich von Hewlett Packard Inc.); Stylus Pro 720 dpi Coated Paper™, Epson Photo Quality Glossy Film™, Epson Photo Quality Glossy Paper™, Epson Premium Photo Paper™ (alle erhältlich von Seiko Epson Corp.); Canon HR 101 High Resolution Paper™, Canon GP 201 Glossy Paper™, Canon HG 101 und HG201 High Gloss Film™, Canon PR 101™ (alle erhältlich von Canon); Kodak Premium Photopaper™, Kodak Premium InkJetpaper™ (erhältlich von Kodak); Konica Inkjet Paper QP™ Professional Photo Glossy, Konica Inkjet

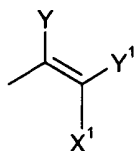
Paper QP™ Professional Photo 2-sided Glossy, Konica Inkjet Paper QP™ Premium Photo Glossy, Konica Inkjet Paper QP™ Premium Photo Silky™ (erhältlich von Konica); Ilford Instant Dry Paper™ (erhältlich von Ilford).

[0011] Vorzugsweise trägt die Verbindung der Formel (1) mindestens 2 wasserlöslich machende Gruppen, z. B. Sulfogruppen, mehr bevorzugt 2 bis 10 Sulfogruppen, insbesondere 2 bis 6 Sulfogruppen. In verschiedenen Ausführungsformen trägt die Verbindung der Formel (1) 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 oder 10 Sulfogruppen.

[0012] Bevorzugte Azogruppen, für die T steht, enthalten eine Azoverknüpfung der Formel -N=N-, verbunden mit einer Gruppe, die eine Doppelbindung, vorzugsweise eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung, umfasst. Mehr bevorzugte Azogruppen, für die T steht haben die Formel A-N=N-, wobei A jeweils unabhängig voneinander für eine gegebenenfalls substituierte Aryl-, Heteroaryl-, nichtaromatische heterocyclische oder eine Alkenylgruppe steht.

[0013] Bevorzugte, gegebenenfalls substituierte, Arylgruppen, für die A steht, sind gegebenenfalls substituiertes Phenyl und Naphthyl. Bevorzugte, gegebenenfalls substituierte, Heteroarylgruppen und nicht aromatische heterocyclische Gruppen, für die A steht, sind alle Heterocyclen oder substituierte Heterocyclen, die einen 5- bis 7-gliedrigen Ring enthalten, der vorzugsweise mindestens eine Doppelbindung enthält.

[0014] Bevorzugte, gegebenenfalls substituierte, Alkenylgruppen haben die Formel (2):



Formel (2)

wobei:

Y eine elektronenziehende Gruppe ist,

Y¹ H, Alkyl oder Aryl, OR oder N(R)₂ ist, wobei R jeweils unabhängig voneinander H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl ist, oder

Y und Y¹ zusammen mit der obengezeigten Doppelbindung einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden und

X¹ mindestens teilweise aus einem Heteroatom aus der Reihe N, O und S besteht.

[0015] Y ist vorzugsweise ausgewählt aus CN, CO₂H, CO₂R, CON(R)₂, COR und -SO₂N(R)₂, wobei R jeweils unabhängig voneinander die oben genannte Bedeutung hat. Wenn R ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl ist, ist es vorzugsweise ein C₁-C₈-Alkyl, mehr bevorzugt ein C₁-C₄-Alkyl. Wenn R ein gegebenenfalls substituiertes Aryl ist, ist es vorzugsweise ein Phenyl oder Naphthyl, mehr bevorzugt ein Phenyl. Wenn R ein gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder Aryl ist, sind die gegebenenfalls möglichen Substituenten vorzugsweise ausgewählt aus wasserlöslich machenden Gruppen, vor allem SO₃H, SO₂N(R)₂, CO₂H oder PO₃H₂.

[0016] Wenn Y¹ ein Alkyl ist, ist es vorzugsweise ein C₁-C₈-Alkyl, mehr bevorzugt ein C₁-C₄-Alkyl. Wenn Y¹ ein Aryl ist, ist es vorzugsweise Phenyl. Wenn Y und Y¹ zusammengefügt wurden, um einen 5- oder 6-gliedrigen Ring zu bilden, ist es vorzugsweise ein gegebenenfalls substituierter Pyrazolon- oder Triazolring, mehr bevorzugt Pyrazolon oder 1,3,4-Triazol.

[0017] X¹ ist vorzugsweise O, CO₂R oder NR, wobei R die oben genannte Bedeutung hat.

[0018] Mehr bevorzugt ist Y CO₂R¹, Y¹ OR¹ und X¹ OR¹, wobei R¹ jeweils unabhängig voneinander H oder ein C₁-C₄-Alkyl ist.

[0019] Gegebenenfalls mögliche Substituenten, die auf A und L, einschließlich (L¹ und L²) vorliegen können, werden vorzugsweise ausgewählt aus OH, SO₃H, PO₃H₂, CO₂H, NO₂, NH₂, gegebenenfalls substituiertem Alkyl (insbesondere gegebenenfalls eine Sulfo-, Carboxy-, Phosphato-, C₁-C₄-Alkoxy-, Amino- oder Hydroxygruppe tragendes C₁-C₄-Alkyl), gegebenenfalls substituiertem Alkoxy (insbesondere gegebenenfalls eine Sulfo-, Carboxy-, Phosphato-, C₁-C₄-Alkoxy-, Amino- oder Hydroxygruppe tragendes C₁-C₄-Alkoxy), gegebenenfalls substituiertem Amin (insbesondere N mit 1 oder 2 C₁-C₄-Alkylgruppen, gegebenenfalls tragend eine Sulfo-, Carboxy-, Phosphato-, C₁-C₄-Alkoxy-, Amino- oder Hydroxygruppe), gegebenenfalls substituiertem Acylamin, (insbesondere C₁-C₄-Acylamino), und gegebenenfalls substituiertem Azo (insbesondere Phenylazo, Naphtylazo und Heteroarylazo), wobei die Phenyl-, Naphtyl- und Heteroaryleinheiten gegebenenfalls ein oder mehrfach durch Gruppen aus der Reihe OH, SO₃H, PO₃H₂, CO₂H, NO₂ und NH₂ weiter substituiert sind, und

Azogruppen entsprechend der Formel (2), wie in der hier zuvor genannten Bedeutung.

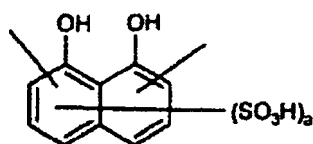
[0020] Vorzugsweise trägt jeder Rest A und L unabhängig voneinander 0 bis 3 Substituenten, mehr bevorzugt 1 oder 2 Substituenten.

[0021] Vorzugsweise trägt mindestens eine für A stehende Gruppe mindestens eine Sulfogruppe. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform tragen beide für A stehenden Gruppen mindestens eine Sulfogruppe. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform trägt mindestens eine für A stehende Gruppe mindestens eine gegebenenfalls substituierte Amino- oder Acylaminogruppe.

[0022] Als Beispiele für gegebenenfalls substituierte Phenyl- und Naphthylgruppen für die A steht können 2-Sulfo-4-aminophenyl, 2-Sulfo-4-nitrophenyl, 2-Hydroxy-4-aminophenyl und 1-Hydroxy-3-sulpho-6-amino-naphthyl genannt werden. Bevorzugte gegebenenfalls substituierte Heteroarylgruppen für die A steht sind alle Heterocyclen oder substituierte Heterocyclen, die einen 5- bis 7-gliedrigen Ring enthalten, mehr bevorzugt gegebenenfalls substituiertes Pyridyl, Pyrazolyl oder 1,2,4-Triazol.

[0023] Q ist vorzugsweise eine gegebenenfalls substituierte 1,8-Dihydroxynaphthylgruppe, d. h. nicht metalliert.

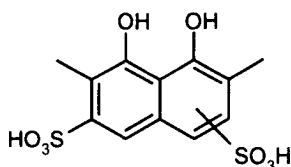
[0024] Vorzugsweise entspricht Q der Formel (3) oder einem Metallkomplex davon:



Formel (3)

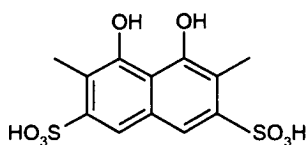
wobei a 1 oder 2 ist und SO_3H eine freie Säure- oder Salzform ist. Vorzugsweise ist a 2 und die in Formel (3) gezeigten SO_3H -Gruppen sind an den Positionen 3 und 6 oder den Positionen 3 und 5.

[0025] In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung entspricht Q der Formel (4) oder einem Metallkomplex davon:

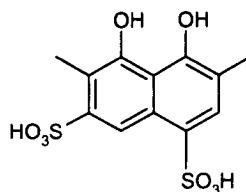


Formel (4)

[0026] Mehr bevorzugt entspricht Q der Formel (5) oder (6) oder einem Metallkomplex davon:



Formel (5)



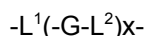
Formel (6)

[0027] In dieser Spezifikation umfassen alle in der freien Säureform gezeigten Gruppen auch die Salzform; zum Beispiel umfassen in den Formeln (3), (4), (5) und (6) die SO_3H -Gruppen die freien Säuren- und Salzformen. Daneben decken die in dieser Spezifikation gezeigten Formen alle Tautomere davon ab.

[0028] Vorzugsweise ist oder enthält L ein oder mehrere Arylengruppen, mehr bevorzugt eine oder zwei gegebenenfalls substituierte Phenylen- oder Naphthylengruppen. Wenn L mehr als eine Arylengruppe ist oder enthält werden die Arylengruppen gegebenenfalls mittels einer zweiwertigen Bindung oder einer Gruppe verbunden, die 1 bis 10 Atome enthält, ausgewählt aus der Reihe O, S, N, C, H und Kombinationen davon, zum Beispiel $-\text{O}-$, $-\text{NR}^2-$, $-\text{N}-\text{N}-$, $-\text{NR}^2-\text{CO}-$, $-\text{NR}^2\text{CONR}^2-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{NR}^2-$ oder $-\text{CR}^2-\text{CR}^2-$, wobei R^2 je-

weils unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Alkyl steht.

[0029] Besonders bevorzugte Gruppen, für die L steht, entsprechen der Formel (7):



Formel (7)

wobei:

L¹ eine einfache kovalente Bindung oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl ist;

L² gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl ist;

G -O-, -NR²-, -N=N-, -NR²-CO-, -NR²CONR²-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SO₂NR²- oder -CR²=CR²- ist, wobei R² jeweils unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Alkyl steht, und X 0, 1 oder 2 bedeutet.

[0030] In einer Ausführungsform der Erfindung trägt L mindestens einen Substituenten der Formel -O-(CH₂)₁₋₄-OH.

[0031] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist L frei von Substituenten der Formel -O-(CH₂)₁₋₄-OH.

[0032] In noch einer weiteren Ausführungsform der Erfindung trägt L mindestens eine Sulfogruppe.

[0033] In noch einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist L frei von Sulfogruppen.

[0034] Als Beispiel für gegebenenfalls substituierte Phenyl- und Naphthylengruppen für die L steht können 2-Sulphophenylen und 2,5-Di(2-hydroxyethyloxy)phenylen genannt werden.

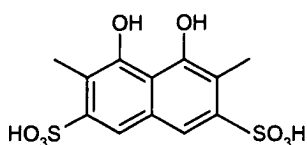
[0035] Wenn Q eine metallierte 1,8-Dihydroxynaphthylengruppe ist (d. h. ein Metallkomplex) ist das Metall vorzugsweise B oder ein Übergangsmetall, mehr bevorzugt Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu oder Zn, insbesondere Co, Ni oder Cu. Das Metall kann mit der Verbindung der Formel (1) in einem Verhältnis von 1:2 bis 2:1, vorzugsweise in einem Verhältnis des Metalls zur Verbindung der Formel (1) von 1:2, 2:3, 1:1, 2:2 oder 2:1, insbesondere 2:1 komplexiert werden. Wir haben jedoch festgestellt, dass, wenn Q nicht metalliert ist, die Verbindung der Formel (1) immer noch ein wertvolles Farbmittel für den Tintenstrahldruck ist. Solche nicht metallierten Farbstoffe sind preiswerter und leichter herzustellen als die entsprechenden metallierten Farbstoffe und sie sind, zum Beispiel aufgrund des Fehlens von Übergangsmetallen, umweltfreundlicher.

[0036] Angesichts der vorher genannten Präferenzen lautet die Verbindung der Formel (1) vorzugsweise wie folgt:

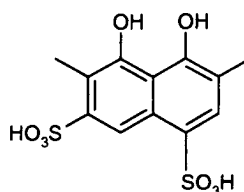
T ist A-N=N-

wobei A jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphtyl, Pyridyl oder Pyrazolyl bedeutet;

Q der Formel (5) oder (6) oder einem Metallkomplex davon entspricht:

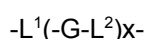


Formel (5)



Formel (6)

L der Formel (7) entspricht:



Formel (7)

wobei:

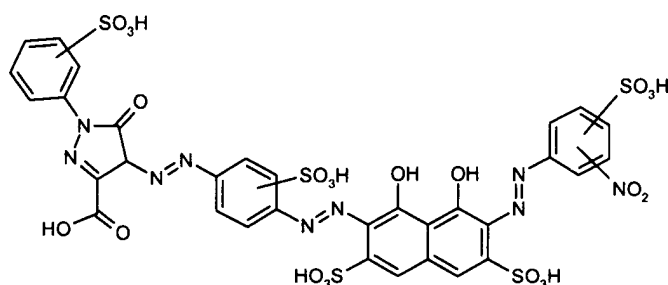
L¹ eine einfache kovalente Bindung oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl ist;

L² gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl ist;

G -O-, -NR²-, -N=N-, -NR²-CO-, -NR²CONR²-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SO₂NR²- oder -CR²=CR²- ist, wobei R² jeweils unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Alkyl steht, und X 0, 1 oder 2 bedeutet;

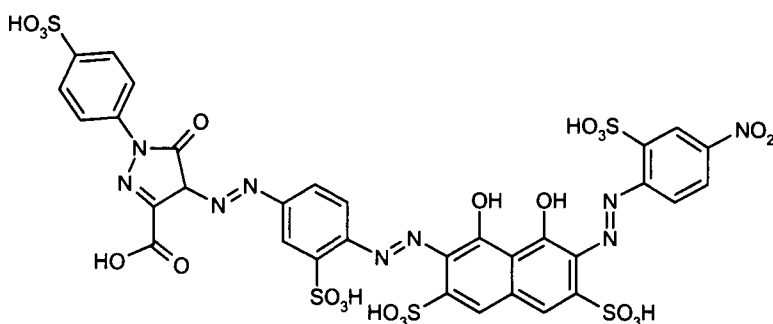
mit der Maßgabe, dass mindestens eine der für T stehenden Gruppen eine wasserlöslich machende Gruppe enthält, ausgewählt aus der Sulfo-, Phosphato- und Carboxygruppe.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung entspricht die Verbindung der Formel (1) der Formel (8) oder einem Salz davon:



Formel (8)

[0038] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung entspricht die Verbindung der Formel (1) der Formel (9) oder einem Salz davon:



Formel (9)

[0039] Vorzugsweise ist die Verbindung der Formel (1) schwarz:

Die in dem Verfahren verwendete Zusammensetzung enthält vorzugsweise:

- (a) 0,01 bis 30 Teile einer Verbindung der Formel (1) oder eines Salzes davon; und
- (b) 70 bis 99,99 Teile eines flüssigen Mediums oder eines festen Mediums mit einem niedrigen Schmelzpunkt;

wobei alle Teile Gewichtsanteile sind und die Anzahl der Teile (a) + (b) = 100 entspricht.

[0040] Die zuvor genannte Zusammensetzung und sogar Zusammensetzungen im Allgemeinen, die ein flüssiges Medium und eine Verbindung der Formel (1) enthalten, bilden einen zweiten Aspekt der Erfindung.

[0041] Die Anzahl der Teile von Bestandteil (a) liegt vorzugsweise zwischen 0,1 und 20, mehr bevorzugt zwischen 0,5 und 15, noch mehr bevorzugt zwischen 1 und 10 und insbesondere zwischen 1 und 5 Teilen. Die Anzahl der Teile von Bestandteil (b) liegt vorzugsweise zwischen 99,9 und 80, mehr bevorzugt zwischen 99,5 und 85, noch mehr bevorzugt zwischen 99 und 90 und insbesondere zwischen 99 und 95 Teilen.

[0042] Wenn das Medium eine Flüssigkeit ist, ist Bestandteil (a) vorzugsweise vollständig in Bestandteil (b) gelöst. Vorzugsweise beträgt die Löslichkeit von Bestandteil (a) in Bestandteil (b) bei 20°C mindestens 10%. Dies ermöglicht die Herstellung eines Flüssigfarbstoffkonzentrats, das verwendet werden kann, um Tinten herzustellen, und verringert das Risiko, dass sich der Farbstoff ablagert, wenn das flüssige Medium während der Lagerung verdampft.

[0043] Bevorzugte flüssige Medien enthalten Wasser oder eine Mischung aus Wasser und einem organischen Lösemittel.

[0044] Wenn das flüssige Medium eine Mischung aus Wasser und einem organischen Lösemittel enthält, liegt das Gewichtsverhältnis von Wasser zum organischen Lösemittel vorzugsweise zwischen 99:1 und 1:99, mehr bevorzugt zwischen 99:1 und 50:50 und insbesondere zwischen 95:5 und 80:20.

[0045] Es ist bevorzugt, dass das organische Lösemittel, das in der Mischung aus Wasser und organischem Lösemittel vorhanden ist, ein wassermischbares organisches Lösemittel oder eine Mischung solcher Lösemittel ist. Bevorzugte wassermischbare organische Lösemittel enthalten C₁-C₈-Alkanole, vorzugsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec-Butanol, tert-Butanol, n-Pentanol, Cyclopentanol und Cyclohexanol; lineare Amide, vorzugsweise Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; Ketone und Ketonalkohole, vorzugsweise Aceton, Methyletherketon, Cyclohexanon- und Diacetonol; wassermischbare Ether, vorzugsweise Tetrahydrofuran und Dioxan; Diöle, vorzugsweise Diöle mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Pentan-1,5-diol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Pentylenglycol, Hexylenglycol und Thiodiglycol und Oligo- und Poly-alkylenglycole, vorzugsweise Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyethylenglycol und Polypropylenglycol; Triöle, vorzugsweise Glycerol und 1,2,6-Hexantriol; Mono-C₁-C₄-Alkylether von Diolen, vorzugsweise Mono-C₁-C₄-Alkylether von Diolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2-Methoxyethanol, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethanol, 2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethanol und Ethylenglycolmonoallylether; cyclische Amide, vorzugsweise 2-Pyrrolidon, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Ethyl-2-pyrrolidon, Caprolactam und 1,3-Dimethylimidazolidon; cyclische Ester, vorzugsweise Caprolacton; Sulfoxide, vorzugsweise Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Vorzugsweise enthält das flüssige Medium Wasser und 2 oder mehr, insbesondere zwischen 2 und 8 wasserlösliche organische Lösemittel.

[0046] Insbesondere bevorzugte wasserlösliche organische Lösemittel sind cyclische Amide, insbesondere 2-Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und N-Ethylpyrrolidon; Diöle, insbesondere 1,5-Pentandiol, Ethylenglycol, Thiodiglycol, Diethylenglycol und Triethylenglycol; und Mono-C₁-C₄-Alkyl und C₁-C₄-Alkylether von Diolen, mehr bevorzugt Mono-C₁-C₄-Alkylether von Diolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere ((2-Methoxy-2)ethoxy)-2-ethoxyethanol.

[0047] In einer Ausführungsform enthält das flüssige Medium ein Oxidationsmittel. Dies ist besonders bevorzugt für Zusammensetzungen, bei denen die T-Gruppe in der Verbindung von Formel (1) eine Pyrazolylgruppe enthält. Wir haben festgestellt, dass die Gegenwart eines Oxidationsmittels in dem flüssigen Medium die Stabilität der Zusammensetzung verbessert. Bevorzugte Oxidationsmittel enthalten KIO₃, KIO₄, K₂S₂O₈, 1,4-Benzochinon, Tetrachlorbenzochinon und Mischungen davon.

[0048] Bevorzugte feste Medien mit niedrigem Schmelzpunkt haben einen Schmelzpunkt im Bereich zwischen 60°C und 125°C. Geeignete Feststoffe mit niedrigem Schmelzpunkt enthalten langkettige Fettsäuren oder Alkohole, vorzugsweise solche mit C₁₈-C₂₄-Ketten und Sulfonamide. Die Verbindung der Formel (1) kann in dem Feststoff mit niedrigem Schmelzpunkt gelöst oder in ihm fein dispergiert werden.

[0049] Der pH-Wert der Zusammensetzung liegt vorzugsweise zwischen 4 und 11, mehr bevorzugt zwischen 7 und 10. Der gewünschte pH-Wert kann durch die Zugabe eines den pH-Wert anpassenden Mittels, wie etwa einer Säure, Base oder einem pH-Puffer, erhalten werden. Die Menge des verwendeten den pH-Wert anpassenden Mittels wird gemäß dem gewünschten pH-Wert der Tinte variieren und ist vorzugsweise in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung, mehr bevorzugt zwischen 0,1 und 6 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung vorhanden. Bevorzugte den pH-Wert anpassende Mittel sind pH-Puffer, mehr bevorzugt pH-Puffer, die einen pH-Wert von 4 bis 8 erhalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Zusammensetzung einen pH-Puffer und hat einen pH-Wert zwischen 4 und 8. Dies ist besonders bevorzugt für Zusammensetzungen, bei denen die T-Gruppe in der Verbindung von Formel (1) eine Pyrazolylkomponente enthält. Insbesondere bevorzugt sind pH-Puffer, ausgewählt aus der Gruppe, die TRIS (Tris(hydroxymethyl)aminomethan), kationische primäre aliphatische Amine, zwitterionische Aminosäuren (wobei diese letzten beiden Kategorien dem Fachmann als "Good's Puffer" bekannt sind, beschrieben von N. E. Good et. al. in Biochemistry, 1966, 5 (2) 467-477, das hier als Bezugsdokument beigefügt ist), Phosphatpuffer, Aminohydroxyalkylsulfonsäurezwitterionen (wie etwa jene, die in der US-Patentschrift Nr. 4,169,950 beschrieben sind, die hier als Bezugsdokument beigefügt ist) und Trishydroxymethylaminomethanderivate enthält. Beispiele für geeignete pH-Puffer umfassen 1,3-Bis[tris(hydroxymethyl)methylamino]propan, N-Tris(hydroxymethyl)methyl-2-aminoethansulfonsäure, 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure, N-(2-Hydroxyethyl)piperazin-N'-(2-ethansulfonsäure), 4-(N-Morpholino)butansulfonsäure, 3-(N,N-Bis(2-hydroxyethyl)amino)-2-hydroxypropansulfonsäure, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, N-(2-acetamido)-2-iminodiessigsäure, N-Tris(hydroxymethyl)methylglycin, N-(2-hydroxy-ethyl)piperazin-N'-(2-hydroxypropansulfonsäure), N,N-diethylantranilsäure und NaH₂PO₄.

[0050] Die Viskosität der Zusammensetzung bei 25°C liegt vorzugsweise unter 50 cP, mehr bevorzugt unter 20 cP und insbesondere unter 5 cP.

[0051] Wenn die Zusammensetzungen gemäß der Erfindung als Zusammensetzungen zum Tintenstrahl-druck verwendet werden, hat die Zusammensetzung vorzugsweise eine Konzentration von weniger als 500 Teile pro Million, mehr bevorzugt von weniger als 100 Teile pro Million Halogenidionen. Es ist insbesondere bevorzugt, dass die Zusammensetzung weniger als 100, mehr bevorzugt weniger als 50 Teile pro Million zweiwertiger oder dreiwertiger Metalle hat, wobei Teile sich auf Gewichtsanteile im Verhältnis zum Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezieht. Wir haben festgestellt, dass die Reinigung der Zusammensetzungen, um die Konzentration dieser unerwünschten Ionen zu reduzieren, die Düsenblockaden in Tintenstrahl-druckköpfen, besonders bei thermischen Tintenstrahl-druckkern, reduziert. Ebenso sind niedrige Gehalte an zweiwertigen und dreiwertigen Metallen ebenfalls bevorzugt.

[0052] Die Verbindungen der Erfindung können aufgrund ihres attraktiven schwarzen Farbtons als einziges Farbmittel in Tinten verwendet werden. Wenn gewünscht, lassen sich die vorliegenden Verbindungen jedoch mit einem oder mehreren weiteren Farbmitteln kombinieren, wenn ein etwas anderer Farbton für eine besondere Endanwendung erforderlich ist. Die weiteren Farbmittel sind vorzugsweise Farbstoffe. Wenn weitere Farbstoffe der Tinte zugesetzt werden, werden diese vorzugsweise aus schwarzen, blauroten, blaugrünen und gelben Farbmitteln und Kombination davon ausgewählt.

[0053] Weitere geeignete schwarze Farbmittel umfassen C. I. Food Black 2, C. I. Direct Black 19, C. I. Reactive Black 31, PRO-JET™ Fast Black 2, C. I. Direct Black 195; C. I. Direct Black 168; und schwarze Farbstoffe, die in Lexmark-Patenten beschrieben sind (z. B. EP 0 539,178 A2, Beispiel 1, 2, 3, 4 und 5), Orient Chemicals (z. B. EP 0 347 803 A2, Seiten 5–6, Farbstoffe 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 13, 14, 15 und 16) und Seiko Epson Corporation.

[0054] Weitere geeignete blaurote Farbmittel umfassen PRO-JET™ Fast Magenta 2.

[0055] Weitere geeignete gelbe Farbmittel umfassen C. I. Direct Yellow 142; C. I. Direct Yellow 132; C. I. Direct Yellow 86; C. I. Direct Yellow 85; C. I. Direct Yellow 173; und C. I. Acid Yellow 23.

[0056] Weitere geeignete blaugüne Farbmittel enthalten Phthalocyaninfarbmittel, Direct Blue 199 und Acid Blue 99.

[0057] Die Zusammensetzung kann auch zusätzliche Bestandteile enthalten, die herkömmlich in Tinten für den Tintenstrahl-druck verwendet werden, zum Beispiel Viskositäts- und Oberflächenspannungsmodifikationen, Korrosionsinhibitoren, Biozide, die Kogation verringernde Zusatzstoffe und oberflächenaktive Mittel, die ionisch oder nichtionisch sein können.

[0058] In einem dritten Aspekt der Erfindung haben wir auch ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (1), wie in der hier zuvor genannten Bedeutung, geschaffen, bei dem man ein Amin (vorzugsweise mit der Formel $A-NH_2$) diazotiert und das resultierende Diazoniumsalz auf eine Verbindung der Formel $T-Q-N=N-LH$ kuppelt, wobei A, T, L und Q jeweils unabhängig voneinander die hier zuvor genannte Bedeutung haben, um die Verbindung der Formel (1) zu ergeben. Die Verbindung der Formel $T-Q-N=N-LH$ wird durch das Diazotieren einesamins mit der Formel $L-NH_2$ gebildet, um ein Diazoniumsalz zu ergeben und das resultierende Diazoniumsalz wird auf eine Verbindung der Formel $T-QH$ gekuppelt, um eine Verbindung der Formel $T-Q-N=N-LH$ zu ergeben. Die Diazotisationen werden vorzugsweise unter Verwendung eines Diazotisationsmittels, insbesondere Natriumnitrit durchgeführt. Weiter ist bevorzugt, dass die Diazotisationen bei einer Temperatur zwischen 0 und 25°C, mehr bevorzugt zwischen 0 und 20°C, weiter bevorzugt zwischen 0 und 5°C durchgeführt werden.

[0059] Die Diazotisationen werden vorzugsweise unter Verwendung eines Diazotisationsmittels, insbesondere Natriumnitrit ausgeführt. Weiter bevorzugt wird die Diazotisation bei einer Temperatur zwischen 0 und 5°C ausgeführt. Überraschenderweise haben wir festgestellt, dass das Kuppeln unter Bedingungen eines moderaten, d. h. relativ neutralen pH-Werts durchgeführt werden kann, erleichtert durch die Verwendung einer beträchtlichen Menge an aprotischen Lösemitteln. Aprotische Lösemittel, die verwendet werden können, können zum Beispiel gewählt werden aus Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, 2-Pyrrolidon, Ethern, Aceton, Glyme, wie etwa Polyglym (MW 300) oder Polyethylenglycolen und/oder Mischungen davon. Besonders bevorzugte aprotische Lösemittel sind Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon und Polyglym. Das aprotische Lösemittel ist vorzugsweise in einem Bereich zwischen 0 und 80 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 20 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 25 und 45 Gew.-% im Verhältnis zur gesamten verwendeten Lösemittelmenge vorhanden. Die Verwendung von beträchtlichen Mengen an aprotischen Lösemitteln hat den Vorteil, die Diazo-Kupplung bei einem sehr viel niedrigeren pH-Wert zu ermöglichen als gewohnt (üblich ist ein

pH-Wert im Bereich von 14), wodurch die Effizienz von 30% sogar auf 70% des Verfahrens signifikant verbessert wird, als Ergebnis des stark reduzierten Abbaus der Diazoniumsalze.

[0060] Das Verfahren des dritten Aspekts der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise in Gegenwart eines säurebindenden Mittels ausgeführt, um einen moderaten pH-Wert zu erhalten. Das verwendete säurebindende Mittel ist irgend eines, das den pH-Wert zwischen 5 und 9, vorzugsweise zwischen 6 und 7,5 erhält. Ferner wird das säurebindende Mittel vorzugsweise ausgewählt aus, jedoch nicht beschränkt auf, Alkalimetallhydroxide, Carbonate, Bicarbonate oder Phosphate oder organische Basen, wie etwa Triethanolamin oder Triethylamin.

[0061] Besonders bevorzugte Alkalimetallhydroxid-säurebindende Mittel sind NaOH, KOH und LiOH, insbesondere NaOH und LiOH. Besonders bevorzugte Alkalimetallcarbonat-säurebindende Mittel sind Li_2CO_3 und Na_2CO_3 , insbesondere Na_2CO_3 . Dies hat den Vorteil, dass der pH-Wert ausreichend niedrig erhalten wird, um den Abbau der Diazoniumsalze signifikant zu reduzieren.

[0062] Ein viertes Merkmal der vorliegenden Erfindung enthält ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (1), in der hier zuvor genannten Bedeutung, bei dem man eine Verbindung der Formel T-X-N=N-L-T (in der T jeweils unabhängig voneinander und L die hier zuvor genannte Bedeutung haben und X für eine gegebenenfalls substituierte 1-Hydroxy-8-aminonaphthylengruppe steht) mit einer starken Base zu einer Verbindung der Formel (1) umsetzt, gegebenenfalls gefolgt vom Kontaktieren der so gebildeten Verbindung mit einem Metallsalz. Die starke Base ist vorzugsweise ein Metallhydroxid, mehr bevorzugt ein Alkalimetallhydroxid, insbesondere Natrium- oder Kaliumhydroxid. Die Reaktion mit einer starken Base umfasst vorzugsweise die Erwärmung der Lösung auf eine höhere Temperatur bis die Reaktion abgeschlossen ist. Bevorzugte höhere Temperaturen sind 60 bis 90°C, mehr bevorzugt 65 bis 80°C, insbesondere 65 bis 75°C. Der pH-Wert ist vorzugsweise alkalisch, mehr bevorzugt 10 bis 14, insbesondere 12 bis 14.

[0063] Die Verbindung der Formel T-Q-N=N-LH kann durch das Diazotieren eines Amins mit der Formel T (vorzugsweise A-NH_2 und dem Kuppeln des resultierenden Diazoniumsalzes mit einer Verbindung der Formel T-Q-N=N-LH gebildet werden.

[0064] Das Verfahren gemäß dem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung hat den unerwarteten Vorteil der Verwendung üblicher und preisgünstig verfügbarer Ausgangsmaterialien auf der Basis von 1-Amino-8-hydroxynaphthylendisulfonsäure. In einem weiteren gegebenenfalls möglichen Schritt enthält das Verfahren gegebenenfalls ferner die Komplexierung einer Verbindung der Formel (1) mit einem Metall, vorzugsweise einem Übergangsmetall.

[0065] Ein fünfter Aspekt der Erfindung stellt eine Verbindung der Formel (1) und Salze davon, in der hier zuvor genannten Bedeutung bereit, unter der Maßgabe, dass mindestens eine der für T stehenden Gruppen eine wasserlöslich machende Gruppe enthält, vorzugsweise ausgewählt aus der Sulfo-, Phosphato- und Carboxygruppe (zur Vermeidung von Missverständnissen: Sulfo- enthält nicht Sulfato-). Bevorzugte Verbindungen der Formel (1) sind in der hier zuvor genannten Bedeutung bezüglich des Verfahrens des ersten Aspekts der vorliegenden Erfindung und der Zusammensetzung gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung.

[0066] Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein Papier, eine Overheadprojektorfolie oder ein Textilmaterial bereit, das mit einer Zusammensetzung, einer Verbindung oder mittels eines Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung bedruckt ist.

[0067] Ein noch weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung stellt eine gegebenenfalls nachfüllbare Tintenstrahldruckerpatrone bereit, die eine oder mehrere Kammern und eine Zusammensetzung enthält, worin die Zusammensetzung in mindestens einer der Kammern vorhanden ist, und die Zusammensetzung der Bedeutung des zweiten Aspekts der vorliegenden Erfindung entspricht.

[0068] In einem noch weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung wird eine Tintenkombination bereitgestellt, die eine schwarze Tinte, eine blaurote Tinte, eine blaugüne Tinte und eine gelbe Tinte enthält, wobei die schwarze Tinte eine Verbindung gemäß dem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung und/oder eine Zusammensetzung gemäß dem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung enthält.

[0069] Farbstoffe, die typischerweise in einer blauroten Tinte in einer solchen Tintenkombination enthalten sind, umfassen Pro-Jet® Fast Magenta 2 und/oder Acid Red 52. Farbstoffe, die typischerweise in einer blaugrünen Tinte in einer solchen Tintenkombination enthalten sind, umfassen C. I. Direct Blue 199, Direct Blue 68

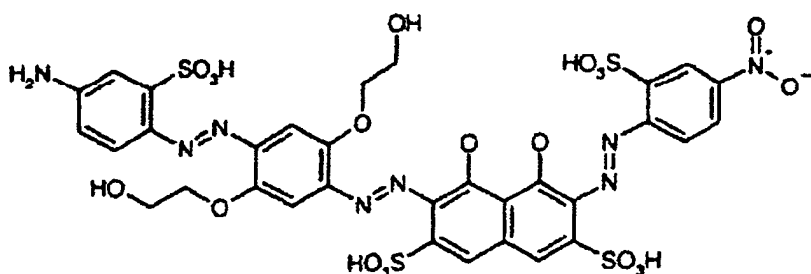
und/oder Direct Blue 87. Farbstoffe, die typischerweise in einer gelben Tinte in einer solchen Tintenkombination enthalten sind, umfassen C. I. Direct Yellow 86, Direct Yellow 132 und/oder Direct Yellow 173. Gegebenenfalls enthält die schwarze Tinte ferner eine oder mehrere schwarze Farbstoffe, z. B. Pro-Jet® Fast Black 2 und/oder irgend einen der Farbstoffe, die in EP 539,178 A2 oder EP 347,803 beschrieben sind.

[0070] Die vorliegenden Verbindungen und Zusammensetzungen stellen Ausdrücke mit attraktiven, neutralen schwarzen Farbtönen bereit, die besonders gut geeignet sind für den Tintenstrahldruck von Text und Bildern. Die Zusammensetzungen haben eine gute Lagerstabilität und eine geringe Neigung, die sehr feinen Düsen zu blockieren, die bei Tintenstrahldruckern verwendet werden. Daneben können die Verbindungen der Formel (1) zur Bereitstellung von Druckbildern mit guter optischer Dichte, guten Echtheitseigenschaften (z. B. Lichtechtheit und Naßechtheit) und Verblässerungsresistenz in Gegenwart von gegenüber oxidierenden Luftschadstoffen (z. B. Ozon) verwendet werden.

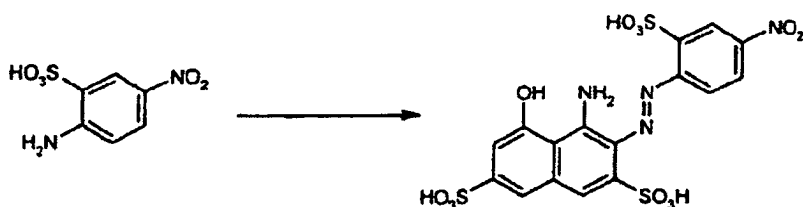
[0071] Die Erfindung wird ferner durch die folgenden Beispiele illustriert, in denen alle Teile und Prozentsätze Gewichtsanteile und Gewichtsprozent entsprechen, sofern nichts anders spezifiziert ist. Die Abkürzung "Ac" bedeutet $\text{CH}_3\text{CO}-$ und N/A bedeutet "nicht zutreffend".

Beispiel 1

Herstellung von:



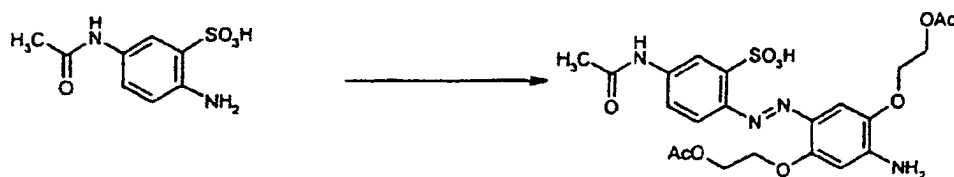
Stufe (A) – Erste Diazotisation und Kupplung



Formel (8)

[0072] Natriumnitrit (5,8 g) wurde einer Suspension aus 5-Nitro-2-aminobenzensulfonsäure (21,3 g) in Wasser (350 ml) zugefügt. Die Suspension wurde auf $< 5^\circ\text{C}$ abgekühlt und über 0,5 Std. einer gekühlten ($< 5^\circ\text{C}$) Mischung aus Eis/Wasser (100 g) und konzentrierter Salzsäure (20 ml) zugefügt. Die Mischung wurde bei $< 5^\circ\text{C}$ 0,5 Std. lang gerührt und die überschüssige salpetrige Säure wurde durch die Zugabe von Sulfaminsäure zerstört. Eine Lösung von 1-Amino-8-hydroxy-3,6-disulfonaphthalen (40 g) in Wasser (100 ml) bei einem pH-Wert von 6,0 wurde der oben genannten Lösung über 0,5 Std. zugefügt, während der pH-Wert von 1,8 und $< 5^\circ\text{C}$ erhalten wurde und dann für weitere 2 Std. gerührt. Die Lösung wurde auf 10% w/w Natriumchlorid gesalzen und das resultierende Präzipitat wurde durch Filtration gesammelt. Der Feststoff wurde mit gesättigter Kochsalzlösung (200 ml) gewaschen und in einem Ofen über Nacht bei 50°C getrocknet, um die Monoazoverbindung der oben gezeigten Formel (8) (92 g) zu ergeben.

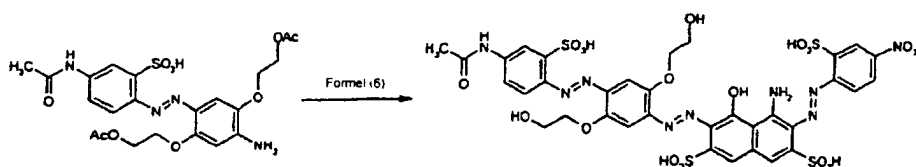
Stufe (B) – Zweite Diazotisation und Kupplung



Formel (9)

[0073] Natriumnitrit (18 g) wurde portionsweise einer gekühlten ($< 5^{\circ}\text{C}$) gerührten Mischung aus 5-Acetylaminobenzenesulfonsäure (74 g), Wasser (500 ml) und konzentrierter Salzsäure (75 ml), zugefügt. Die Mischung wurde 1 Stunde lang bei $< 5^{\circ}\text{C}$ gerührt und Sulfaminsäure wurde zugefügt, um die überschüssige salpetrige Säure zu zerstören. Diese Suspension wurde portionsweise über 0,5 Stunden einer gerührten Lösung aus 2,5-Diacetoxyethoxyanilin (70 g) in Wasser (350 ml) bei $< 5^{\circ}\text{C}$ zugefügt. Die Mischung wurde 3 Stunden lang gerührt und der resultierende Feststoff wurde durch Filtration gesammelt, in Aceton aufgeschlämmt und dann gefiltert. Der Feststoff wurde mit Aceton gewaschen, über Nacht bei 60°C getrocknet, um das Amin der oben gezeigten Formel (9) (65 g) zu ergeben.

Stufe (C) – Dritte Diazotisation und Kupplung



Formel (9)

Formel (10)

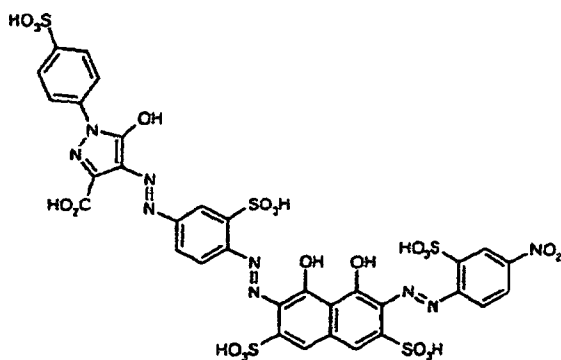
[0074] Natriumnitrit (2,7 g) wurde einer Suspension des Amins der Formel (9) (17 g) in Wasser (200 ml) bei einem pH-Wert von 9 (gesättigte Natriumhydroxidlösung) und Aceton (100 ml) zugefügt. Die Suspension wurde portionsweise über 10 Min. einer gekühlten ($< 5^{\circ}\text{C}$), gerührten Mischung aus Eis/Wasser (100 g) und konzentrierter Salzsäure (18 g) zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 1 Stunde lang gerührt und 1-Methyl-2-pyrrolidinon (50 ml) wurde zugefügt, um die Löslichkeit zu unterstützen. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde lang gerührt und die überschüssige salpetrige Säure wurde mit Sulfaminsäure zerstört. Die Suspension wurde in vier Portionen einer gekühlten ($< 5^{\circ}\text{C}$), gerührten Lösung der Monoazoverbindung von Formel (8) (45 g) in Wasser (200 g) bei einem pH-Wert von 7 (gesättigte Natriumhydroxidlösung) zugefügt. Der pH-Wert der Reaktionsmischung fiel nach der Zugabe jedes Aliquot des Diazoniumsalzes auf -3 und wurde durch die Zugabe von 2 N Natriumhydroxid auf 7 erhöht. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt, wobei sie sich auf Raumtemperatur erwärmte. Das Produkt wurde ausgesalzen (10% w/v Natriumchlorid), abgefiltert und mit 10%-iger Kochsalzlösung gewaschen. Der Feststoff wurde in Wasser gelöst und der pH-Wert auf 12 angepasst (gesättigte Natriumhydroxidlösung). Die Lösung wurde über Nacht gerührt und der pH-Wert wurde auf 7 gesenkt (konzentrierte Salzsäure). Das Produkt wurde durch die Zugabe von Aceton präzipitiert, abgefiltert und mit Aceton gewaschen. Der Feststoff wurde in Wasser gelöst und die resultierende Lösung wurde dialysiert ($< 50 \mu\text{Scm}^{-1}$), gefiltert (GF/A, GF/F und $0,45 \mu\text{m}$ Nylon) und über Nacht bei 60°C getrocknet, um die Trisazoverbindung der Formel (10) (12 g) zu ergeben.

Stufe (D) Umwandlung der Amino- in die Hydroxygruppe

[0075] Eine Lösung der Trisazoverbindung der Formel (10) (8 g) in Wasser (80 ml) wurde 8 Std. lang auf 60°C erwärmt und einen pH-Wert von 12,5 (2 N Natriumhydroxid). Die Mischung kühlte auf Raumtemperatur ab und wurde mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von 7 angepasst. Das Produkt wurde durch die Zugabe von Aceton präzipitiert. Der gesammelte Feststoff wurde mit Aceton gewaschen, erneut in Wasser gelöst und mit Aceton präzipitiert. Der Feststoff wurde in der Mindestmenge an Wasser gelöst und die resultierende Lösung wurde dialysiert ($< 50 \mu\text{Scm}^{-1}$), gefiltert (GF/A, GF/F und $0,45 \mu\text{m}$ Nylon) und über 3 Tage bei 60°C getrocknet, um die in der Überschrift genannte Verbindung (1,3 g) zu ergeben.

Beispiel 2

Herstellung von:



Stufe (A) – Erste Kupplung

[0076] 5-Acetylamino-2-aminobenzensulfonsäure (23,0 g, 0,10 Mol) wurde Wasser (300 ml), das konzentrierte Salzsäure enthielt (30 g), zugefügt. Natriumnitrit (6,9 g) wurde über 10 Minuten bei 0 bis 5°C zugefügt. Nach 60 Minuten wurde die überschüssige salpetrige Säure zerstört und die resultierende Diazoniumsalzlösung wurde langsam bei 5 bis 10°C und einem pH-Wert von 8 bis 9 zugefügt, zu einer Lösung aus 1,8-Dihydroxynaphthalen-3,6-disulfonsäure (32,0 g, 0,10 Mol), die in Wasser (500 g) gelöst wurde. Es zeigte sich, dass die Reaktion quantitativ mit HPLC reagiert hatte.

Stufe (B) – Zweite Kupplung

[0077] 5-Nitro-2-aminobenzensulfonsäure (43,6 g, 0,20 Mol) wurde Wasser (500 g), das konzentrierte Salzsäure enthielt (60 g), zugefügt. Natriumnitrit (13,8 g) wurde über 15 Minuten lang bei 0 bis 5°C zugefügt. Nach 60 Minuten wurde die resultierende Diazoniumsalzlösung über 120 Minuten bei 5 bis 10°C und einem pH-Wert von 6 bis 7 zur der oben genannten Farbstoffbase zugefügt, der zuvor Tetrahydrofuran (1000 g) zugefügt wurde. Nach 5 Stunden wurde dann das Präzipitat gesammelt und es ergab nach Ofentrocknung einen dunkelroten Feststoff (55,3 g).

[0078] Der oben genannte dunkelrote Feststoff wurde in Wasser (1000 ml) gelöst und auf 80°C erwärmt. Natriumhydroxid (10 g) wurde zugefügt und die Temperatur 8 Stunden lang auf 80°C gehalten. Nach dieser Zeit wurde der pH-Wert mit konzentrierter Salzsäure auf 7 bis 8 angepasst und die Lösung wurde auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Die Lösung wurde dann unter Verwendung eines Viskingschlauchs ($< 50 \mu\text{Scm}^{-1}$) dialysiert und durch eine Filterkaskade abgesiebt (GF/A, GF/D, 0,45 μm) und im Ofen getrocknet, um 47,2 g eines schwarzen Feststoffs (λ_{max} 584 nm) zu ergeben.

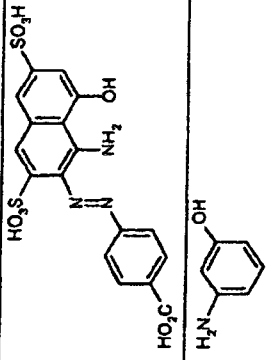
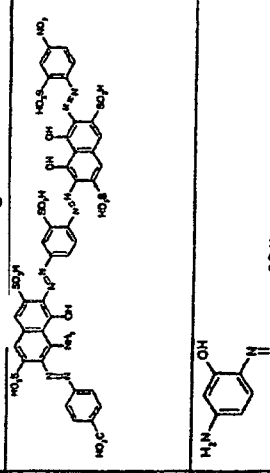
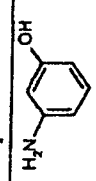
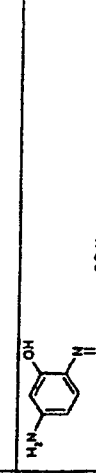
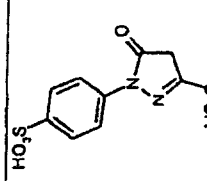
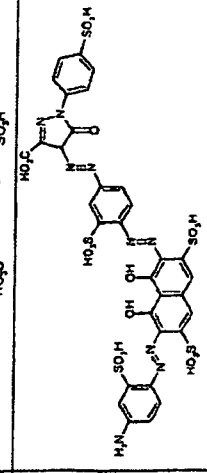
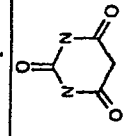
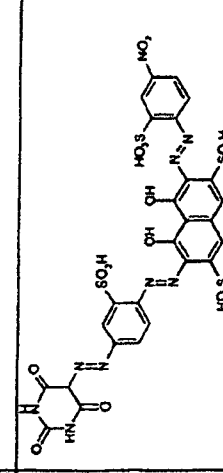
Stufe (C) – Dritte Kupplung

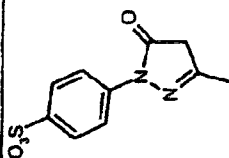
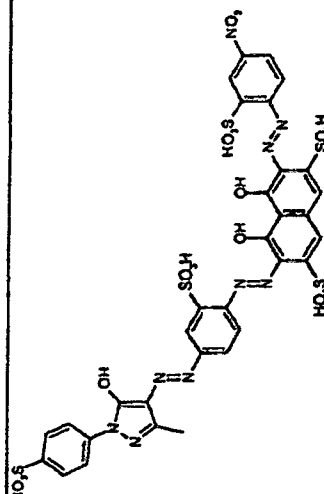
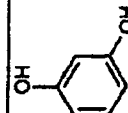
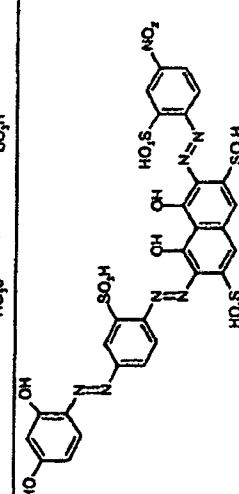
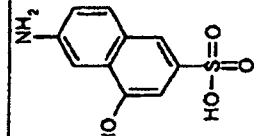
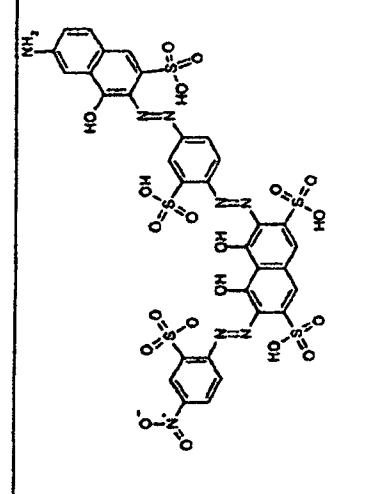
[0079] Der oben genannte schwarze Feststoff wurde in Wasser bei einem pH-Wert von 7 bis 9 erneut gelöst, wobei Lithiumhydroxid verwendet wurde, um den pH-Wert anzupassen. Natriumnitrit (8,3 g) wurde zugefügt und wurde dann 10 Minuten lang eingerührt. Die Farbstoff/Nitritlösung wurde dann in eiskaltes Wasser (100 ml), das konzentrierte Salzsäure (30 g) enthielt transferiert. Die Temperatur wurde dann auf 15 bis 25°C erhöht und drei Stunden lang erhalten. Die resultierende Diazoniumsalzlösung wurde über 120 Minuten bei 15 bis 20°C und einem pH-Wert von 6 bis 7 einer 1-(4-Sulfophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolonlösung (17,9 g, 0,06 Mol) zugefügt. Der pH-Wert wurde dabei durch die Zugabe von Lithiumhydroxid erhalten. Die Lösung wurde dann unter Verwendung eines Viskingschlauchs ($< 50 \mu\text{Scm}^{-1}$) dialysiert und durch eine Filterkaskade (GF/A, GF/D, 0,45 μm) abgesiebt und im Ofen getrocknet, um das in der Überschrift genannte Produkt als schwarzen Feststoff (60,0 g) zu ergeben.

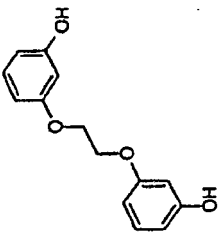
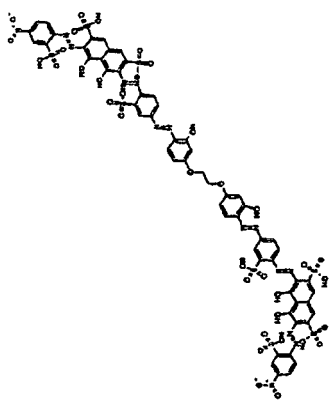
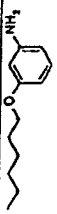
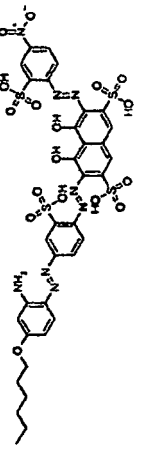

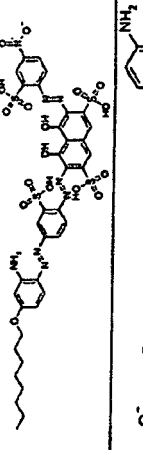
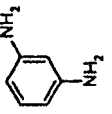
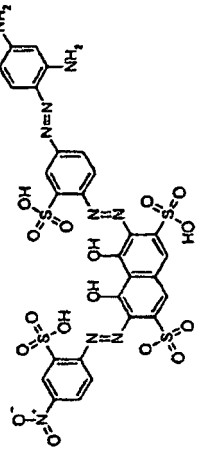
Beispiele 3–22

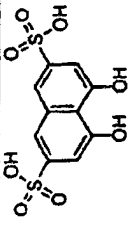
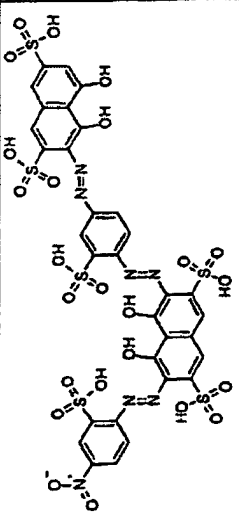
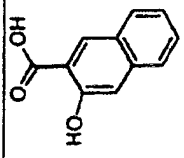
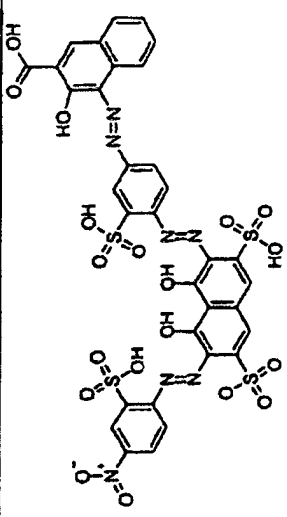
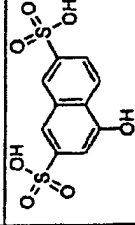
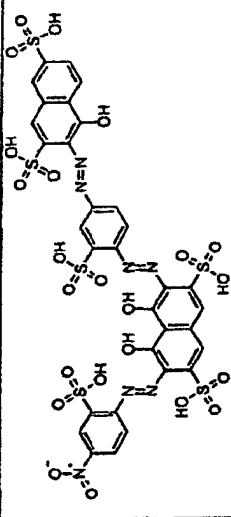
[0080] Das Verfahren aus Beispiel 2 wurde wiederholt, abgesehen davon, dass, wie in Tabelle 1 angegeben, die Verbindung in Spalte C anstelle von 1-(4-Sulfophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon verwendet wurde. Die Formel des fertigen Farbstoffs ist in Spalte D angegeben.

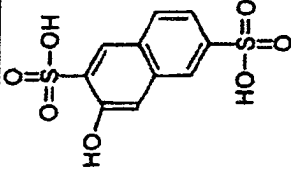
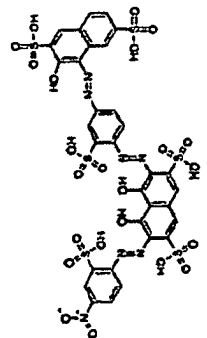
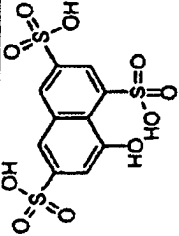
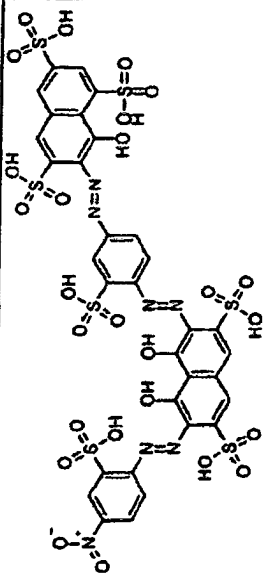
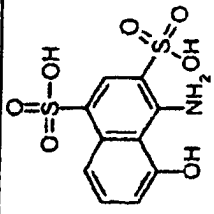
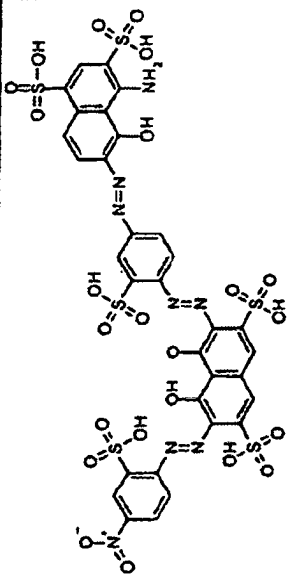
Tabelle 1

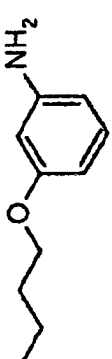
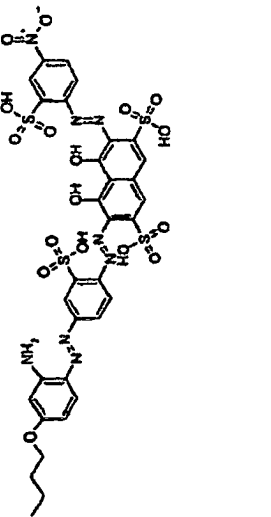

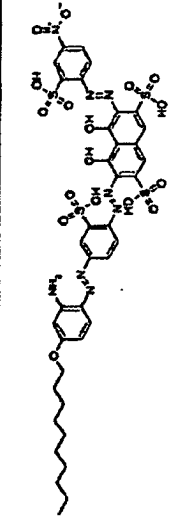
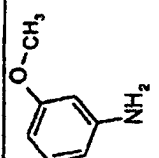
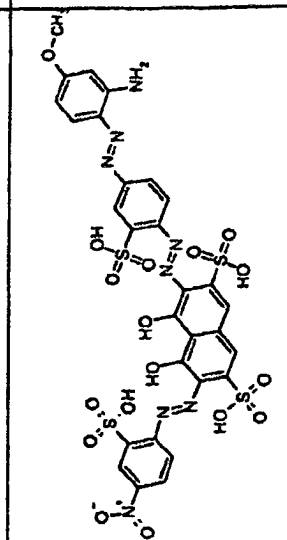
Bsp.	C	D Formel des fertigen Farbstoffs	Lambda Max(nm)
3			680
4			589
5			625
6			571

7			570
8			583
9			-

10			
11			594
12			596
13			607

14		627	
15		601	
16		617	

17			619
18			623
19			639

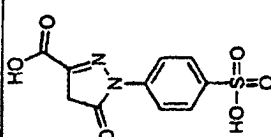
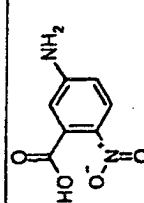
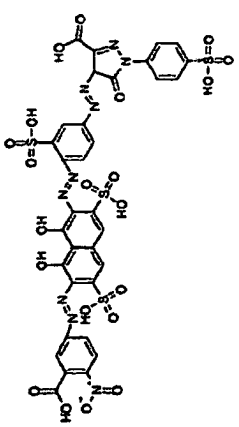
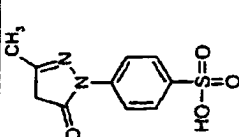
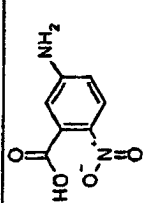
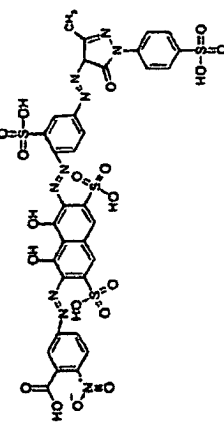
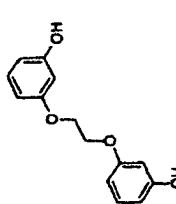
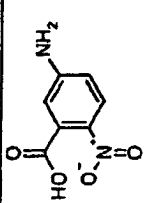
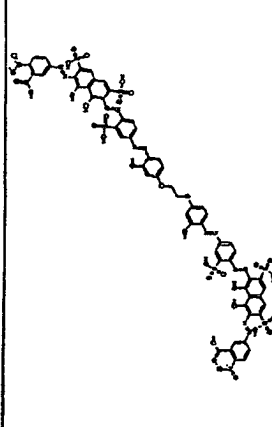
20			643
21			598
22			620

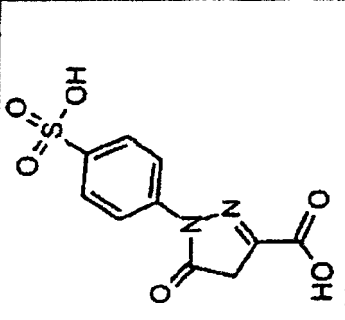
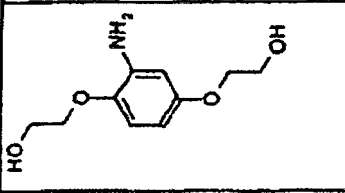
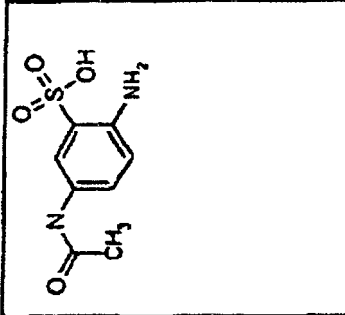
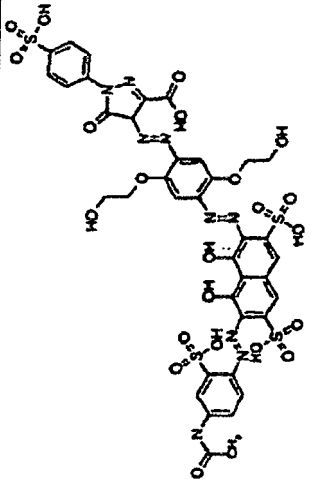
* hergestellt durch Reduktion der Nitroverbindung unter Verwendung von Natriumsulfit

Beispiele 23–26

[0081] Das Verfahren aus Beispiel 2 wurde wiederholt, abgesehen davon, dass, wie in Tabelle 2 angegeben, die Verbindung in Spalte A anstelle von 1-(4-Sulfophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon verwendet wurde, die Verbindung in Spalte B anstelle von 5-Acetylamino-2-benzoesäure verwendet wurde und die Verbindung in Spalte C anstelle von 5-Nitro-2-aminobenzensulfonsäure in Stufe (B) verwendet wurde. Die Formel des fertigen Farbstoffs ist in Spalte D angegeben.

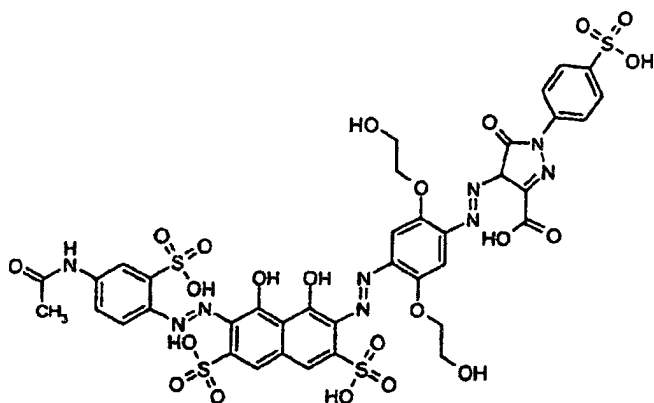
Tabelle 2

Bsp. Nr.	A	B	C	D (Formel des fertigen Farbstoffs)	λ_{\max} (nm)
23		N/A			600
24		N/A			594
25		N/A			602

26	 <p>Chemical structure of 2-(4-sulfamoylphenyl)-2-oxo-1,3-dihydro-4H-pyridine-4-carboxylic acid. It features a pyridine ring with a carboxylic acid group at position 4 and a 4-sulfamoylphenyl group at position 2.</p>	 <p>Chemical structure of 2,5-bis(2-hydroxyethoxy)aniline. It consists of a benzene ring with an amino group at position 1 and two 2-hydroxyethoxy groups at positions 2 and 5.</p>	 <p>Chemical structure of N-(4-amino-2-sulfamoylphenyl)acetamide. It shows a benzene ring with an acetamido group at position 1, an amino group at position 4, and a sulfamoyl group at position 2.</p>	670	 <p>Chemical structure of a complex molecule. It features a central benzene ring with multiple substituents, including sulfonamide groups, hydroxyethyl groups, and a pyridine ring. The structure is highly branched and contains several functional groups.</p>
----	---	--	--	-----	--

Beispiel 27

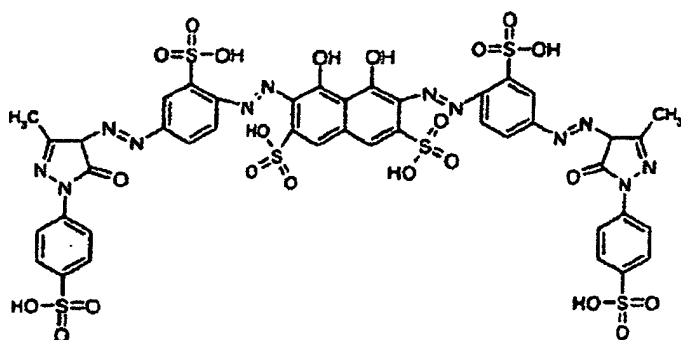
Herstellung von:



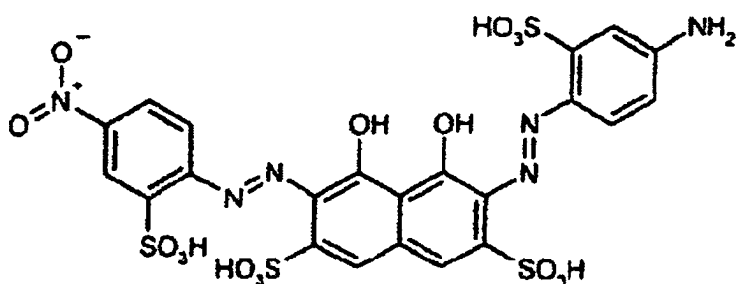
[0082] Das Verfahren aus Beispiel 2 wurde wiederholt, abgesehen davon, dass 2,5-Diacetoxyethoxyanilin anstelle von 5-Acetylamino-2-aminobenzensulfonsäure in Stufe (A) verwendet wurde.

Beispiel 28

Herstellung von:



Schritt 1 – Herstellung von:



[0083] Dies wurde gemäß des oben in Beispiel 2, Stufen (A) und (B), angegebenen Ablaufs hergestellt.

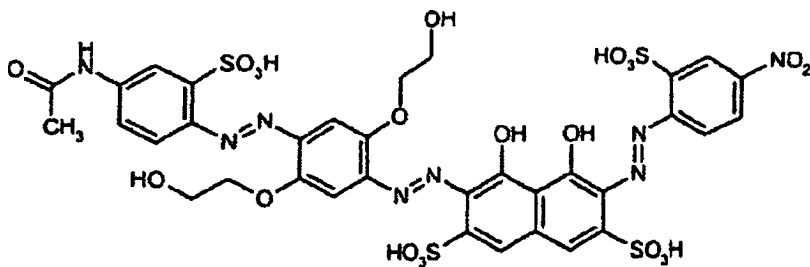
Schritt 2 – Abschließende Farbstoffsynthese:

[0084] Eine Lösung aus Natriumsulfid (2,93 g) und Natriumsulfit (0,19 g) in Wasser (30 ml) wurde einer gerührten Lösung des Produkts aus dem oben genannten Schritt 1 (20 g) in Wasser (300 ml) bei einem pH-Wert von 8 (2 N LiOH) zugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 48 Stunden lang gerührt, wobei der pH-Wert nach 1 Stunde auf 12,4 anstieg. Die Lösung wurde durch GF/F-Papier abgesiebt und dann wurde der pH-Wert auf 7 angepasst. Das Produkt wurde durch die Zugabe von LiCl (250 g) isoliert, gefolgt von der Filtration und dann wurde die Paste im Ofen getrocknet, um das Diamin in Form eines schwarzen Feststoffs (10,8 g) zu ergeben.

[0085] Eine Lösung des Diamins (9) und Natriumnitrit (0,82 g) in Wasser (200 ml) bei einem pH-Wert von 7 (2 N LiOH) und 0–5°C wurde einer gerührten Mischung aus konzentrierter Salzsäure (15 ml) in Eis/Wasser (100 ml) bei 0–5°C zugefügt und unter Rühren 1 Stunde lang auf dieser Temperatur gehalten. Sulfaminsäure wurde zugegeben, um die überschüssige salpetrige Säure zu zerstören. Eine Lösung aus 1-(4-Sulpho-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolon (3,08 g) in Wasser (100 ml) bei einem pH-Wert von 7 (2 N LiOH) und 0–5°C wurde tropfenweise der hergestellten Diazolösung zugegeben. Nach Zugabe wurde die resultierende Lösung auf einen pH-Wert von 7 bei 0–5°C angepasst und unter diesen Bedingungen 2,5 Stunden lang gerührt. Der Farbstoff wurde durch die Zugabe von 10% w/v LiCl-Lösung isoliert, bis die Präzipitation abgeschlossen war und dann mit 10% w/v LiCl-Lösung gefiltert und gewaschen. Die resultierende schwarze Paste wurde in Wasser (300 ml) gelöst und unter Verwendung eines Viskingschlauchs™ (< 50 µScm⁻¹) dialysiert und durch eine Filterkaskade (GF/A, GF/D, 0,45 µm) abgesiebt und im Ofen getrocknet, um den in der Überschrift genannten Farbstoff als schwarzen Feststoff (6 g) zu ergeben.

Beispiel 29

Herstellung von:



Stufe (A)

[0086] Eine Lösung der Monoazoverbindung der Formel (9) (108 g) (wie in Stufe (B) im oben genannten Beispiel 1 hergestellt) und Natriumnitrit (27,4 g) in Wasser (1,2 l) und Aceton (800 ml) bei einem pH-Wert von 10, angepasst mit Lithiumhydroxid, wurde über 10 Minuten einer Mischung aus Wasser (200 ml) und konzentrierter Salzsäure (80 ml) bei Raumtemperatur zugefügt. Die Lösung wurde 1 Stunde lang gerührt und dann wurde die überschüssige salpetrige Säure durch die Zugabe von Sulfaminsäure zerstört. Diese Lösung wurde über 10 Minuten einer Lösung aus chromotropischer Säure (80 g, 0,2 Mol) in Wasser (800 ml) bei einem pH-Wert von 7–8 und 0–10°C zugefügt und die resultierende Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Lithiumhydroxid (20 g) wurde zugefügt und die Lösung wurde 1 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde dann auf einen pH-Wert von 7 angepasst (konzentrierte Salzsäure) und dann wurde Lithiumchlorid (250 g) zugefügt, wobei sie auf Raumtemperatur gehalten wurde. Die resultierende Lösung wurde gefiltert, mit Lithiumchloridlösung (1 l, 15%) gewaschen und die gesammelte Paste wurde in Aceton (2,5 l) gerührt. Diese Mischung wurde gefiltert, mit Aceton (1 l) gewaschen und im Ofen getrocknet, um einen dunkelblauen Feststoff (150 g) zu ergeben.

Stufe (B)

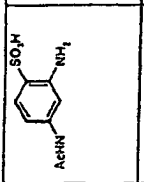
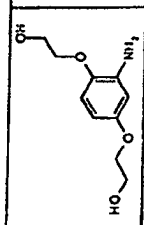
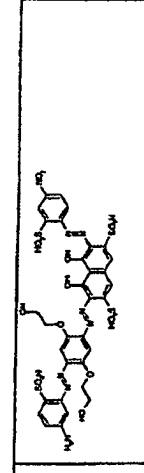
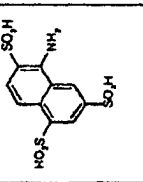
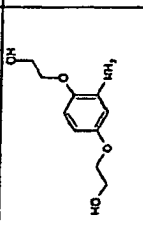
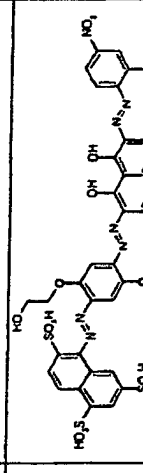
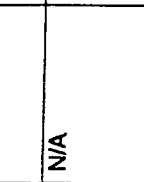
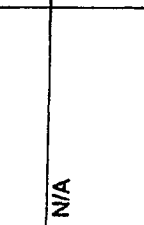
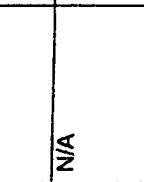
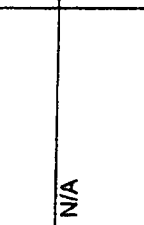
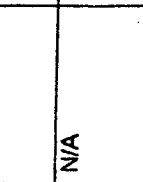
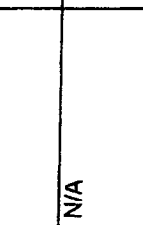
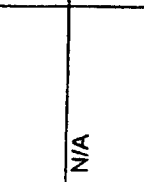
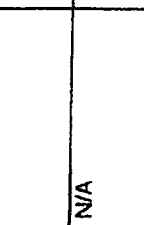
[0087] Eine Lösung aus Natriumnitrit (15 ml, 10% w/v) wurde tropfenweise einer Lösung aus 5-Nitro-2-aminobenzensulfonsäure (5,8 g) in Wasser (80 ml) und konzentrierter Salzsäure (15 ml) bei 0–5°C zugefügt. Die Lösung wurde 30 Minuten lang gerührt und dann wurde die überschüssige salpetrige Säure durch die Zugabe von Sulfaminsäure zerstört. Diese Lösung wurde portionsweise einer Lösung des dunkelblauen Feststoffs (10,1 g) aus Stufe (A) in Wasser (100 ml) und THF (50 ml) bei einem pH-Wert von 7 (4 N LiOH-Lösung) und 0–5°C zugefügt. Die resultierende Lösung wurde 4 Stunden lang auf dieser Temperatur und diesem pH-Wert gehalten und erwärmte sich dann über Nacht auf Raumtemperatur. Lithiumchlorid (15 g) wurde bei 30°C zugefügt und die resultierende Mischung wurde gefiltert und die gesammelte Paste wurde mit Lithiumchloridlösung (150 ml) gewaschen. 7.5%). Diese Paste wurde dann in Aceton (250 ml) mit etwas Wasser aufgeschlämmt und der Feststoff wurde gesammelt, mit Aceton gewaschen und dann bei 70°C getrocknet. Der resultierende Feststoff wurde in Wasser (50 ml) gelöst, unter Verwendung eines Viskingschlauchs™ (< 50 µScm⁻¹) dialysiert und die resultierende Lösung wurde durch eine Filterkaskade (GF/A, GF/D, 0,45 µm) abgesiebt und im Ofen getrocknet, um das in der Überschrift genannte Produkt als schwarzen Feststoff (5 g) zu ergeben.

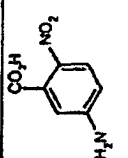
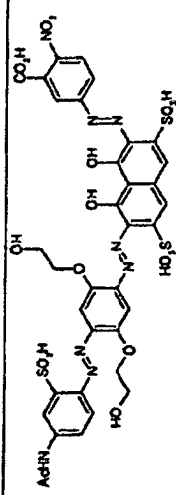
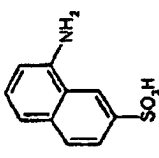
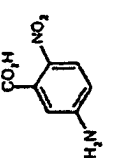
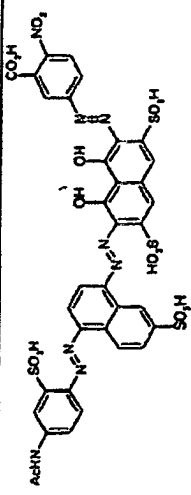
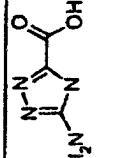
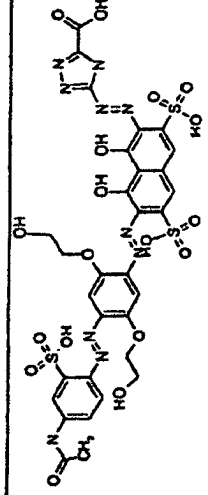
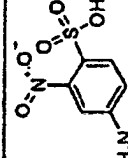
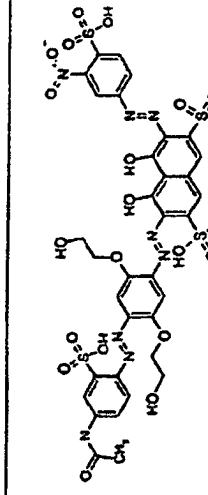
[0088] Das Verfahren aus Beispiel 29 wurde wiederholt, abgesehen davon, dass, wie in Tabelle 3 angegeben, anstelle der Monoazoverbindung aus Formel (9) in Stufe (A) die Monoazoverbindung verwendet wurde, die aus der Azo-Kupplung der in den Spalten A und B der Tabelle 3 gezeigten Bestandteile erhalten wurde; und, anstelle von 5-Nitro-2-aminobenzensulfonsäure in Stufe (B) das in Spalte C der Tabelle 3 gezeigte Amin verwendet wurde, ausser wenn "N/A" angegeben ist. Die Formel des fertigen Farbstoffs ist in Tabelle 3, Spalte D angegeben.

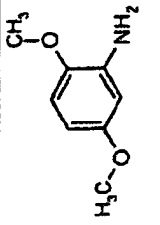
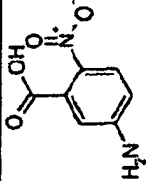
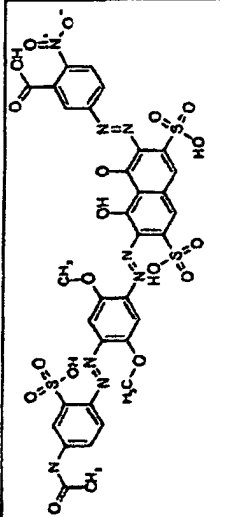
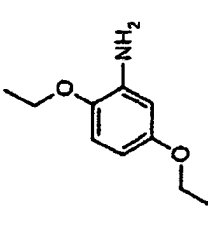
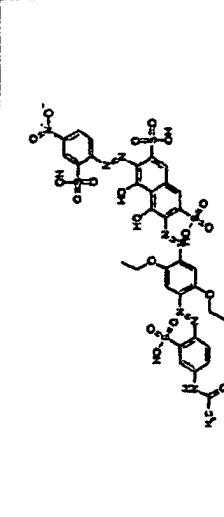
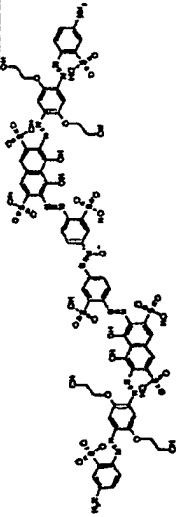
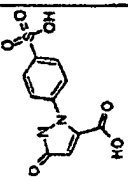
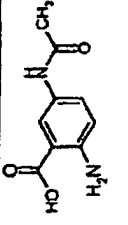
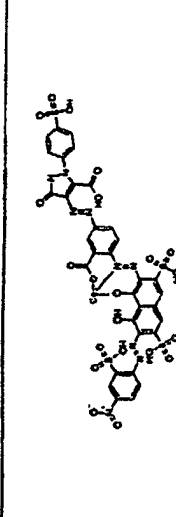
[0089] In Beispiel 53 wurde die Glucose-reduzierende Kupplung wie folgt durchgeführt: Konzentriertes Natriumhydroxid (7 ml) wurde einer gerührten Lösung des Disazo-Zwischenprodukts zugefügt, das wie in der Tabelle angegeben abgeleitet wurde, (16,8 g) in Wasser (200 ml) bei 75°C, gefolgt von einer Lösung aus D-Glucose (2,2 g) in Wasser (3 ml). Die Lösung wurde bei 75°C 30 Min. lang gerührt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt, bevor der pH-Wert mit konzentrierter Salzsäure auf 1 angepasst wurde. Aceton (500 ml) wurde der gerührten Lösung zugefügt und das resultierende Präzipitat wurde durch Filtration gesammelt, mit Aceton (300 ml) gewaschen und dann in Wasser (200 ml) bei einem pH-Wert von 8 (2 N LiOH) erneut gelöst. Die Lösung wurde dialysiert ($< 100 \mu\text{Scm}^{-1}$) und durch eine Filterkaskade (GF/A, GF/D, 0,45 μm) abgesiebt und im Ofen getrocknet, um den in der Überschrift genannten Farbstoff als schwarzen Feststoff (12,5 g) zu ergeben.

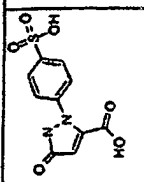
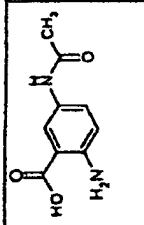
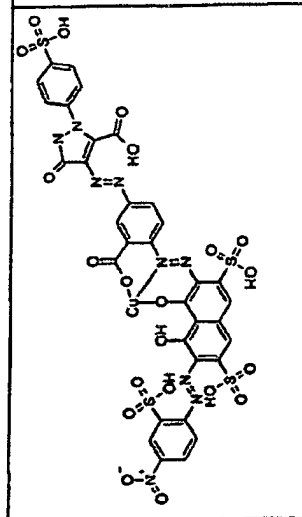
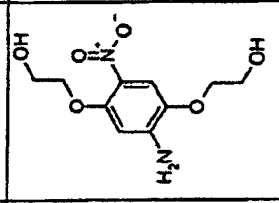
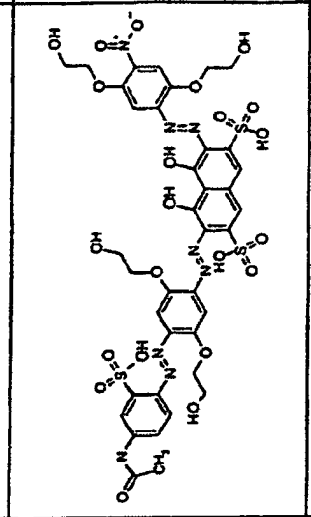
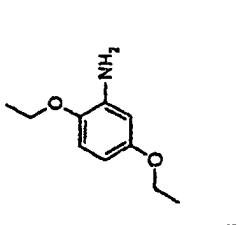
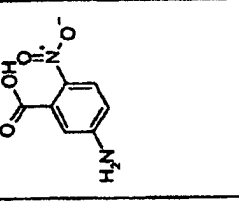
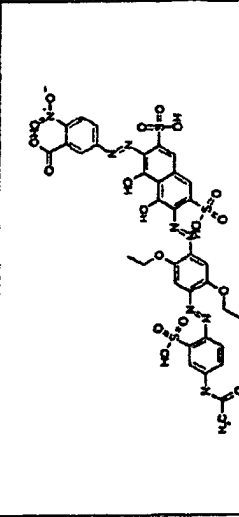
Tabelle 3

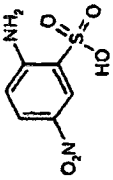
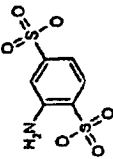
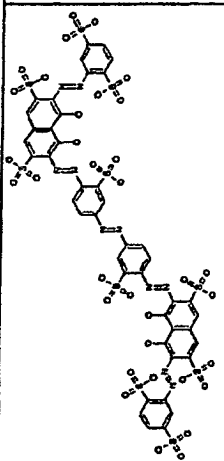
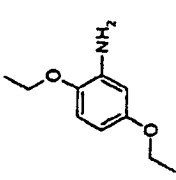
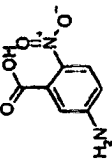
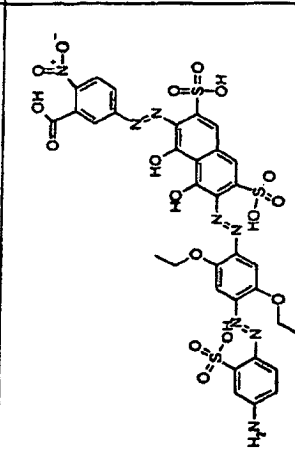
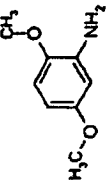
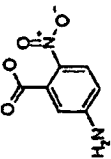
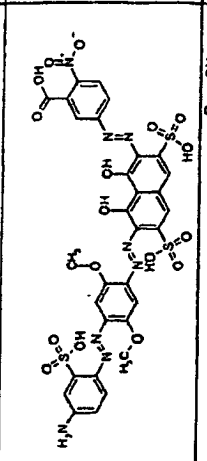
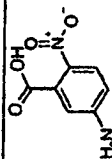
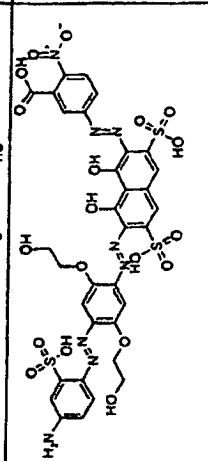
Bsp.	A	B	C	D (Formel des fertigen Farbstoffs)	Lambda Max(nm)
30 ^h	N/A	N/A	N/A		671
31	N/A	N/A			640
32 ^h	N/A	N/A			653
33 ^h	N/A	N/A	N/A		640
34 ^h	N/A	N/A	N/A		658
35			N/A		-

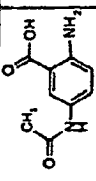
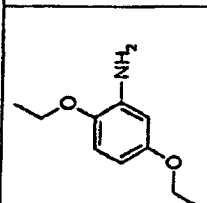
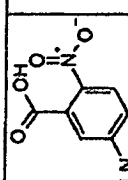
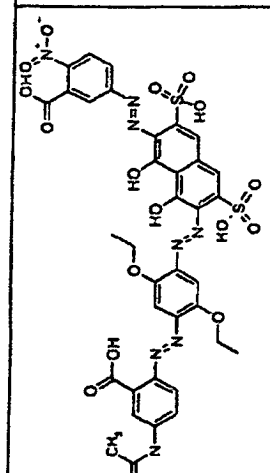
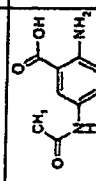
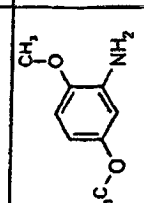
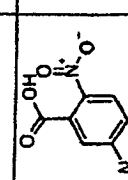
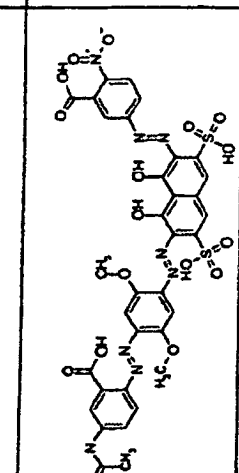
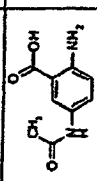
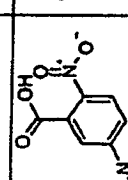
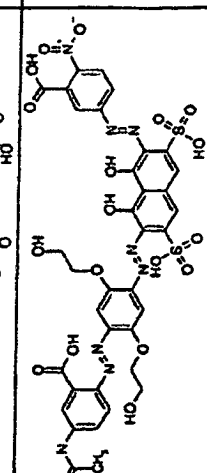
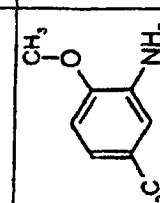
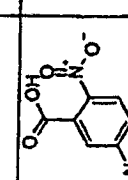
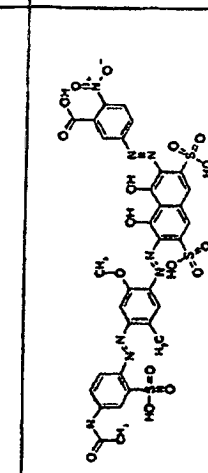
36 th			N/A		-
37			N/A		628
38	N/A	N/A			628
39	N/A	N/A			630
40 th	N/A	N/A			640
41	N/A	N/A			628

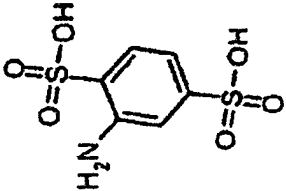
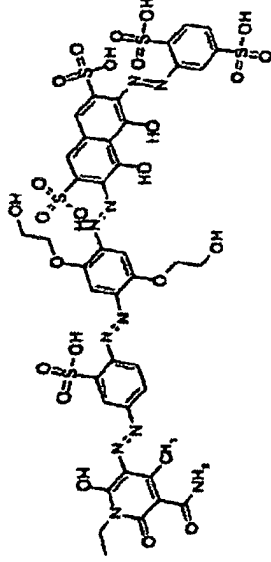
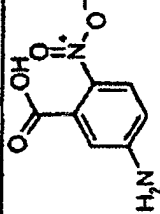
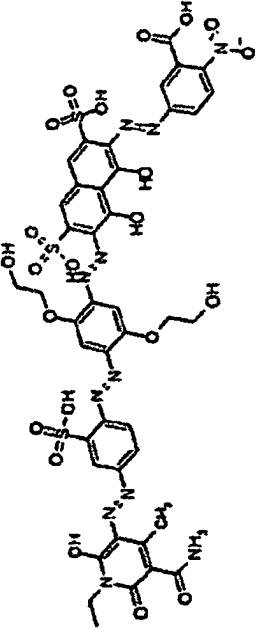
42	N/A	N/A			634
43	N/A				580
44	N/A	N/A			630
45	N/A	N/A			624

46	N/A				620
47	N/A		N/A		646
48 ⁽¹⁾	N/A	N/A	N/A		706
49 ⁽²⁾			N/A		.

50(2)			N/A		-
51	N/A	N/A			658
52	N/A				638

53	Keiner's				
54 ^(h)	N/A				
55 ^(h)	N/A				
56 ^(h)	N/A	N/A			642

57					573
58					626
59		N/A			638
60	N/A				596

61 ^(*)	N/A	N/A			659
62 ^(*)	N/A	N/A			672

*durch alkalische Hydrolyse entfernte Acetylgruppen

(#) Durch Natriumsulfit auf Amin reduziertes Nitro

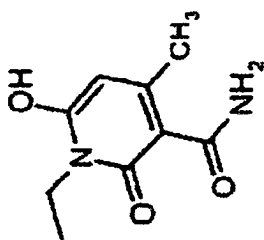
(*g) Glucose-reduzierende Kupplung des Disazo-Zwischenprodukts, wie oben beschrieben

(*h) Aminoprodukt, abgeleitet aus der alkalischen Hydrolyse der entsprechenden Acetylaminoverbindung

(*1) aus der reduzierenden Kupplung von zwei Molekülen aus Beispiel 9 über die Nitroendgruppen

(*2) Metallierung, durchgeführt nach Stufe (A) durch die Zugabe von 1 Moläquivalent Metall(II)acetat

(*3) gefolgt von:



- Entfernen des Acetyls durch Hydrolyse
- Diazotisation
- Kupplung auf

Beispiel 63 – Tintenformulierungen

[0090] Es können Tinten gemäß der folgenden Formulierung hergestellt werden, wobei "Farbstoff" der Farbstoff jeweils aus den oben genannten Beispielen 1 bis 15 ist:

2-Pyrrolidon	5 Teile
Thiodiglycol	5 Teile
Surfynol™ 465	1 Teil (von Air Products Inc., USA)
Farbstoff	3 Teile
Wasser	86 Teile

[0091] Weitere, in den Tabellen 4 und 5 beschriebene Tinten können hergestellt werden, wobei der in der ersten Spalte beschriebene Farbstoff der Farbstoff ist, der in dem oben genannten Beispiel mit der gleichen Nummer erstellt wurde. Die ab der zweiten Spalte zitierten Zahlen beziehen sich auf die Anzahl der Teile der relevanten Inhaltsstoffe und alle Teile sind Gewichtsanteile. Die Tinten können durch thermischen oder Piezo-Tintenstrahldruck auf Papier aufgebracht werden.

[0092] Die folgenden Abkürzungen werden in Tabelle 3 und 4 verwendet:

PG	= Propylenglycol
DEG	= Diethylenglycol
NMP	= N-Methylpyrrolidon
DMK	= Dimethylketon
IPA	= Isopropanol
MEOH	= Methanol
2P	= 2-Pyrrolidon

MIBK = Methylisobutylketon
 P12 = Propan-1,2-diol
 BDL = Butan-2,3-diol
 CET = Cetylammoniumbromid
 PHO = Na_2HPO_4 und
 TBT = tertiäres Butanol
 TDG = Thiodiglycol

Tabelle 4

Farbstoff	Farbstoff- gehalt	Wasser	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Na Stearat	IPA	MEOH	2P	MIBK
1	2.0	80	5		6	4					5	
2	3.0	90		5	5		0.2			5	1	
3	10.0	85	3	8	3	3						1
4	2.1	91										5
5	3.1	86	5					0.2	4			
6	1.1	81			9		0.5	0.5	6		9	5
7	2.5	60	4	15	3	3			10	10	5	4
8	5	65		20								
9	2.4	75	5	4		5				6		5
10	4.1	80	3	5	2	10						
11	3.2	65		5	4	6		0.3	5	4	6	5
12	5.1	98								4		
13	10.8	90	5						5	4		
14	10.0	80	2	6	2	5			1		4	
15	1.8	80		5							15	
1	2.6	84			11						5	
2	3.3	80	2							2		6
3	12.0	90				10						
4	5.4	69	2	20	2	7	0.3		3		3	3
5	6.0	91			4	1					5	

Tabelle 5

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

Beispiel 64 – Gepufferte Tintenformulierungen

[0093] Es können Tinten gemäß der folgenden Formulierung hergestellt werden, wobei "Farbstoff" der Farbstoff aus den jeweiligen Beispielen ist:

2-Pyrrolidon	5 Teile
Propylenglycol	5 Teile
Surfynol™ 465	1 Teil (von Air Products Inc., USA)
Farbstoff	3 Teile
TRIS	2 Teile
Wasser	84 Teile

pH-Wert auf 7,5 angepasst durch die Zugabe einer Base oder Säure

[0094] Weitere, in den Tabellen 6 und 7 beschriebene Tinten können hergestellt werden, wobei der in der ersten Spalte beschriebene Farbstoff der Farbstoff ist, der in den oben genannten Beispielen mit der gleichen Nummer erstellt wurde. Die ab der zweiten Spalte zitierten Zahlen vorwärts beziehen sich auf die Anzahl der Teile der relevanten Inhaltsstoffe und alle Teile sind Gewichtsanteile. Die Tinten können durch thermischen oder Piezo-Tintenstrahldruck auf Papier aufgebracht werden.

[0095] Die folgenden zusätzlichen Abkürzungen werden in Tabelle 6 verwendet, alle anderen Abkürzungen entsprechen den in den Tabellen 4 und 5 verwendeten:

BIS-TRIS PROPANE	= 1,3- Bis[tris(hydroxymethyl)methylamino]propan
TES	= N-Tris(hydroxymethyl)methyl-2-aminoethansulfonsäure
MES	= 2-(N-morpholino)ethansulfonsäure
HEPES	= N-(2-hydroxyethyl)piperazin-N'-(2-ethansulfonsäure)
MOBS	= 4-(N-morpholino)butansulfonsäure
DIPSO	= 3-[N,N-bis(2-hydroxyethyl)amino]-2-hydroxypropansulfonsäure
TRIS	= Tris(hydroxymethyl)aminomethan
ADA	= N-(2-acetamido)-2-iminodiessigsäure
TRICINE	= N-Tris(hydroxymethyl)methylglycin
HEPPSO	= N-(2-Hydroxyethyl)piperazin-N'-(2-hydroxypropansulfonsäure)
DEAS	= N,N-Diethylantranilsäure
PHO	= NaH_2PO_4

Tabelle 6

Farbstoff	Farbstoffgehalt	Wasser	PG	DEG	NMP	DMK	Na Stearat	IPA	MEOH	2P	MIBK	Puffer	Puffersubstanz	angepasster pH-Wert
2	2.0	76	5		6	4				5		2	PHO	7.8
2	3.0	86.2		5	5							0.8	TRIS	7.2
2	10.0	75.5		2	3	3		5		1		0.5	BIS-TRIS PROPANE	6.4
5	2.1	88.7		8							1	0.2	TES	7.1
5	3.1	77.7	5				0.2	4			5	5	HEPES	7.5
5	8.5	70.5			9					9		3	MOBS	8.0
7	2.5	45.5	4	15	3	3		6	10	5	4	2	DIPSO	7.6
7	6	72				10		10				2	ADA	6.5
7	12	62.2	5	4		5	0.3		6		5	0.5	TRICINE	8.0

Tabelle 7

Farbstoff	Farbstoffgehalt	Wasser	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	2P	PI2	Puffer	Puffersubstanz	angepasster pH-Wert
2	3.0	76.5	15			0.2			1	4		0.3	TRICINE	7.9
2	9.0	80		5							5	1	HEPPSO	7.7
2	1.5	81.4	5	5		0.1	5.0	0.2				1.8	MES	5.9
5	0.9	88.8		6	4							0.3	BIS-TRIS PROPANE	6.8
5	3.1	88	4	8		0.3					6	0.6	TRIS	7.8
5	9.5	74		10					5			1.5	DIPSO	7.5
7	8.0	80.8		5	5	0.1		0.3				0.8	DEAS	7.4
7	4.0	65		10	4					5	11	1	TRIS	8.0
7	2.2	68.8	4	10	3		1.0		2	6		3	ADA	6.5

Beispiele 65–74 Drucktestbeispiele

[0096] Die in Beispiel 63 beschriebenen Tinten wurden unter Verwendung eines Hewlett Packard DeskJet 560C™ auf verschiedene Papiere tintenstrahlgedruckt. Die CIE-Farbkoordinaten jedes Ausdrucks (a, b, L, Chroma (Sättigung) und H (Hue = Farbton)) wurden unter Verwendung eines Gretag Spectrolino Spectrodensitometer™ mit einer Messgeometrie von 0°/45° mit einem Spektralbereich von 400–700 nm bei 20 nm Spektralintervallen, unter Verwendung der Lichtquelle D50 mit einem Beobachtungswinkel von 2° (CIE 1931) und

einer Status-A-Dichte gemessen. Es wurden mindestens 2 Messungen quer über einen kompakten Farbblock auf dem Ausdruck in einer Größe von mehr als 10 mm × 10 mm abgenommen. Die Eigenschaften der resultierenden Ausdrucke werden in Tabelle 8 gezeigt, worin die Beispielnummern des Farbstoffs, der verwendet wurde, um die Tinte herzustellen, in der linken Spalte angegeben sind.

[0097] Die in den Tabellen 8, 9 und 10 verwendeten Substrate waren folgende:

	Nummer
HP Printing Paper™	1
HP Premium Plus MkII™	2
Epson Premium Photo™	3
Ilford Instant Dry™	4

Tabelle 8

Bsp-Nr.	Farbstoff	SUB-STRAT	TIEFE H%	ROD	L	A	B	C	H
65	2	1	100	1,15	33	-2	-8	8	254
65	2	1	70	0,48	65	1	-9	9	274
65	2	2	10	0,93	11	0	-10	10	270
65	2	2	70	0,75	50	-1	-8	8	260
65	2	3	100	1,93	11	-1	-12	12	266
65	2	3	70	0,74	50	-2	-7	7	254
65	2	4	100	2,02	10	0	-13	13	270

65	2	4	70	0,00	40	-2	-11	11	259
66	3	1	100	1,04	37	-1	-12	12	266
66	3	1	70	0,44	67	1	-12	12	276
66	3	2	100	1,63	19	0	-17	17	270
66	3	2	70	0,66	55	-2	-11	11	262
66	3	3	100	1,73	17	-1	-22	22	268
66	3	3	70	0,66	55	-3	-13	13	258
66	3	4	100	1,72	17	-1	-20	20	267
66	3	4	70	0,72	52	-2	-14	14	261
67	8	1	100	1,20	31	0	-8	8	270
67	8	1	70	0,49	64	1	-10	10	278
67	8	2	100	1,61	18	1	-2	2	301
67	8	2	70	0,78	49	-4	-7	8	241
67	8	3	100	1,56	19	1	-5	5	287
67	8	3	70	0,74	51	-4	-9	10	244
67	8	4	100	1,57	19	2	-4	4	294
67	8	4	70	0,86	45	-4	-10	11	249
68	25	1	100	1,11	34	-3	-8	9	249
68	25	1	70	0,48	65	0	-9	9	271
68	25	2	100	2,29	6	-2	-11	11	259
68	25	2	70	0,83	46	-4	-9	10	245
68	25	3	100	2,23	7	-2	-15	15	263
68	25	3	70	0,85	46	-5	-12	13	248
68	25	4	100	2,07	9	-3	-12	12	254
68	26	4	70	0,91	43	-6	-11	13	243
69	29	1	100	1,02	38	-3	-4	5	237
69	29	1	70	0,47	65	1	-8	8	274
69	29	2	100	1,84	13	0	-8	8	265
69	29	2	70	0,74	50	-1	-6	6	259
69	29	3	100	1,65	17	-1	-8	5	266
69	29	3	70	0,68	53	-1	-5	6	261
69	29	4	100	1,74	16	-3	-10	11	253
69	29	4	70	0,80	48	-3	-8	9	261
70	34	1	100	1,08	35	-2	-5	6	253
70	34	1	70	0,47	66	1	-8	8	278
70	34	2	100	1,80	14	-5	-5	7	226
70	34	2	70	0,78	49	-4	-5	6	229
70	34	3	100	1,82	14	-3	-8	9	248

70	34	3	70	0,74	50	-3	-6	6	239
70	34	4	100	1,74	15	-2	-9	9	257
70	34	4	70	0,82	47	-3	-7	7	248
71	37	1	100	0,98	39	-3	-7	7	248
71	37	1	70	0,46	66	0	-9	9	272
71	37	2	100	1,48	22	0	-11	11	270
71	37	2	70	0,64	56	0	-7	7	266
71	37	3	100	1,34	26	1	-12	12	273
71	37	3	70	0,59	58	0	-8	8	270
71	37	4	100	1,41	24	-1	-12	13	267
71	37	4	70	0,67	54	0	-9	9	268
72	49	1	100	0,97	39	3	-3	5	317
72	49	1	70	0,44	67	4	-7	8	298
72	49	2	100	1,54	19	8	-4	9	337
72	49	2	70	0,64	55	4	-3	5	321
72	49	3	100	1,38	23	10	-4	10	335
72	49	3	70	0,59	57	6	-3	7	329
72	49	4	100	1,43	22	9	-4	10	336
72	49	4	70	0,67	53	6	-3	7	333
73	53	1	100	1,06	37	-8	-13	15	240
73	53	1	70	0,44	68	-2	-12	12	261
73	53	2	100	1,83	15	-11	-18	21	237
73	53	2	70	0,71	53	-8	-12	14	237
73	53	3	100	1,75	18	-10	-23	25	247
73	53	3	70	0,73	53	-9	-16	19	242
73	53	4	100	1,77	17	-11	-20	23	242
73	53	4	70	0,80	49	-10	-17	19	239
74	59	1	100	0,78	48	-1	-4	4	256
74	59	1	70	0,42	68	1	-7	7	277
74	59	2	100	1,43	24	-8	-3	9	203
74	59	2	70	0,72	52	-7	-4	8	209
74	59	3	100	1,52	22	-11	-5	12	204
74	59	3	70	0,69	53	-9	-4	10	204
74	59	4	100	1,61	19	-11	-5	12	204
74	59	4	70	0,77	50	-9	-5	10	211

Lichteinheit

[0098] Um die Lichteinheit zu bewerten wurden die Ausdrücke in einem Atlas Ci5000 Weatherometer 100 Stunden lang bestrahlt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 9 gezeigt, worin die Beispielnummern des Farbstoffs, der verwendet wurde, um die Tinte herzustellen, in der linken Spalte angegeben sind. Der Verblassungsgrad

wird als ΔE ausgedrückt, wobei eine kleinere Zahl eine höhere Lichtechtheit angibt, und ΔE definiert ist als die Gesamtveränderung in den CIE-Farbkoordinaten L, a, b des Ausdrucks und durch die folgende Gleichung ausgedrückt wird

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0.5}.$$

Tabelle 9

Beispiel Nr.	Farbstoff	SUBSTRAT	ΔE
65	2	1	17
65	2	2	62
64	2	3	14
64	2	4	47
66	3	1	16
66	3	2	20
66	3	3	23
66	3	4	36
67	8	1	16
67	8	2	16
67	8	3	7
67	8	4	24
68	25	1	14
68	25	2	30
68	25	3	33
68	25	4	55
69	29	1	13
69	29	2	18
69	29	3	15
69	29	4	34
70	34	1	8
70	34	2	11

70	34	3	9
70	34	4	17
71	37	1	16
71	37	2	35
71	37	3	33
71	37	4	46
72	49	1	12
72	49	2	10
72	49	3	9
72	49	4	36
73	53	1	17
73	53	2	27
73	53	3	21
73	53	4	55
74	59	1	4
74	59	2	10
74	59	3	12
74	59	4	25

Ozonechtheit

[0099] Die Tinten aus den Beispielen wurden auf das gezeigte Substrat unter Verwendung eines HP560™ Tintenstrahldruckers gedruckt. Das bedruckte Substrat wurde dann unter Verwendung eines Ozontestschranks von Hampden Test Equipment auf Ozonstabilität überprüft. Der Test wurde 24 Stunden lang bei 40°C und 50% relativer Feuchtigkeit in Gegenwart von 1 Teil pro Million Ozon durchgeführt. Die Echtheit der gedruckten Tinte gegenüber Ozon wurde über die Differenz der optischen Dichte vor und nach der Exposition an Ozon unter Verwendung eines Gretag Spectrolino Spectrodensitometers bewertet. Je niedriger also der % an OD-Verlust, umso größer ist die Ozonechtheit. Die Ergebnisse werden in Tabelle 10 gezeigt, worin die Beispielnummern des Farbstoffs, der verwendet wurde, um die Tinte herzustellen, in der linken Spalte angegeben sind. Diese beweisen eindeutig, dass Tinten, die auf den Zusammensetzungen dieser Erfindung basieren, eine gute Ozonechtheit aufweisen.

Tabelle 10

Beispiel Nr.	Farbstoff	SUBSTRAT	% OD-Verlust
65	2	3	3
65	2	4	5
66	3	3	12
66	3	4	13
67	8	3	6
67	8	4	8
68	25	3	6
68	25	4	12
69	29	3	12
69	29	4	21
70	34	3	39
70	34	4	41
71	37	3	27
71	37	4	35
72	49	3	30
72	49	4	32
73	53	3	3
73	53	4	5
74	59	3	5
74	59	4	7

Patentansprüche

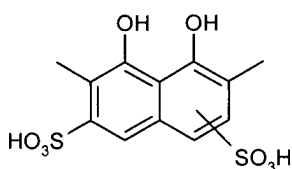
1. Verfahren zur druckmäßigen Bebilderung eines Substrats, bei dem man darauf eine Zusammensetzung, enthaltend ein flüssiges Medium und eine Verbindung der Formel (1):

T-Q-N=N-L-T

Formel (1)

wobei

T jeweils unabhängig voneinander eine Azogruppe der Formel A-N=N-, wobei A jeweils unabhängig voneinander für eine substituierte Aryl-, Heteroaryl-, nichtaromatisch heterocyclische oder eine Alkenylgruppe steht; Q eine gegebenenfalls substituierte, gegebenenfalls metallierte 1,8-Dihydroxynaphthylgruppe der Formel (4)



Formel (4)

und

L eine zweiwertige organische Verknüpfungsgruppe bedeutet und

wobei jeder Rest A und L unabhängig voneinander 1 oder 2 Substituenten trägt, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der für T stehenden Gruppen wenigstens teilweise aus einer wasserlöslich machenden Gruppe besteht, aufträgt.

2. Zusammensetzung, enthaltend eine Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 1 und ein flüssiges Medium.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, bei der die Zusammensetzung einen pH-Puffer enthält und einen pH-Wert von 4 bis 8 aufweist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, bei der der Puffer ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus TRIS (Tris(hydroxymethyl)aminomethan), kationischen aliphatischen primären Aminen, zwitterionischen Aminosäuren, Phosphat-Puffern, Aminohydroxyalkylsulfonsäure-Zwitterionen und Trishydroxymethylaminomethanderivaten.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 2 bis 4, bei der das flüssige Medium wenigstens teilweise aus einem Oxidationsmittel besteht.
6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 1, bei dem man ein Amin diazotiert und auf eine Verbindung der Formel T-Q-N=N-LH kuppelt, wobei T, L und Q jeweils unabhängig voneinander die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.
7. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 1, bei dem man eine Verbindung der Formel T-X-N=N-L-T mit einer starken Base zu einer Verbindung der Formel (1) umsetzt, in der T jeweils unabhängig voneinander und L die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben und X für eine gegebenenfalls substituierte 1-Hydroxy-8-aminonaphthylengruppe steht.

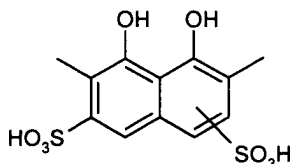
8. Verbindung der Formel (1):



Formel (1)

wobei

T jeweils unabhängig voneinander eine Azogruppe der Formel A-N=N-, wobei A jeweils unabhängig voneinander für eine substituierte Aryl-, Heteroaryl-, nichtaromatisch heterocyclische oder eine Alkenylgruppe steht; Q eine gegebenenfalls substituierte, gegebenenfalls metallierte 1,8-Dihydroxynaphthylgruppe der Formel (4):



Formel (4)

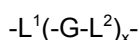
und

L eine zweiwertige organische Verknüpfungsgruppe bedeutet und wobei jeder Rest A und L unabhängig voneinander 1 oder 2 Substituenten trägt, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der für T stehenden Gruppen wenigstens teilweise aus einer wasserlöslich machenden Gruppe besteht.

9. Verbindung nach Anspruch 8, bei der mindestens eine für A stehende Gruppe mindestens eine Sulfogruppe trägt.

10. Verbindung nach Anspruch 9, bei der beide für A stehenden Gruppen mindestens eine Sulfogruppe tragen.

11. Verbindung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, bei der L der Formel (7) entspricht:



Formel (7)

wobei:

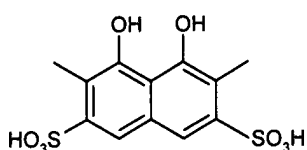
L^1 eine einfache kovalente Bindung oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl,

L^2 gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl,

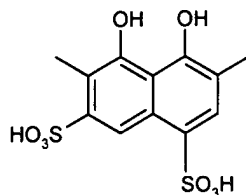
G -O-, -NR²-, -N=N-, -NR²-CO-, -NR²CONR²-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SO₂NR²- oder -CR²=CR²-, wobei R² jeweils unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Alkyl steht, und

X 0, 1 oder 2 bedeutet.

12. Verbindung nach einem der Ansprüche 8 bis 11, bei der
A jeweils unabhängig voneinander substituiertes Phenyl, Naphtyl, Pyridyl oder Pyrazolyl bedeutet,
Q der Formel (5) oder (6) oder einem Metallkomplex davon entspricht:

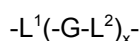


Formel (5)



Formel (6)

L is of Formel (7)



Formel (7)

wobei:

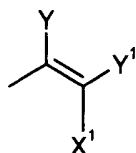
L^1 eine einfache kovalente Bindung oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl,

L^2 gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl,

G -O-, -NR²-, -N=N-, -NR²-CO-, -NR²CONR²-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SO₂NR²- oder -CR²=CR²-, wobei R² jeweils unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Alkyl steht, und

X 0, 1 oder 2 bedeutet.

13. Verbindung nach einem der Ansprüche 8 bis 12, bei der die Substituenten, die auf A und L, einschließlich (L^1 und L^2) vorliegen können, ausgewählt sind unter OH, SO₃H, PO₃H₂, CO₂H, NO₂, NH₂, gegebenenfalls substituiertem Alkyl, insbesondere gegebenenfalls eine Sulfo-, Carboxy-, Phosphato-, C₁-C₄-Alkoxy-, Amino- oder Hydroxygruppe tragendes C₁-C₄-Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Alkoxy, insbesondere gegebenenfalls eine Sulfo-, Carboxy-, Phosphato-, C₁-C₄-Alkoxy-, Amino- oder Hydroxygruppe tragendem C₁-C₄-Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Amin, insbesondere N mit 1 oder 2 C₁-C₄-Alkylgruppen, gegebenenfalls tragend eine Sulfo-, Carboxy-, Phosphato-, C₁-C₄-Alkoxy-, Amino- oder Hydroxygruppe, gegebenenfalls substituiertem Acylamin, insbesondere C₁-C₄-Acylamino, und gegebenenfalls substituiertem Azo, insbesondere Phenylazo, Naphtylazo und Heteroarylazo, wobei die Phenyl-, Naphtyl- und Heteroaryl einheiten gegebenenfalls ein oder mehrfach durch Gruppen aus der Reihe OH, SO₃H, PO₃H₂, CO₂H, NO₂ und NH₂ weiter substituiert sind und Azogruppen entsprechend der Formel (2):



Formel (2)

worin bedeuten:

Y ist eine elektronenziehende Gruppe,

Y' ist H, Alkyl oder Aryl, OR oder N(R)₂, wobei R jeweils unabhängig voneinander H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl ist, oder

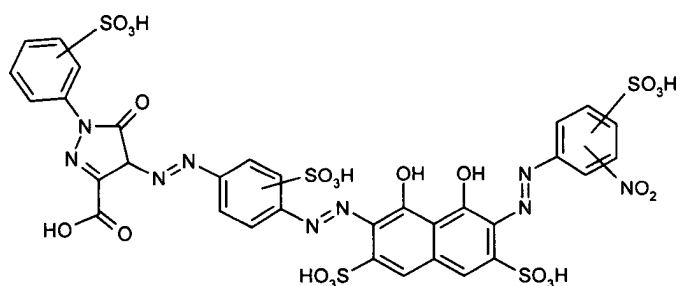
Y und Y' bilden zusammen mit der obengezeigten Doppelbindung einen 5- oder 6-gliedrigen Ring und

X' besteht mindestens teilweise aus einem Heteroatom aus der Reihe N, O und S.

14. Verbindung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, bei der L mindestens einen Substituenten der Formel -O-(CH₂)₁₋₄OH trägt.

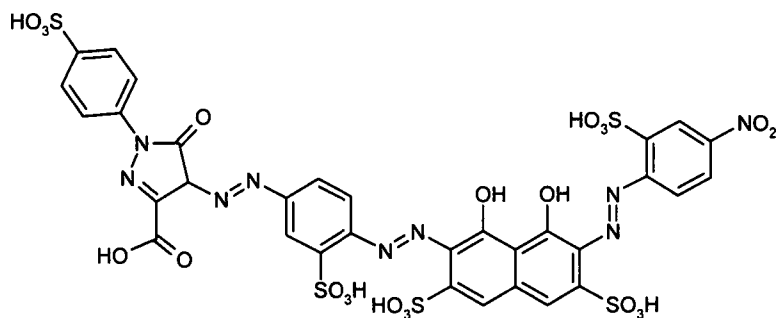
15. Verbindung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, bei der L mindestens eine Sulfogruppe trägt.

16. Verbindung nach Anspruch 8 gemäß der Formel (8) oder ein Salz davon:



Formel (8)

17. Verbindung nach Anspruch 8 gemäß der Formel (8) oder ein Salz davon:



Formel (9)

18. Papier, Overheadprojektorfolie oder Textilmaterial, bedruckt nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 oder mit einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5 oder mit einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 8 bis 17.

19. Gegebenenfalls nachfüllbare Tintenstrahldruckerpatrone, enthaltend mindestens eine Kammer und eine Zusammensetzung, bei der mindestens eine der Kammern eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5 enthält.

20. Tintenkombination, enthaltend eine schwarze Tinte, eine blaurote Tinte, eine blaugüne Tinte und eine gelbe Tinte, wobei die schwarze Tinte eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 8 bis 17 und/oder eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5 enthält.

21. Verwendung einer Verbindung der Formel (1) gemäß Anspruch 1 zur Bereitstellung eines Druckbilds mit guter optischer Dichte, Lichtechtheit, Naßechtheit oder Verblassungsresistenz gegenüber oxidierenden Gasen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen