



(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 eingeleitet, 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 Tintenropfchen 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 Wasserechtigkeit, Lichtheit 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-gekuppeltes 1,8-Dihydroxynaphthalen enthalten, hervorragende Eigenschaften als Tintenstrahltinten 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 PaperTM, HP PhotopaperTM, HP Druckerpapier, neues und verbessertes HP Premium Plus Fotopapier, alle erhältlich von Hewlett Packard Inc.); Stylus Pro 720 dpi Coated PaperTM, Epson Photo Quality Glossy FilmTM, Epson Photo Quality Glossy PaperTM, Epson Premium Photo PaperTM (alle erhältlich von Seiko Epson Corp.); Canon HR 101 High Resolution PaperTM, Canon GP 201 Glossy PaperTM, Canon HG 101 und HG201 High Gloss FilmTM, Canon PR 101TM (aller erhältlich von Canon); Kodak Premium PhotopaperTM, Kodak Premium InkJetpaperTM (erhältlich von Kodak); Konica Inkjet Paper QPTM Professional Photo Glossy, Konica Inkjet

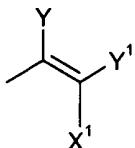
Paper QPTM Professional Photo 2-sided Glossy, Konica Inkjet Paper QPTM Premium Photo Glossy, Konica Inkjet Paper QPTM Premium Photo SilkyTM (erhältlich von Konica); Ilford Instant Dry PaperTM (erhältlich von Ilford).

[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.

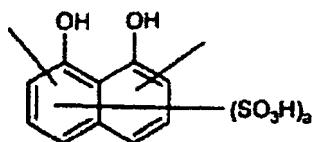
[0020] Vorzugsweise trägt jeder Rest A und L unabhängig voneinander 0 bis 3 Substituenten, mehr bevorzugt 1 oder 2 Substituenten.

[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.

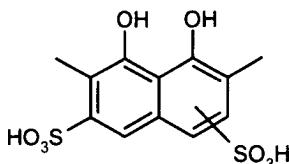
[0024] Vorzugsweise entspricht Q der Formel (3) oder einem Metallkomplex davon:



Formel (3)

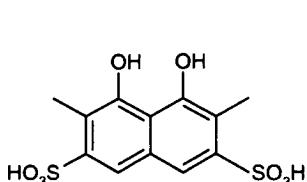
wobei a 1 oder 2 ist und SO_3H eine freie Säure- oder Salzform ist. Vorzugsweise ist a 2 und die in Formel (3) gezeigten SO_3H -Gruppen sind an den Positionen 3 und 6 oder den Positionen 3 und 5.

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

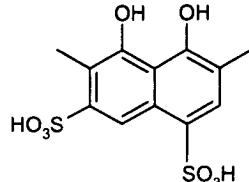


Formel (4)

[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 Phenyl- 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 -O-, -NR²-, -N-N-, -NR²-CO-, -NR²CONR²-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SO₂NR²- oder -CR²-CR²-, wobei R² je-

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

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

-L¹(-G-L²)_x-

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-hydroxyethoxy)phenylen genannt werden.

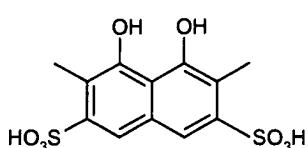
[0035] Wenn Q eine metallierte 1,8-Dihydroxynaphthylengruppe ist (d. h. ein Metallkomplex) ist das Metall vorzugsweise B oder ein Übergangsmetall, mehr bevorzugt Mn, Fe, Cr, Co, Ni, Cu oder Zn, insbesondere Co, Ni oder Cu. Das Metall kann mit der Verbindung der Formel (1) in einem Verhältnis von 1:2 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:

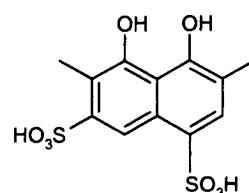
T ist A-N=N-

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:

-L¹(-G-L²)_x-

Formel (7)

wobei:

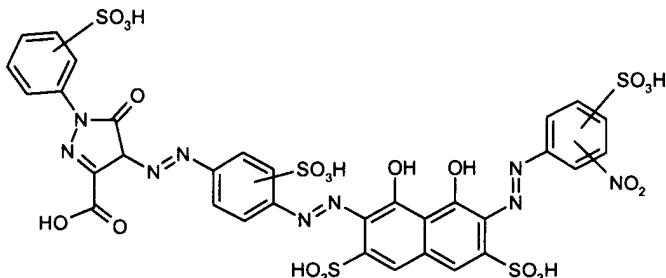
L¹ eine einfache kovalente Bindung oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl ist;

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;

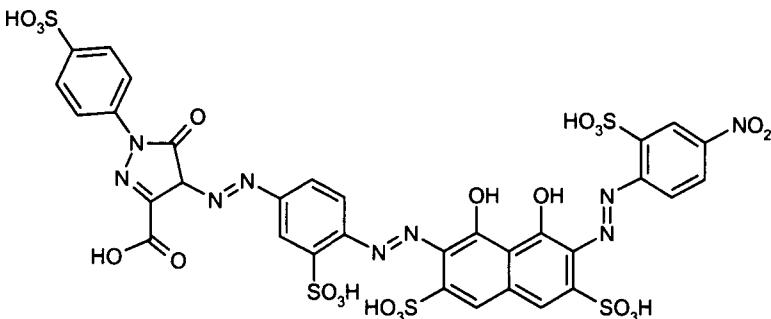
mit der Maßgabe, dass mindestens eine der für T stehenden Gruppen eine wasserlöslich machende Gruppe enthält, ausgewählt aus der Sulfo-, Phosphato- und Carboxygruppe.

[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 Diacetalcohol; wassermischbare Ether, vorzugsweise Tetrahydrofuran und Dioxan; Diole, vorzugsweise Diole 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; Triole, 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 wasserlösbare organische Lösemittel.

[0046] Insbesondere bevorzugte wasserlösbare organische Lösemittel sind cyclische Amide, insbesondere 2-Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon und N-Ethylpyrrolidon; Diole, 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-diethylanthranilsäure 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 Tintenstrahldruck 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 Tintenstrahldruckköpfen, besonders bei thermischen Tintenstrahldruckern, 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 blaugrüne Farbmittel enthalten Phthalocyaninfarbstoffe, Direct Blue 199 und Acid Blue 99.

[0057] Die Zusammensetzung kann auch zusätzliche Bestandteile enthalten, die herkömmlich in Tinten für den Tintenstrahldruck verwendet werden, zum Beispiel Viskositäts- und Oberflächenspannungsmodifikatoren, Korrosionsinhibitoren, Biozide, die Kogation verringende 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-NH₂) 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 eines Amins mit der Formel L-NH₂ 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 vierter 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-NH₂ 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 blaugrüne 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 blau-grünen Tinte in einer solchen Tintenkombination enthalten sind, umfassen C. I. Direct Blue 199, Direct Blue 68

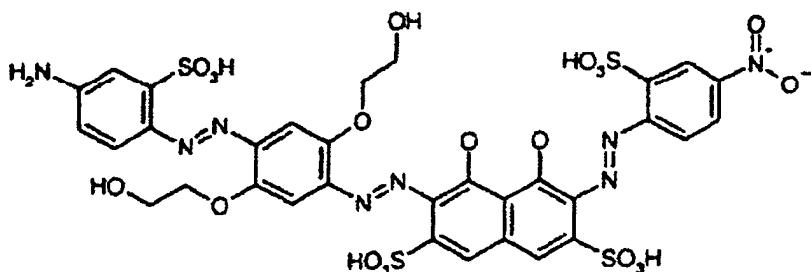
und/oder Direct Blue 87. Farbstoffe, die typischerweise in einer gelben Tinte in einer solchen Tintenkombination enthalten sind, umfassen C. I. Direct Yellow 86, Direct Yellow 132 und/oder Direct Yellow 173. Gegebenenfalls enthält die schwarze Tinte ferner eine oder mehrere schwarze Farbstoffe, z. B. 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. Lichtechnik und Naßechtheit) und Verblassungsresistenz in Gegenwart von gegenüber oxidierenden Luftschaadstoffen (z. B. Ozon) verwendet werden.

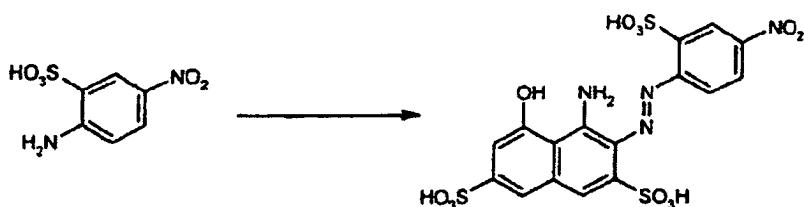
[0071] Die Erfindung wird ferner durch die folgenden Beispiele illustriert, in denen alle Teile und Prozentsätze Gewichtsanteile und Gewichtsprozent entsprechen, sofern nichts anders spezifiziert ist. Die Abkürzung "Ac" bedeutet $\text{CH}_3\text{CO}-$ und N/A bedeutet "nicht zutreffend".

Beispiel 1

Herstellung von:



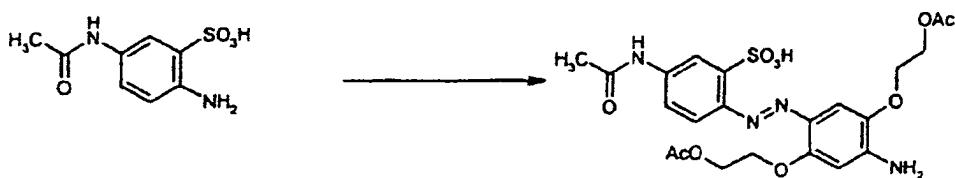
Stufe (A) – Erste Diazotisation und Kupplung



Formel (8)

[0072] Natriumnitrit (5,8 g) wurde einer Suspension aus 5-Nitro-2-aminobenzensulfinsäure (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.

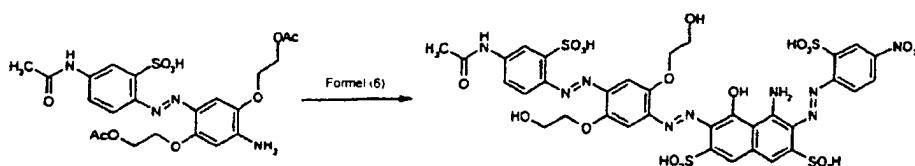
Stufe (B) – Zweite Diazotisation und Kupplung



Formel (9)

[0073] Natriumnitrit (18 g) wurde portionsweise einer gekühlten ($< 5^{\circ}\text{C}$) gerührten Mischung aus 5-Acetylamino-2-aminobenzensulfonsäure (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)

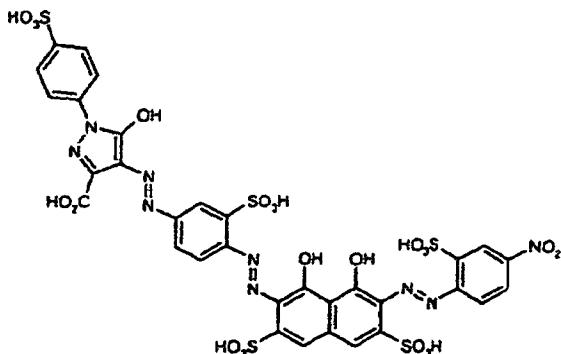
[0074] Natriumnitrit (2,7 g) wurde einer Suspension des Amins der Formel (9) (17 g) in Wasser (200 ml) bei einem pH-Wert von 9 (gesättigte Natriumhydroxidlösung) und Aceton (100 ml) zugefügt. Die Suspension wurde portionsweise über 10 Min. einer gekühlten ($< 5^{\circ}\text{C}$), gerührten Mischung aus 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 µm 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 µm 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 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 Umgebungs-temperatur 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 ($\lambda_{\max} 584 \text{ nm}$) zu ergeben.

Stufe (C) – Dritte Kupplung

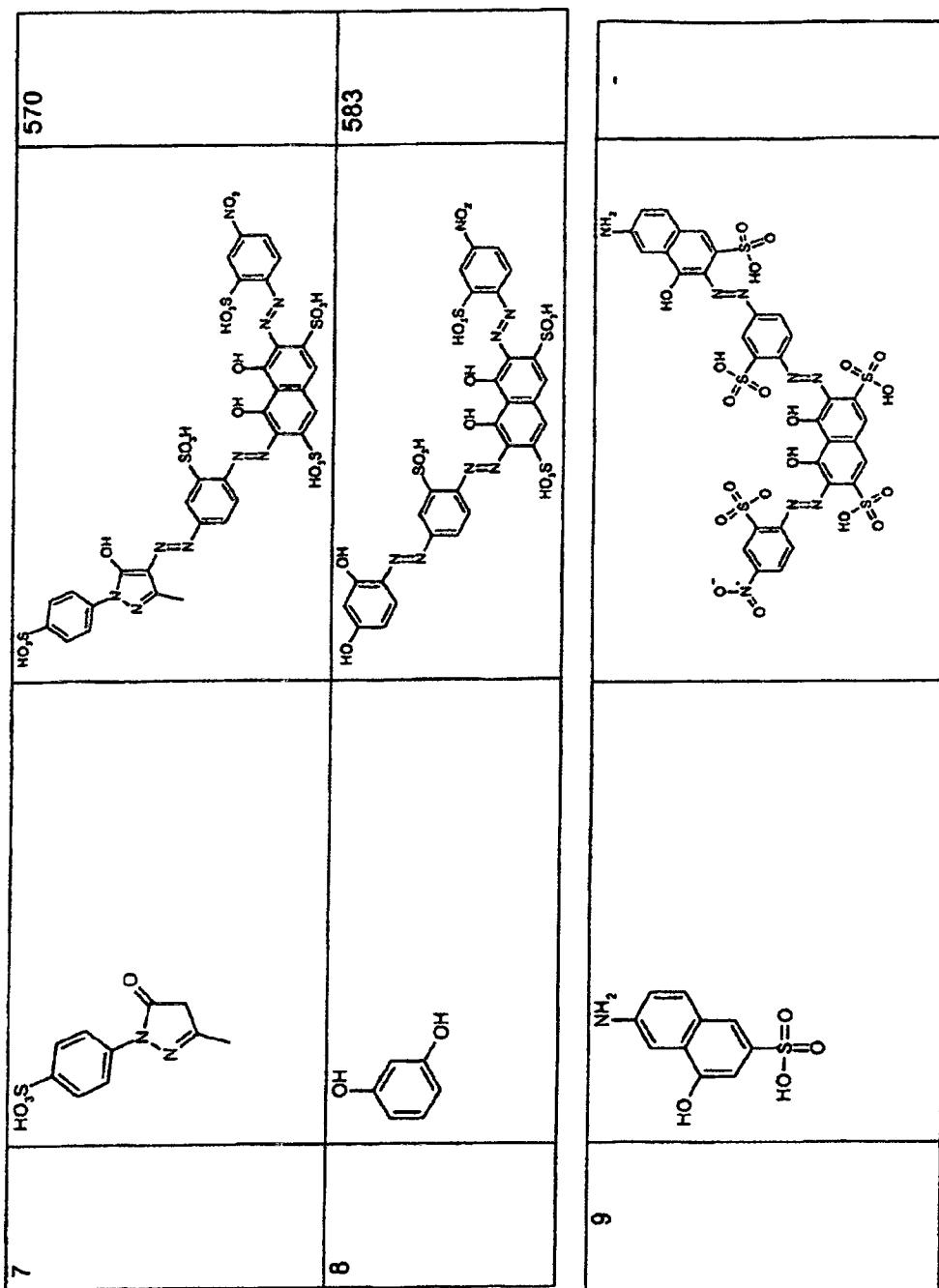
[0079] Der oben genannte schwarze Feststoff wurde in Wasser bei einem pH-Wert von 7 bis 9 erneut gelöst, wobei Lithiumhydroxid verwendet wurde, um den pH-Wert anzupassen. Natriumnitrit (8,3 g) wurde zugefügt und wurde dann 10 Minuten lang eingerührt. Die Farbstoff/Nitritlösung wurde dann in eiskaltes 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

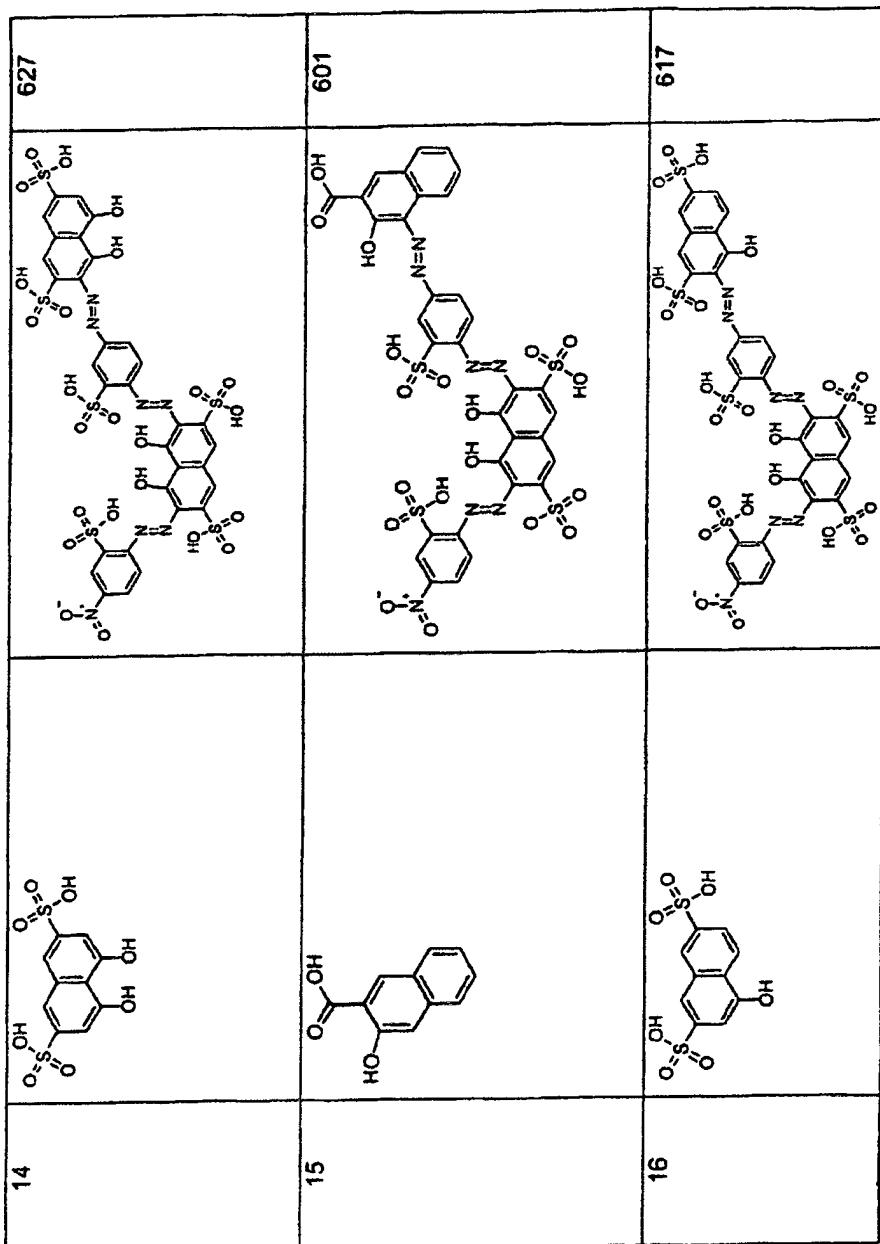
[0080] Das Verfahren aus Beispiel 2 wurde wiederholt, abgesehen davon, dass, wie in Tabelle 1 angegeben, die Verbindung in Spalte C anstelle von 1-(4-Sulfophenyl)-3-carboxy-5-pyrazolon verwendet wurde. Die Formel des fertigen Farbstoffs ist in Spalte D angegeben.

Tabelle 1

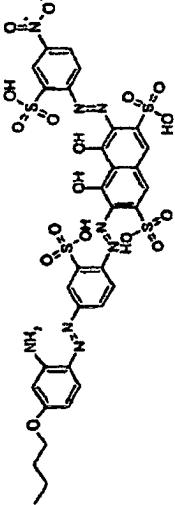
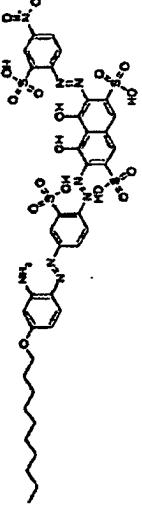
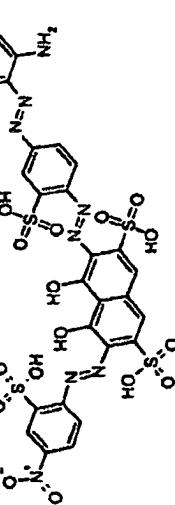
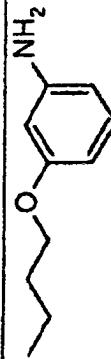
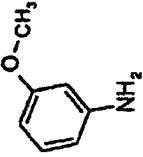
Bsp.	C	D	Lambda Max(nm)
3			680
4			589
5			571
6			625



	594	596	607
10	11	12	13



619	623	639
17	18	19

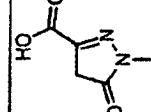
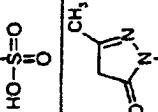
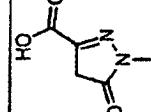
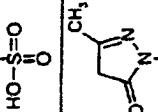
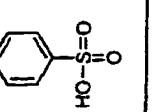
643		
		
20		
22		

* hergestellt durch Reduktion der Nitroverbindung unter Verwendung von Natriumsulfit

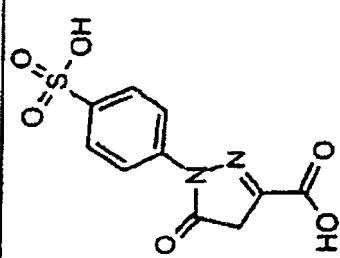
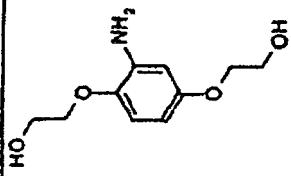
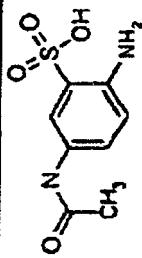
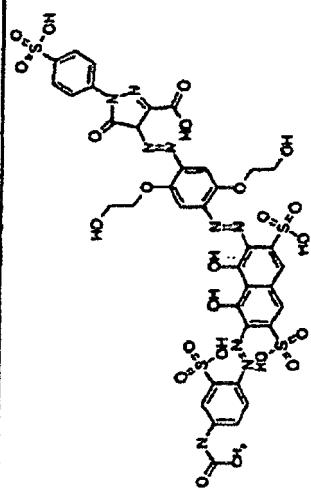
Beispiele 23–26

[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-benzoësäure 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					602

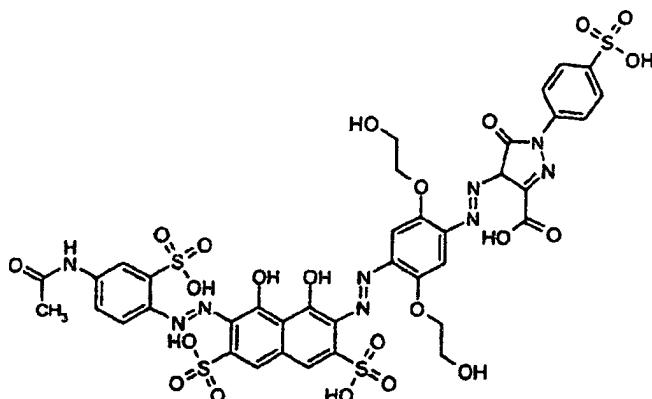
670



26

Beispiel 27

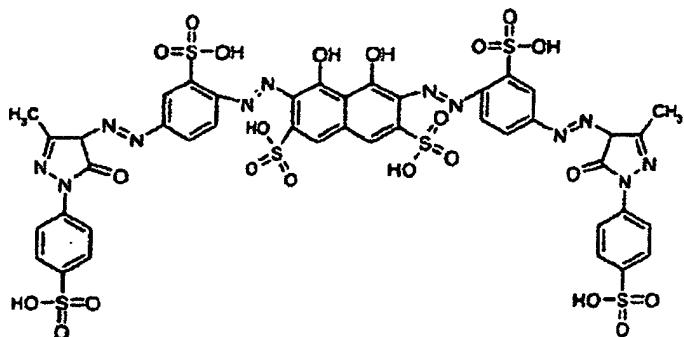
Herstellung von:



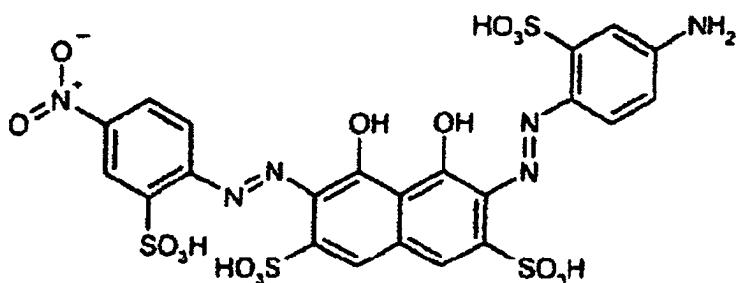
[0082] Das Verfahren aus Beispiel 2 wurde wiederholt, abgesehen davon, dass 2,5-Diacetoxyethoxyanilin anstelle von 5-Acetylamino-2-aminobenzensulfonsäure in Stufe (A) verwendet wurde.

Beispiel 28

Herstellung von:



Schritt 1 – Herstellung von:



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

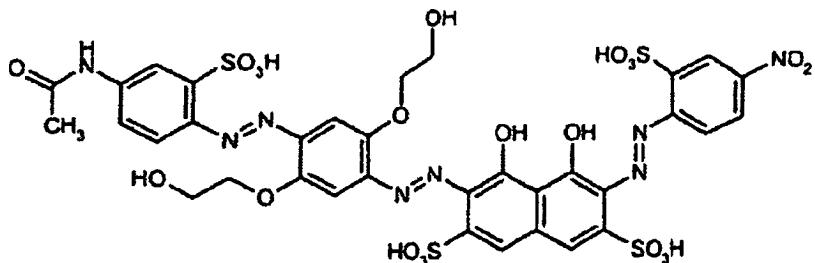
Schritt 2 – Abschließende Farbstoffsynthese:

[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-Sulfophenyl)-3-methyl-5-pyrazalon (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.

Beispiele 30–62

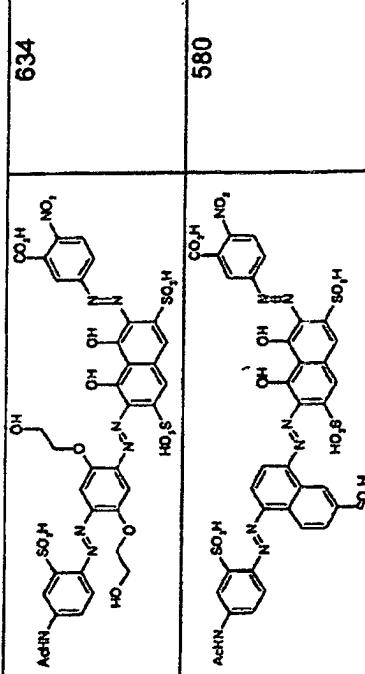
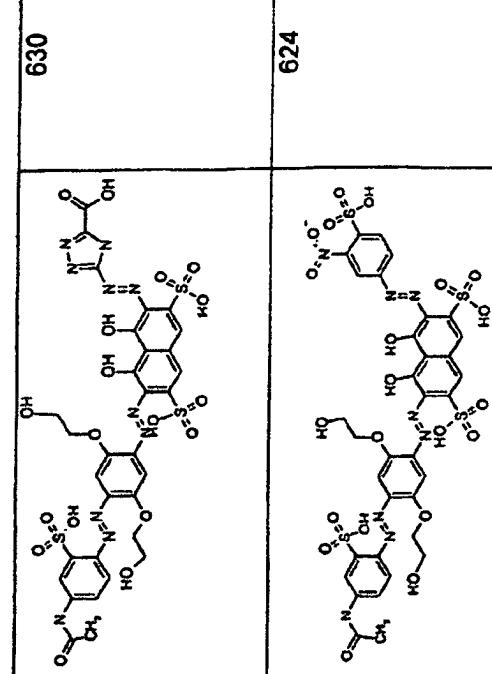
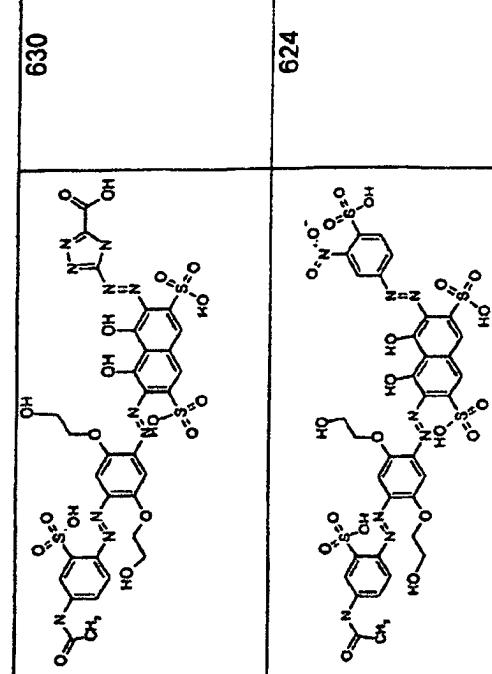
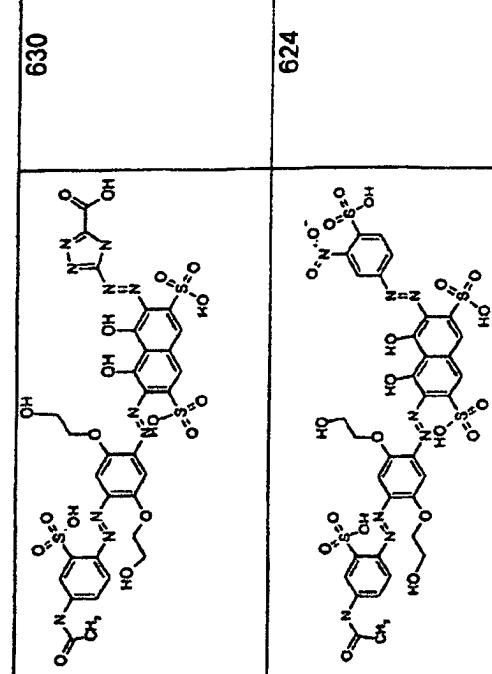
[0088] Das Verfahren aus Beispiel 29 wurde wiederholt, abgesehen davon, dass, wie in Tabelle 3 angegeben, anstelle der Monoazoverbindung aus Formel (9) in Stufe (A) die Monoazoverbindung verwendet wurde, die aus der Azo-Kupplung der in den Spalten A und B der Tabelle 3 gezeigten Bestandteile erhalten 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 μ Scm⁻¹) und durch eine Filterkaskade (GF/A, GF/D, 0,45 μ m) 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 ^g	N/A	N/A	N/A		640
34 ^h	N/A	N/A	N/A		658
35			N/A		-

36 ^h	<chem>CCCOc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>	N/A	<chem>CCCOc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>	628
37	<chem>CCCOc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>	N/A	<chem>CCCOc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>	628
38	<chem>CCCOc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>	N/A	<chem>CCCOc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>	630
39	<chem>CCCOc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>	N/A	<chem>CCCOc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>	640
40 ^h	<chem>CCCOc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>	N/A	<chem>CCCOc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>	628
41	<chem>CCCOc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>	N/A	<chem>CCCOc1ccc(cc1)Nc2ccc(cc2)S(=O)(=O)O</chem>	628

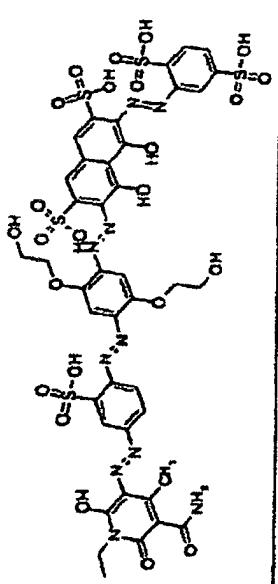
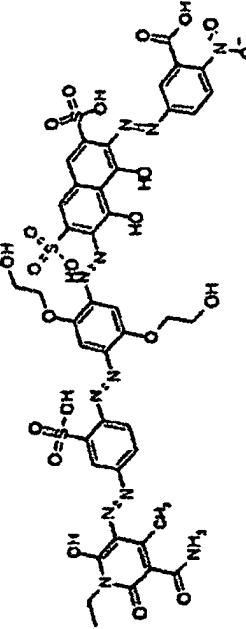
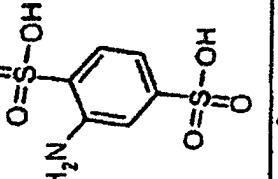
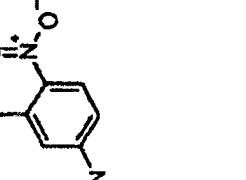
42	N/A	N/A		634
43	N/A	N/A		580
44	N/A	N/A		630
45	N/A	N/A		624

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

	658	638
N/A		
	N/A	
50 ⁽²⁾	51	52

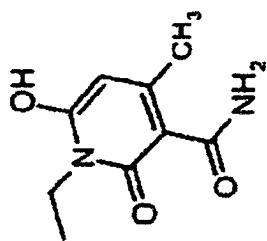
			642
53 Keiner ^g	N/A	N/A	N/A
54 ^(h)			
55 ^(h)			
56 ^(h)			

573	626	638	596
57	58	N/A	60

61 ⁽³⁾	N/A	N/A	659
			
62 ⁽¹⁾	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) Aminoproduct, 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 Acetyl's 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	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152	153	154	155	156	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188	189	190	191	192	193	194	195	196	197	198	199	200	201	202	203	204	205	206	207	208	209	210	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266	267	268	269	270	271	272	273	274	275	276	277	278	279	280	281	282	283	284	285	286	287	288	289	290	291	292	293	294	295	296	297	298	299	300	301	302	303	304	305	306	307	308	309	310	311	312	313	314	315	316	317	318	319	320	321	322	323	324	325	326	327	328	329	330	331	332	333	334	335	336	337	338	339	340	341	342	343	344	345	346	347	348	349	350	351	352	353	354	355	356	357	358	359	360	361	362	363	364	365	366	367	368	369	370	371	372	373	374	375	376	377	378	379	380	381	382	383	384	385	386	387	388	389	390	391	392	393	394	395	396	397	398	399	400	401	402	403	404	405	406	407	408	409	410	411	412	413	414	415	416	417	418	419	420	421	422	423	424	425	426	427	428	429	430	431	432	433	434	435	436	437	438	439	440	441	442	443	444	445	446	447	448	449	450	451	452	453	454	455	456	457	458	459	460	461	462	463	464	465	466	467	468	469	470	471	472	473	474	475	476	477	478	479	480	481	482	483	484	485	486	487	488	489	490	491	492	493	494	495	496	497	498	499	500	501	502	503	504	505	506	507	508	509	510	511	512	513	514	515	516	517	518	519	520	521	522	523	524	525	526	527	528	529	530	531	532	533	534	535	536	537	538	539	540	541	542	543	544	545	546	547	548	549	550	551	552	553	554	555	556	557	558	559	560	561	562	563	564	565	566	567	568	569	570	571	572	573	574	575	576	577	578	579	580	581	582	583	584	585	586	587	588	589	590	591	592	593	594	595	596	597	598	599	600	601	602	603	604	605	606	607	608	609	610	611	612	613	614	615	616	617	618	619	620	621	622	623	624	625	626	627	628	629	630	631	632	633	634	635	636	637	638	639	640	641	642	643	644	645	646	647	648	649	650	651	652	653	654	655	656	657	658	659	660	661	662	663	664	665	666	667	668	669	670	671	672	673	674	675	676	677	678	679	680	681	682	683	684	685	686	687	688	689	690	691	692	693	694	695	696	697	698	699	700	701	702	703	704	705	706	707	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723	724	725	726	727	728	729	730	731	732	733	734	735	736	737	738	739	740	741	742	743	744	745	746	747	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770	771	772	773	774	775	776	777	778	779	780	781	782	783	784	785	786	787	788	789	790	791	792	793	794	795	796	797	798	799	800	801	802	803	804	805	806	807	808	809	810	811	812	813	814	815	816	817	818	819	820	821	822	823	824	825	826	827	828	829	830	831	832	833	834	835	836	837	838	839	840	841	842	843	844	845	846	847	848	849	850	851	852	853	854	855	856	857	858	859	860	861	862	863	864	865	866	867	868	869	870	871	872	873	874	875	876	877	878	879	880	881	882	883	884	885	886	887	888	889	890	891	892	893	894	895	896	897	898	899	900	901	902	903	904	905	906	907	908	909	910	911	912	913	914	915	916	917	918	919	920	921	922	923	924	925	926	927	928	929	930	931	932	933	934	935	936	937	938	939	940	941	942	943	944	945	946	947	948	949	950	951	952	953	954	955	956	957	958	959	960	961	962	963	964	965	966	967	968	969	970	971	972	973	974	975	976	977	978	979	980	981	982	983	984	985	986	987	988	989	990	991	992	993	994	995	996	997	998	999	1000	1001	1002	1003	1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011	1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019	1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027	1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035	1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043	1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051	1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059	1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067	1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075	1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083	1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091	1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099	1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107	1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115	1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123	1124	1125	1126	1127	1128	1129	1130	1131	1132	1133	1134	1135	1136	1137	1138	1139	1140	1141	1142	1143	1144	1145	1146	1147	1148	1149	1150	1151	1152	1153	1154	1155	1156	1157	1158	1159	1160	1161	1162	1163	1164	1165	1166	1167	1168	1169	1170	1171	1172	1173	1174	1175	1176	1177	1178	1179	1180	1181	1182	1183	1184	1185	1186	1187	1188	1189	1190	1191	1192	1193	1194	1195	1196	1197	1198	1199	1200	1201	1202	1203	1204	1205	1206	1207	1208	1209	1210	1211	1212	1213	1214	1215	1216	1217	1218	1219	1220	1221	1222	1223	1224	1225	1226	1227	1228	1229	1230	1231	1232	1233	1234	1235	1236	1237	1238	1239	1240	1241	1242	1243	1244	1245	1246	1247	1248	1249	1250	1251	1252	1253	1254	1255	1256	1257	1258	1259	1260	1261	1262	1263	1264	1265	1266	1267	1268	1269	1270	1271	1272	1273	1274	1275	1276	1277	1278	1279	1280	1281	1282	1283	1284	1285	1286	1287	1288	1289	1290	1291	1292	1293	1294	1295	1296	1297	1298	1299	1300	1301	1302	1303	1304	1305	1306	1307	1308	1309	1310	1311	1312	1313	1314	1315	1316	1317	1318	1319	1320	1321
<th

Tabelle 5

Farbstoff	Farbstoffgehalt	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	5		0.15	5.0	0.2		0.12		
8	1.5	85	4	6	4	0.3				0.2		
9	2.5	90	8	10	5					5		
10	3.1	82	4	10	5					1		
11	0.9	85	10	10	4					2		
12	8.0	90	4	10	3					5		
13	4.0	70	5	11	6					1		
14	2.2	75	4	10	7					2		
15	10.0	91	9	11	7					0.95		
1	9.0	76	5	5	5					5		
2	5.0	78	70	5	5					0.1		
3	5.4	86	88	5	5					0.2		
4	2.1	70	78	10	5					1		
5	2.0	90	88	2	5					5		
6	2	88	70	2	5					10		
7	5	78	80	80	8					10		
8	8	70	80	80	80					12		
9	10	80	80	80	80					15		
10	10	80	80	80	80					8		

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-Diethylanthranilsäure
PHO	= NaH_2PO_4

Tabelle 6

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

Tabelle 7

Farbstoff	Farbstoffgehalt	Wasser	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	2P	P12	Puffer	Puffersubstanz	angepasster pH-Wert
2	3.0	76.5	15		0.2			1	4	5	0.3	TRICINE	7.9	
2	9.0	80	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	0.6	TRIS	7.8	
5	9.5	74	10								1.5	DIPSO	7.5	
7	8.0	80.8	5	5	0.1						0.8	DEAS	7.4	
7	4.0	65	10	4							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

Lichtechtheit

[0098] Um die Lichtechtheit zu bewerten wurden die Ausdrucke 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 Verblasungsgrad

wird als ΔE ausgedrückt, wobei eine kleinere Zahl eine höhere Lichtheit 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

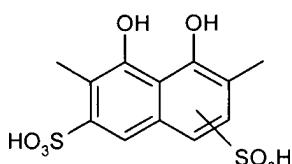
1. Verfahren zur druckmäßigen Bebilderung eines Substrats, bei dem man darauf eine Zusammensetzung, enthaltend ein flüssiges Medium und eine Verbindung der Formel (1):

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.

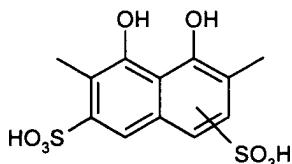
8. Verbindung der Formel (1):

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.

9. Verbindung nach Anspruch 8, bei der mindestens eine für A stehende Gruppe mindestens eine Sulfo-gruppe 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:

-L¹(-G-L²)_x-

Formel (7)

wobei:

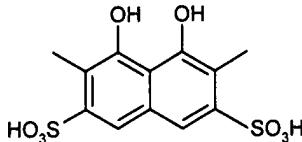
L¹ eine einfache kovalente Bindung oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl,

L² gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl,

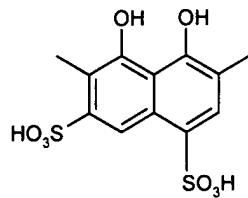
G -O-, -NR²-, -N=N-, -NR²-CO-, -NR²CONR²-, -S-, -SO-, -SO₂-, -SO₂NR²- oder -CR²=CR²-, wobei R² jeweils unabhängig voneinander für H oder C₁-C₄-Alkyl steht, und

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)

$-L^1(-G-L^2)_x-$

Formel (7)

wobei:

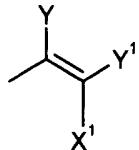
L^1 eine einfache kovalente Bindung oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl,

L^2 gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Naphtyl,

G $-O-$, $-NR^2-$, $-N=N-$, $-NR^2-CO-$, $-NR^2CONR^2-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-SO_2NR^2-$ oder $-CR^2=CR^2-$, wobei R^2 jeweils unabhängig voneinander für H oder C_1-C_4 -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 , SO_3H , PO_3H_2 , CO_2H , NO_2 , NH_2 , gegebenenfalls substituiertem Alkyl, insbesondere gegebenenfalls eine Sulfo-, Carboxy-, Phosphato-, C_1-C_4 -Alkoxy-, Amino- oder Hydroxygruppe tragendes C_1-C_4 -Alkyl, gegebenenfalls substituiertem Alkoxy, insbesondere gegebenenfalls eine Sulfo-, Carboxy-, Phosphato-, C_1-C_4 -Alkoxy-, Amino- oder Hydroxygruppe tragendem C_1-C_4 -Alkoxy, gegebenenfalls substituiertem Amin, insbesondere N mit 1 oder 2 C_1-C_4 -Alkylgruppen, gegebenenfalls tragend eine Sulfo-, Carboxy-, Phosphato-, C_1-C_4 -Alkoxy-, Amino- oder Hydroxygruppe, gegebenenfalls substituiertem Acylamin, insbesondere C_1-C_4 -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 , SO_3H , PO_3H_2 , CO_2H , NO_2 und NH_2 weiter substituiert sind und Azogruppen entsprechend der Formel (2):



Formel (2)

worin bedeuten:

Y ist eine elektronenziehende Gruppe,

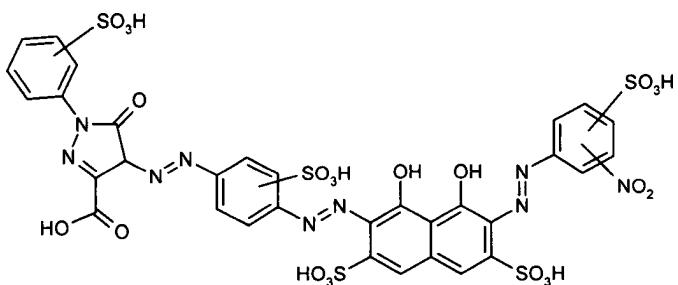
Y^1 ist H, Alkyl oder Aryl, OR oder N(R)_2, wobei R jeweils unabhängig voneinander H, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl ist, oder

Y und Y^1 bilden zusammen mit der obengezeigten Doppelbindung einen 5- oder 6-gliedrigen Ring und X^1 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 $-O-(CH_2)_{1-4}OH$ trägt.

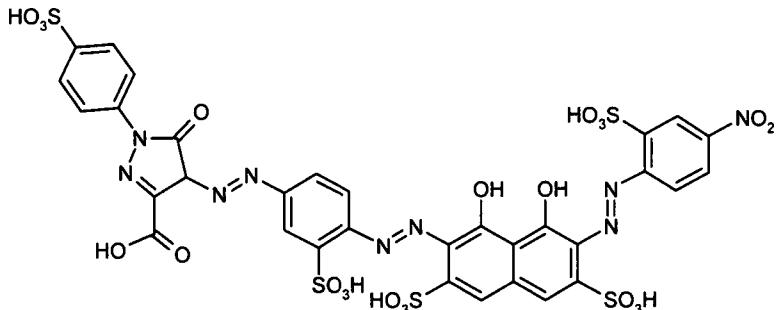
15. Verbindung nach einem der Ansprüche 8 bis 13, bei der L mindestens eine Sulfogruppe trägt.

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 blaugrüne 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, Lichtechnik, Naßechtheit oder Verblässungsresistenz gegenüber oxidierenden Gasen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen