

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-161994

(P2004-161994A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00	C09D 11/00	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00	2H086
B41M 5/00	B41J 3/04	4H048
// C07F 5/02	C07F 5/02	4H050
C07F 15/04	C07F 15/04	4J039
	審査請求 有 請求項の数 30 O L 外国語出願 (全 141 頁)	

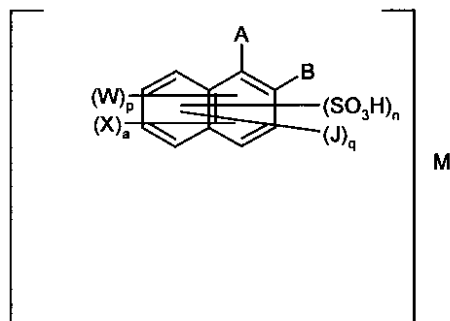
(21) 出願番号	特願2003-146368 (P2003-146368)	(71) 出願人	500060825
(22) 出願日	平成15年5月23日 (2003.5.23)		アベシア・リミテッド
(31) 優先権主張番号	0217443.1		イギリス国マンチェスター エム9・8ズ
(32) 優先日	平成14年7月27日 (2002.7.27)		イーエス、ブラックリー、ヘクサゴン・ハ
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		ウス
(31) 優先権主張番号	0217444.9	(74) 代理人	100089705
(32) 優先日	平成14年7月27日 (2002.7.27)		弁理士 社本 一夫
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)	(74) 代理人	100076691
(31) 優先権主張番号	0217446.4		弁理士 増井 忠武
(32) 優先日	平成14年7月27日 (2002.7.27)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)		弁理士 小林 泰
(31) 優先権主張番号	0217442.3	(74) 代理人	100080137
(32) 優先日	平成14年7月27日 (2002.7.27)		弁理士 千葉 昭男
(33) 優先権主張国	イギリス (GB)	(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 方法、組成物及び化合物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 インクジェットに使用される化合物及びインクには過酷な性能が要求されるされるため、これらの要求に合致した化合物及びインクを提供する。

【解決手段】 基質上に、以下の式 (1) :



式 (1)

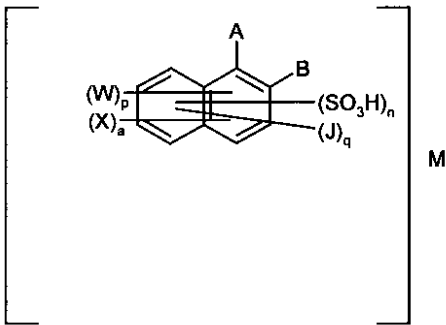
[式中：A及びBの片方は、OHであり、そして他方は、アゾトリアゾール基であり；それぞれのWは、独立にカルボキシ又はカルボンアミド基であり；それぞれのXは、独立にH、スルホンアミド、カルボキシ、スルホ及びカルボンアミド以外の置換基であり；Jは、スルホンアミド基であり；Mは、金属又はホウ素であり；a、p、q及びnは、それぞれ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基質上に、以下の式（１）：

【化 1】



10

式 (1)

[式中：

A 及び B の片方は、OH であり、そして他方が、アゾトリアゾール基であり；

それぞれの W は、独立にカルボキシ又はカルボンアミド基であり；

それぞれの X は、独立に H、スルホンアミド、カルボキシ、スルホ及びカルボンアミド以外の置換基であり；

20

J は、スルホンアミド基であり；

M は、金属又はホウ素であり；

a、p、q 及び n は、それぞれ独立に 0、1、2、3 又は 4 であり；そして

（p + q + a + n）は、0、1、2、3 又は 4 である；]

の金属キレート化合物又はその塩を含有するインクを、インクジェット印刷機によって、それに適用することを含んでなる、イメージを印刷するための方法。

【請求項 2】

p が、1、2、3 又は 4 であり；

a、q 及び n が、それぞれ独立に 0、1、2、3 又は 4 であり；そして

（p + q + a + n）が、1、2、3 又は 4 である、

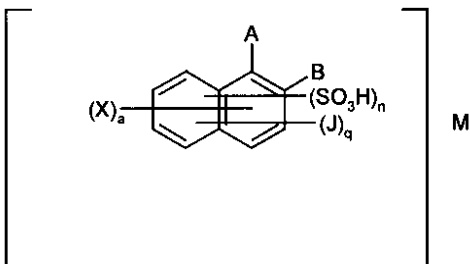
30

請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記化合物が、以下の式（1 a）：

【化 2】



40

式 (1a)

[式中：

n 及び a は、それぞれ独立に 0、1、2、3 又は 4 であり；

q は、1、2、3 又は 4 であり；

（a + q + n）は、1、2、3 又は 4 であり；そして

A、B、X、J 及び M は、請求項 1 において定義した通りである；]

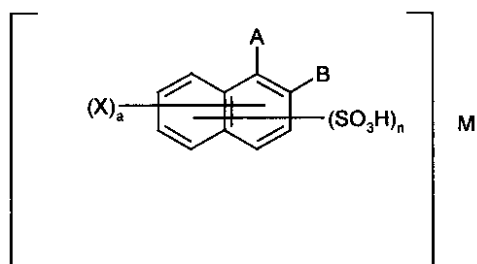
の化合物又はその塩である、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 4】

前記化合物が、以下の式（1 b）：

【化 3】



10

式 (1b)

[式中：

a は、1、2、3 又は 4 であり；

n は、0、1、2、3 又は 4 であり；

(a + n) は、1、2、3 又は 4 であり；そして

A、B、X 及び M は、請求項 1 において定義した通りである；]

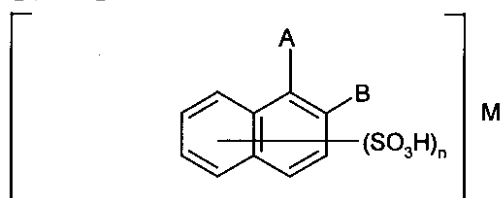
の化合物又はその塩である、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記化合物が、以下の式（1 c）：

【化 4】



式 (1c)

30

[式中：

n は、0 ないし 4 であり；そして

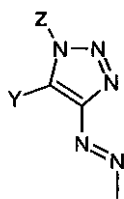
A、B 及び M は、請求項 1 において定義した通りである；]

の化合物又はその塩である、請求項 1 に記載の方法。

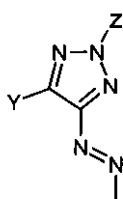
【請求項 6】

前記アゾトリアゾール基が、以下の式（2 a）、（2 b）、（2 c）、（2 d）又は（2 e）：

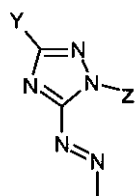
【化 5】



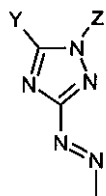
式 (2a)



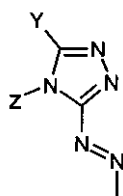
式 (2b)



式 (2c)



式 (2d)



式 (2e)

10

〔式中：

Z は、H、 $-OH$ 、 $-Br$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-SO_3H$ 、 $-CO_2H$ 、所望により置換されたホスホルアミド、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアルケニル、所望により置換されたアルキニル、所望により置換されたアリール、所望により置換されたアラルキル、 $-SR^1$ 、 $-SO_2R^1$ 、 $-SO_2NR^2R^3$ 、 $-SOR^1$ 、 $-OR^1$ 、 $-C(O)R^1$ 、 $-C(O)OR^1$ 、 $-C(O)NR^2R^3$ 、 $-NR^2R^3$ 、 $NHCOR^1$ であり；そして

20

Y は、 CF_3 又は Z に対して定義した基のいずれか一つであり；そして
 ここにおいて：

R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に H、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアルケニル、所望により置換されたアルキニル、所望により置換されたアリール又は所望により置換されたアラルキルであるか；或いは

R^2 及び R^3 は、これらが接続している窒素と一しょに、所望により置換された 5 又は 6 員の環を形成する；]

30

のものである、請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

M がニッケルである、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

Z が H であり、そして Y が CO_2H 又は H である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

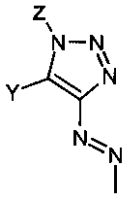
Z が H であり、Y が CO_2H 又は H であり、そして M がニッケルである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

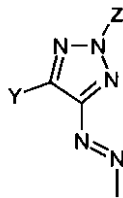
M がニッケルであり、そして前記アゾトリアゾール基が、以下の式 (2a)、(2b)、(2c)、(2d) 又は (2e)：

40

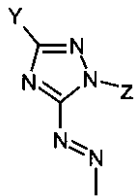
【化 6】



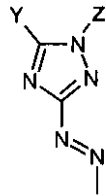
式 (2a)



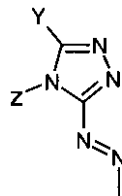
式 (2b)



式 (2c)



式 (2d)



式 (2e)

のものであり、式中、ZがHであり、そしてYがC O₂ H又はHである、請求項3、4又は5のいずれか1項に記載の方法。

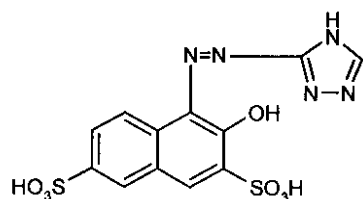
【請求項11】

前記金属キレート化合物が、以下のリガンドaないしe：

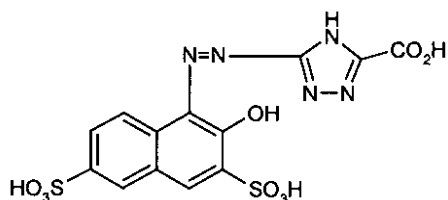
10

20

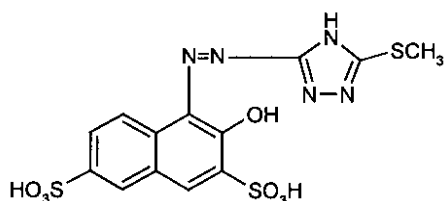
【化 7】



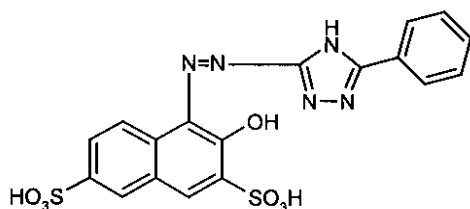
リガンド a



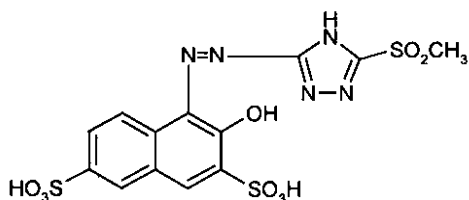
リガンド b



リガンド c



リガンド d



リガンド e

のいずれかの銅或いはニッケルキレート又はそのいずれもの塩ではない、請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 12】

(p + q + a + n) が、2 又は 3 である、請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

前記インクジェット印刷機が、基質上に微細なオリフィスを通して前記射出される液滴の形態で基質にインクを適用する、請求項 1 ないし 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

前記インクジェット印刷機が、圧電式インクジェット印刷機又は熱式インクジェット印刷機である、請求項 1 ないし 13 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

以下の式 (1)：

10

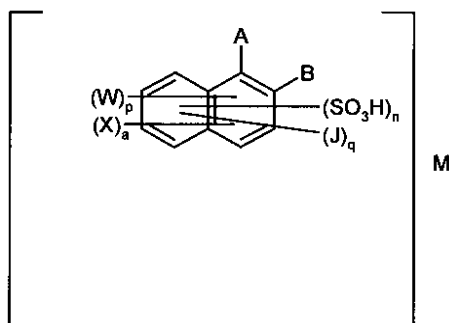
20

30

40

50

【化 8】



10

式 (1)

〔式中：

A 及び B の片方は、OH であり、そして他方が、アゾトリアゾール基であり；

それぞれの W は、独立にカルボキシ又はカルボンアミド基であり；

それぞれの X は、独立に H、スルホンアミド、カルボキシ、スルホ及びカルボンアミド以外の置換基であり；

J は、スルホンアミド基であり；

M は、金属又はホウ素であり；

a、p、q 及び n は、それぞれ独立に 0、1、2、3 又は 4 であり；そして

(p + q + a + n) は、0、1、2、3 又は 4 である；]

の金属キレート化合物又はその塩。

20

【請求項 16】

p が、1、2、3 又は 4 であり；

a、q 及び n が、それぞれ独立に 0、1、2、3 又は 4 であり；そして

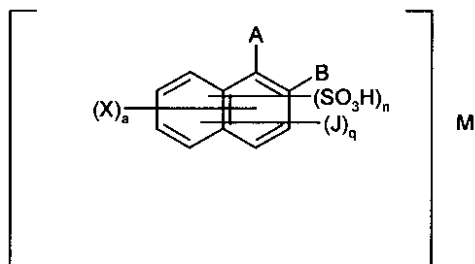
(p + q + a + n) が、1、2、3 又は 4 である、

請求項 15 に記載の化合物。

【請求項 17】

以下の式 (1a)：

【化 9】



30

式 (1a)

40

〔式中：

n 及び a は、それぞれ独立に 0、1、2、3 又は 4 であり；

q は、1、2、3 又は 4 であり；

(a + q + n) は、1、2、3 又は 4 であり；そして

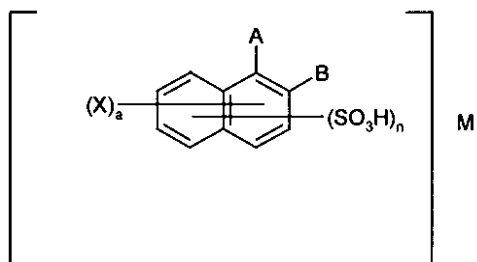
A、B、X、J 及び M は、請求項 15 において定義した通りである；]

の請求項 15 に記載の化合物又はその塩。

【請求項 18】

以下の式 (1b)：

【化 1 0】



式 (1b)

10

〔式中：

a は、1、2、3 又は 4 であり；

n は、0、1、2、3 又は 4 であり；

(a + n) は、1、2、3 又は 4 であり；そして

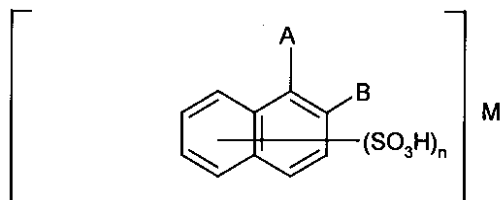
A、B、X 及び M は、請求項 15 において定義した通りである；]

の請求項 15 に記載の化合物又はその塩。

【請求項 19】

以下の式 (1c)：

【化 1 1】



式 (1c)

20

〔式中：

n は、0 ないし 4 であり；そして

A、B 及び M は、請求項 15 において定義した通りである；]

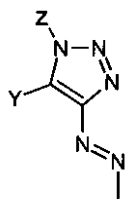
の請求項 15 に記載の化合物又はその塩。

【請求項 20】

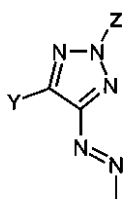
前記アゾトリアゾール基が、以下の式 (2a)、(2b)、(2c)、(2d) 又は (2e)：

30

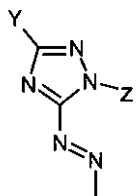
【化 1 2】



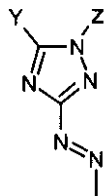
式 (2a)



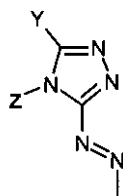
式 (2b)



式 (2c)



式 (2d)



式 (2e)

10

のものであり、式中、ZがHであり、そしてYがC O₂ H又はHである、請求項 1 5 ないし 1 9 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 2 1】

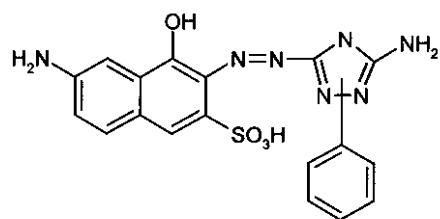
Mがニッケルである、請求項 1 5 ないし 1 9 のいずれか 1 項に記載の化合物。

20

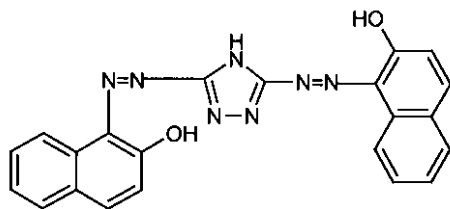
【請求項 2 2】

以下の式のリガンド f 及び m を含む f ないし m :

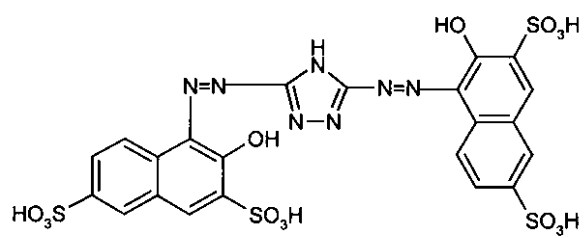
【化 1 3】



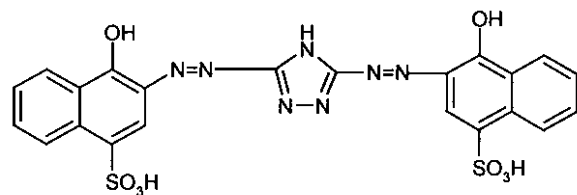
リガンド f



リガンド g



リガンド h



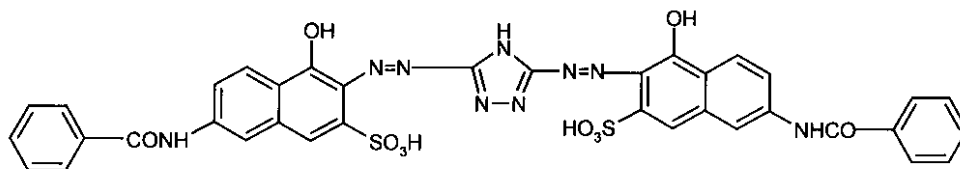
リガンド i

10

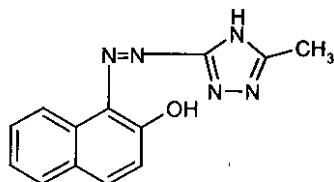
20

30

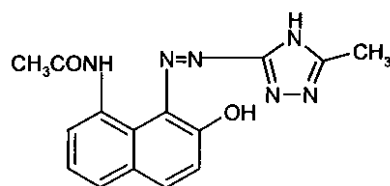
【化 1 4】



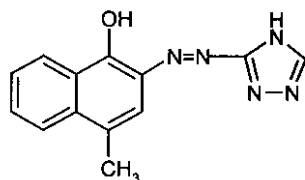
リガンド j



リガンド k



リガンド l



リガンド m

の金属キレート、又はそのいずれもの塩以外の、請求項 15 ないし 20 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 23】

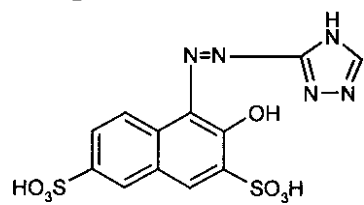
以下の式のリガンド a 及び m を含む a ないし m：

10

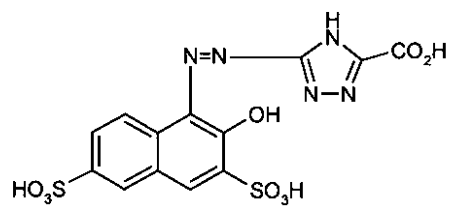
20

30

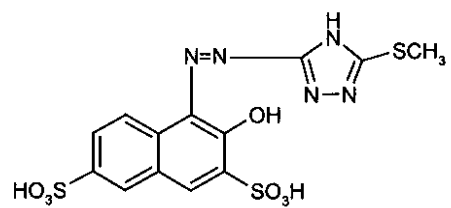
【化 1 5】



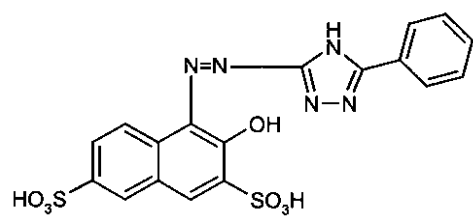
リガンド a



リガンド b



リガンド c



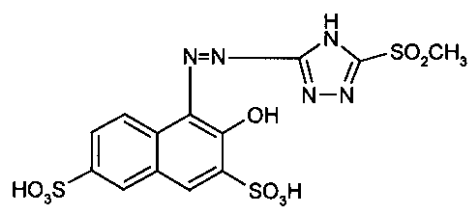
リガンド d

10

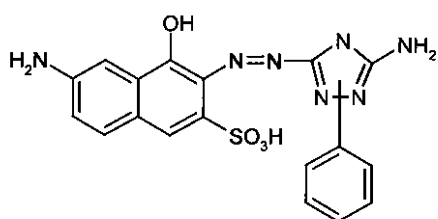
20

30

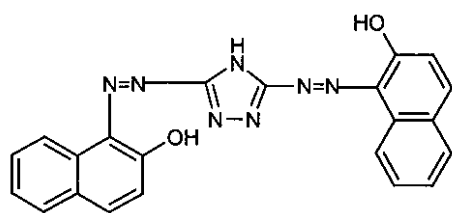
【化 1 6】



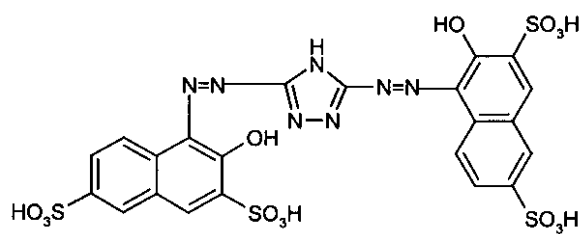
リガンド e



リガンド f



リガンド g



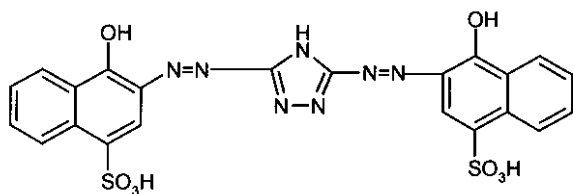
リガンド h

10

20

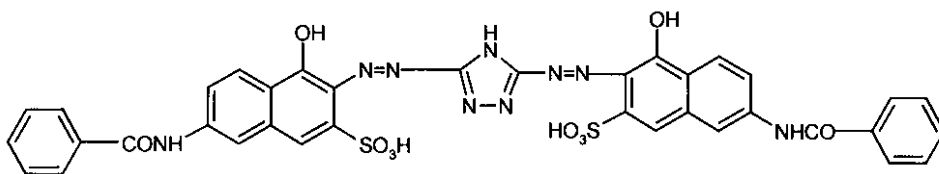
30

【化 1 7】



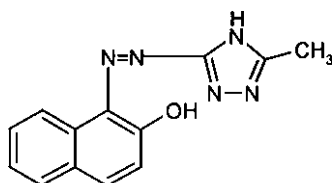
リガンド i

10



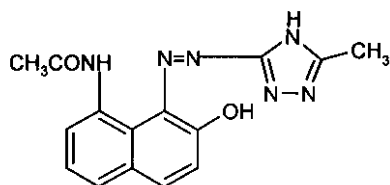
リガンド j

20



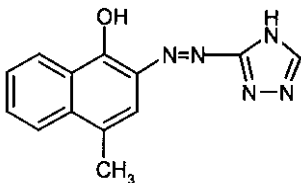
リガンド k

30



リガンド l

【化 1 8】



リガンド m

40

の金属キレート、又はそのいずれもの塩以外の、請求項 1 5 ないし 2 0 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 2 4】

n が 1 又は 2 である、請求項 1 5 ないし 2 3 のいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 2 5】

(a) 一つ又はそれより多い請求項 1 5 ないし 2 4 のいずれか 1 項に記載の化合物；及び
(b) 一つ又はそれより多い請求項 1 5 ないし 2 4 のいずれか 1 項に記載の化合物以外の
水溶性マゼンタ染料；
を含んでなる組成物。

【請求項 2 6】

50

(a) 一つ又はそれより多い請求項 1 5 ないし 2 4 のいずれか 1 項に記載の化合物、又は請求項 2 5 に記載の組成物；及び

(b) 液体媒体；
を含んでなるインク。

【請求項 2 7】

前記液体媒体が、界面活性剤並びに水及び有機溶媒の混合物を含んでなる、請求項 2 6 に記載のインク。

【請求項 2 8】

請求項 2 6 又は 2 7 のいずれか 1 項に記載のインク、或いは請求項 1 に記載の方法によって印刷された基質。

10

【請求項 2 9】

容器及びインクを含んでなり、前記インクが前記容器内に存在し、そしてインクが請求項 2 6 又は 2 7 のいずれか 1 項に記載の化合物を含有する、インクジェット印刷機用カートリッジ。

【請求項 3 0】

インクジェット印刷機用カートリッジを含有し、前記インクジェット印刷機用カートリッジが、請求項 2 9 において定義した通りである、インクジェット印刷機。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

本発明は、化合物、インク及びインクジェット印刷（“ I J P ”）におけるこれらの使用に関する。I J P は、インクの液滴を、微細なノズルから基質上にノズルを基質と接触させることなく射出する非衝撃的印刷技術である。

20

【0 0 0 2】

I J P に使用される化合物及びインクに対して、多くの過酷な性能の要求が存在する。例えばこれらは、好ましくは良好な耐水堅牢性、耐光堅牢性及び光学濃度を有する鮮明な、にじみのないイメージを与える。インクは、基質に適用された場合に、にじみを防止するために急速に乾燥することがしばしば要求されるが、しかしこれらは、インクジェットノズルの先端に硬皮を形成してはならず、これは印刷機の作業を停止するためである。インクは、更に、微細なノズルを閉塞することができる分解又は沈殿を形成することなく、長時間の保存に対して安定でなければならない。

30

【0 0 0 3】

国際特許出願公開 W O 0 1 / 4 8 0 9 0 は、ナフトール成分及び複素環基を含んでなる金属キレートアゾ化合物に関する。然しながら、W O 0 1 / 4 8 0 9 0 は、トリアゾール環によって更に置換されたこのような化合物を開示してはいない。

【0 0 0 4】

I J P の過酷な性能の要求に合致し、そして特別に、高い彩度（即ち明度）、高い耐光堅牢性及び酸化性ガス（例えばオゾン）に対する堅牢性の良好な組み合わせを有する化合物に対する必要性が存在する。

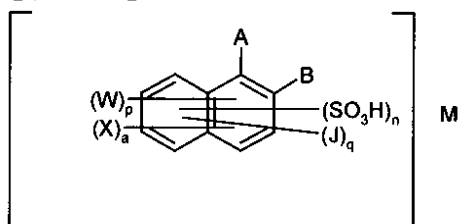
【0 0 0 5】

本発明の第 1 の側面によれば、以下の式（1）：

40

【0 0 0 6】

【化 1 9】



式 (1)

50

【0007】

の金属キレート化合物及びその塩が提供され、

式中：

A及びBの片方は、OHであり、そして他方は、アゾトリアゾール基であり；

それぞれのWは、独立にカルボキシ又はカルボンアミド基であり；

それぞれのXは、独立にH、スルホンアミド、カルボキシ、スルホ及びカルボンアミド以外の置換基であり；

Jは、スルホンアミド基であり；

Mは、金属又はホウ素であり；

a、p、q及びnは、それぞれ独立に0、1、2、3又は4であり；そして

10

(p + q + a + n)は、0、1、2、3又は4である。

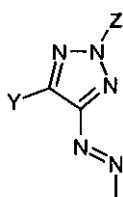
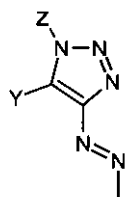
【0008】

好ましくはnは、1、2又は3であり、更に好ましくは1又は2である。

好ましいアゾトリアゾール基は、以下の式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)又は(2e)：

【0009】

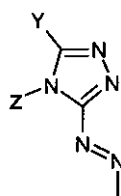
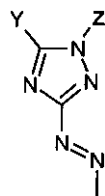
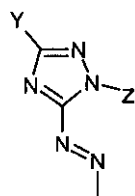
【化20】



20

式 (2a)

式 (2b)



30

式 (2c)

式 (2d)

式 (2e)

【0010】

のものであり、

式中：

Zは、H、-OH、-Br、-Cl、-F、-CN、-NO₂、-PO₃H₂、-SO₃H、-CO₂H、所望により置換されたホスホルアミド、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアルケニル、所望により置換されたアルキニル、所望により置換されたアリール、所望により置換されたアラルキル、-SR¹、-SO₂R¹、-SO₂NR²R³、-SOR¹、-OR¹、-C(O)R¹、-C(O)OR¹、-C(O)NR²R³、-NR²R³、NHCO¹R¹であり；そして

40

Yは、CF₃又はZに対して定義した基のいずれか一つであり；そして

ここにおいて：

R¹、R²及びR³は、それぞれ独立にH、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアルケニル、所望により置換されたアルキニル、所望により置換されたアリール又は所望により置換されたアラルキルであるか；或いは

R²及びR³は、これらが接続している窒素と一しょに、所望により置換された5又は6員の環を形成する。

【0011】

Y又はZが、所望により置換されたホスホルアミドである場合、このホスホルアミドは、

50

好ましくは所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアリール又は所望により置換されたアラルキルによって置換されている。好ましい置換基は、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、ヒドロキシエチル、所望により置換されたフェニル又は所望により置換されたベンジルを含む。

【0012】

Y又はZが所望により置換されたアルキルである場合、このアルキル基は、好ましくは所望により置換された $C_1 - 4$ -アルキル、更に好ましくはハロ、ヒドロキシ、カルボキシ、スルホ又はシアノによって所望により置換された $C_1 - 4$ -アルキルである。例は、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、トリフルオロメチル、ヒドロキシエチル、シアノエチル、スルホプロピル及びカルボキシエチルを含む。然しながら、Y又はZが、所望により置換されたアルキルである場合、このアルキル基がメチル、エチル又はトリフルオロメチルであることが特に好ましい。

10

【0013】

Y又はZが、所望により置換されたアルケニルである場合、Y又はZは、好ましくは所望により置換された $C_2 - C_4$ アルケニルである。

【0014】

Y又はZが、所望により置換されたアルキニルである場合、Y又はZは、好ましくは所望により置換された $C_2 - C_6$ アルキニルである。

【0015】

Y又はZが、所望により置換されたアリールである場合、このアリールは、好ましくは所望により置換されたフェニル、所望により置換されたナフチル又は所望により置換されたヘテロアリールである。Yが、所望により置換されたアリールである場合、これが、所望により置換されたフェニル又は所望により置換されたヘテロアリールであることが特に好ましい。

20

【0016】

Yが、所望により置換されたアリールである場合のYにおける好ましい所望による置換基は、スルホ、カルボキシ、ニトロ、シアノ、ハロ（好ましくはクロロ）、アルコキシ（好ましくは $C_1 - 6$ -アルコキシ）、アルキル（好ましくは $C_1 - 6$ -アルキル）（該アルキルはハロゲン（好ましくはフルオロ）、ヒドロキシ、カルボキシ、リン酸及びスルホによって所望により置換されていてよい）を含む。Yが所望により置換されたアリールである場合のYにおける特に好ましい所望による置換基は、 $C_1 - 4$ -アルキル、カルボキシ、リン酸及びスルホから選択される。然しながら、Yが所望により置換されたアリールである場合、アリール基がカルボキシによって置換されていることが最も好ましい。

30

【0017】

Zが所望により置換されたアリールである場合のZにおける好ましい所望による置換基は、スルホ、カルボキシ、ニトロ、シアノ、ハロ（好ましくはクロロ）、アルコキシ（好ましくは $C_1 - 6$ -アルコキシ）、アルキル（好ましくは $C_1 - 6$ -アルキル）（該アルキルはハロゲン（好ましくはフルオロ）、ヒドロキシ、カルボキシ、リン酸及びスルホによって所望により置換されていてよい）を含む。所望により置換されたアリールとしてのZにおける特に好ましい所望による置換基は、カルボキシ又はハロゲン（好ましくはクロロ）から選択される。

40

【0018】

Y又はZが、所望により置換されたアラルキルである場合、このアラルキル基は、好ましくは所望により置換されたベンジルである。

【0019】

然しながら、式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)又は(2e)中のYは、好ましくはH、チオール、カルボキシ、ハロ（好ましくはクロロ）、アルキル（好ましくは $C_1 - 6$ -アルキル）（該アルキルはヒドロキシ、カルボキシ、ハロ（好ましくはフルオロ）又はスルホによって所望により置換されていてよい）である。式(2a)ないし(2e)中のYが、H、 $C_1 - 4$ -アルキル或いはカルボキシ又はスルホであることが特に好ま

50

しい。然しながら、YがH又はCO₂Hであることが、最も特に好ましい。

【0020】

式(2a)ないし(2e)中のZは、好ましくはH、エチルエステル又はヒドロキシ、カルボキシ、ハロ(好ましくはフルオロ)又はスルホによって所望によって置換されたアルキル(好ましくはC₁ - 4 - アルキル)である。式(2a)ないし(2e)中のZが、H又はC₁ - 4 - アルキルであることが特に好ましい。然しながら、ZがHであることが最も特に好ましい。

【0021】

一つの態様において、ZはHであり、そしてYがH又はCO₂Hである。

R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に、好ましくはH、所望により置換されたC₁ - 4 - アルキル又は所望により置換されたアリール、更に好ましくはH、ヒドロキシ、カルボキシ、スルホ又はシアノによって所望により置換されたC₁ - 4 - アルキル、或いはヒドロキシ、カルボキシ、スルホ、ニトロ、トリフルオロメチル又はシアノによって所望により置換されたフェニルである。R¹、R²及びR³によって表される基の例は、メチル、エチル、n-プロピル、イソ-プロピル、ヒドロキシエチル、シアノエチル、スルホプロピル、カルボキシエチル又はカルボキシフェニルを含む。然しながらR¹、R²及びR³が、H、所望により置換されたC₁ - 4 - アルキル、例えばトリフルオロメチル、ヒドロキシエチル若しくはシアノエチル、又は所望により置換されたアリール、例えばカルボキシによって所望により置換されたフェニルであるか；或いはR²及びR³がこれらが接続している窒素といっしょに5又は6員の環(好ましくはモルホリン、ピペリジン又はピペラジン)を形成することが特に好ましい。

【0022】

所望による置換基Xは、好ましくは-OH、-Br、-Cl、-F、-CF₃、-CN、-NO₂、-PO₃H₂、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアルケニル、所望により置換されたアルキニル、所望により置換されたアリール、所望により置換されたアラルキル、-SR¹、-SO₂R¹、-SOR¹、-OR¹、-C(O)R¹、-C(O)OR⁵、又は-NR³R⁴であり；

ここにおいて：

R¹、R³及びR⁴は、それぞれ独立にH、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアルケニル、所望により置換されたアルキニル、所望により置換されたアリール、所望により置換されたアラルキルであるか；或いは

R³及びR⁴は、これらが接続している窒素といっしょに、所望により置換された5又は6員の環を形成し；そして

R⁵は、R¹のために定義した基のH以外のいずれか一つである。

【0023】

Xが、所望により置換されたアルキルである場合、これは、好ましくは所望により置換されたC₁ - 4 - アルキル、更に好ましくはハロゲン、ヒドロキシ、カルボキシ、スルホ又はシアノによって所望により置換されたC₁ - 4 - アルキルである。例は、エチル、n-プロピル、イソ-プロピル、ヒドロキシエチル、シアノエチル、スルホ、プロピル及びカルボキシエチルを含む。然しながら、Xが、所望により置換されたC₁ - 4 - アルキルである場合、これが、シアノ又はハロゲン(好ましくはフルオロ)によって置換されていることが特に好ましい。

【0024】

Xが、所望により置換されたアルケニルである場合、これは、好ましくは所望により置換されたC₂ - C₄ アルケニルである。

【0025】

Xが、所望により置換されたアルキニルである場合、これは、好ましくは所望により置換されたC₂ - C₆ アルキニルである。

【0026】

Xが、所望により置換されたアリールである場合、これは、好ましくは所望により置換さ

れたフェニル又は所望により置換されたナフチルである。Yが、所望により置換されたアリールである場合、これは、所望により置換されたフェニルであることが特別好ましい。

【0027】

Xが所望により置換されたアリールである場合のXにおける好ましい所望による置換基は：スルホ、カルボキシ、ハロゲン（好ましくはクロロ）アルコキシ（好ましくはC₁-6-アルコキシ）又はハロゲン、ニトロ、シアノ、ヒドロキシ、カルボキシ、リン酸若しくはスルホによって所望により置換されたアルキル（好ましくはC₁-6-アルキル）を含む。

【0028】

Xが、所望により置換されたアラルキルである場合、これは好ましくはベンジルによって所望により置換されている。 10

【0029】

Xが、電子求引性基、例えばニトロ、シアノ又はトリフルオロメチルであることが特に好ましい。

【0030】

XがCNであることが最も特に好ましい。

所望により置換されたスルホンアミド基Jは、好ましくは式SO₂NR⁶R⁷のものであり、式中、R⁶及びR⁷は、それぞれ独立にH、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアルケニル、所望により置換されたアルキニル、所望により置換されたアリール、所望により置換されたアラルキルであるか；或いは

R⁶及びR⁷は、これらが接続している窒素といっしょに、所望により置換された5又は6員の環を形成する。 20

【0031】

R⁶及びR⁷が、所望により置換されたアルキルである場合、それぞれは、好ましくは所望により置換されたC₁-4-アルキル、更に好ましくはハロゲン、ヒドロキシ、カルボキシ、スルホ又はシアノによって所望により置換されたC₁-4-アルキルである。例は、エチル、n-プロピル、イソ-プロピル、ヒドロキシエチル、シアノエチル、スルホ、プロピル及びカルボキシエチルを含む。然しながら、R¹⁰及びR¹¹のいずれかが、所望により置換されたC₁-4-アルキルである場合、それぞれがシアノ又はハロゲン（好ましくはフルオロ）によって置換されていることが特に好ましい。 30

【0032】

R⁶又はR⁷が、所望により置換されたアルケニルである場合、それぞれは、好ましくは所望により置換されたC₂-C₄アルケニルである。

【0033】

R⁶又はR⁷が、所望により置換されたアルキニルである場合、それぞれは、好ましくは所望により置換されたC₂-C₆アルキニルである。

【0034】

R⁶又はR⁷が、所望により置換されたアリールである場合、それぞれは、好ましくは所望により置換されたフェニル又は所望により置換されたナフチルである。R⁶又はR⁷が、所望により置換されたアリールである場合、それぞれが、所望により置換されたフェニルであることが特に好ましい。 40

【0035】

R⁶又はR⁷が所望により置換されたアリールである場合のR⁶又はR⁷における好ましい所望による置換基は：スルホ、カルボキシ、ニトロ、シアノ、ハロゲン（好ましくはクロロ）、アルコキシ（好ましくはC₁-6-アルコキシ）又はハロゲン、（好ましくはフルオロ）、ヒドロキシ、カルボキシ、リン酸若しくはスルホによって所望により置換されたアルキル（好ましくはC₁-6-アルキル）を含む。

【0036】

R⁶又はR⁷が所望により置換されたアラルキルである場合、それぞれは、好ましくはベンジルによって所望により置換されている。 50

【0037】

R^6 及び R^7 は、それぞれ最も好ましくは独立にH、或いは所望により置換されたアリール、最も好ましくは所望により置換されたフェニル又は所望により置換されたナフチルである。 R^6 又は R^7 が所望により置換されたアリールである場合の R^6 又は R^7 における特に好ましい所望による置換基は、 C_{1-4} -アルキル、カルボキシ、リン酸又はスルホを含む。然しながら、 R^6 及び R^7 の片方がHであり、そして他方が所望により置換されたアリール、好ましくはカルボキシ基を保持するアリール基であることが最も特に好ましい。

【0038】

Wが、カルボンアミド基である場合、これは、好ましくは式 $-C(O)NR^6R^7$ のものであり、ここにおいて R^6 及び R^7 は、独立に本明細書中で先に定義した通りである。 10

【0039】

然しながら、Wは、最も好ましくは式 CO_2H のカルボン酸基又はその塩或いは式 $CONR^6R^7$ のカルボンアミド基であり、式中、 R^6 及び R^7 の片方はHであり、そして他方は、所望により置換されたアリール、好ましくは所望により置換されたフェニルであり、ここにおいてフェニル基は、一つ又はそれより多い水溶性基を保持する。このような水溶性基の例は、リン酸、カルボキシ及びスルホを含む。

【0040】

Mは、好ましくはホウ素或いは一つ又はそれより多い次の金属：ニッケル、クロム、コバルト、銅、亜鉛、鉄又はマンガンを含んでなる。金属は、好ましくは角カッコ内に示した化合物の部分に、それぞれ1：1、2：1、2：2、2：3の比で配位結合することが可能である。然しながら、Mが、ニッケルであることが、これが得られる化合物の良好な彩度特性となるために、特別に好ましい。Mが、角カッコ内の部分と1：1及び2：1の比で配位結合することが可能であることも更に好ましい。 20

【0041】

第1の好ましい態様

本発明の第1の側面の第1の好ましい態様において、pは、1、2、3又は4であり；a、q及びnは、それぞれ独立に0、1、2、3又は4であり；そして $(p+q+a+n)$ は、1、2、3又は4である。

【0042】

本発明の第1の側面の第1の好ましい態様の化合物に特定の選択は： 30

pが、1、2又は3、更に好ましくは1又は2であることが好ましい。

【0043】

nが、0、1又は2、更に好ましくは1又は2であることが好ましい。

qが、0、1又は2、更に好ましくは0又は1であることが好ましい。

【0044】

aが、0、1又は2、更に好ましくは0又は1、特に0であることが好ましい。

【0045】

好ましくは本発明の第1の側面の第1の好ましい態様の化合物は、一つ又はそれより多い水溶性基、例えば、スルホ、カルボキシ又はリン酸基、更に好ましくは少なくとも一つのスルホ基を含んでなる。 40

【0046】

好ましくは $(p+q+a+n)$ は、1、2、3又は4、更に好ましくは2又は3である。

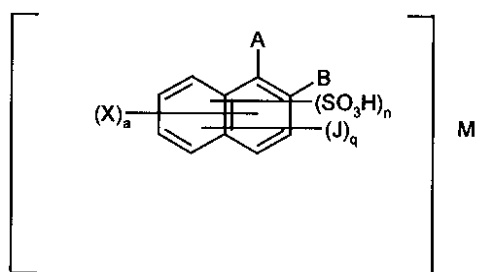
【0047】

第2の好ましい態様

本発明の第1の側面の第2の好ましい態様において、式(1)の化合物は、以下の式(1a)：

【0048】

【化21】



式 (1a)

10

【0049】

の金属キレート化合物又はその塩であり、

式中：

n 及び a は、それぞれ独立に 0、1、2、3 又は 4 であり；

q は、1、2、3 又は 4 であり；

(a + q + n) は、1、2、3 又は 4 であり；そして

A、B、X、J 及び M は、本明細書中で先に定義した通りである。

【0050】

本発明の第 1 の側面の第 2 の好ましい態様の化合物に特定の選択は：

n が、0、1 又は 2、更に好ましくは 1 又は 2、そして特に 1 であることが好ましい。

20

【0051】

a が、0、1、2 又は 3、更に好ましくは 0、1 又は 2、特に 0 又は 1、さらに特に 0 であることが好ましい。

【0052】

q が、1 又は 2 であることが好ましい。

好ましくは (a + q + n) の値は、2 又は 3 である。

【0053】

好ましくは式 (1a) の化合物は、一つ又はそれより多い、例えばスルホ、カルボキシ又はリン酸基のような水溶性基を含んでなる。

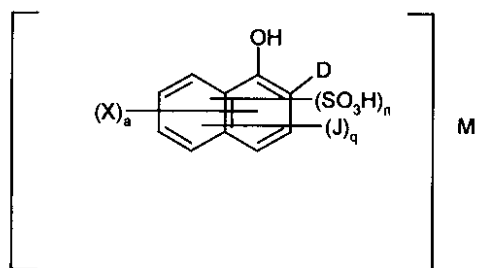
【0054】

式 (1a) の化合物が、以下の式 (1a-1) 又は (1a-2)：

30

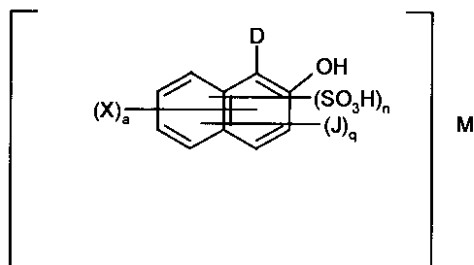
【0055】

【化 2 2】



式 (1a-1)

10



式 (1a-2)

20

【0056】

の金属キレート化合物であることが特に好ましく、
式中：

Dは、アゾトリアゾール基、好ましくは本明細書中で先に定義した通りの式（2a）、（2b）、（2c）、（2d）又は（2e）であり；

qは、1又は2であり；

nは、1又は2であり；

aは、0又は1であり；

Mは、金属、好ましくはニッケルであり；そして

J及びXは、本明細書中で先に定義した通りである。

30

【0057】

好ましくは（a + q + n）は、2又は3である。

金属キレート化合物が式（1a-1）のものである場合、ナフチレン環の2位にあるDに対して、一つのスルホンアミド基がナフチレン環の4位に、そして一つのスルホンアミド基がナフチレン環の8位に存在することが好ましい。

【0058】

金属キレート化合物が式（1a-2）のものである場合、ナフチレン環の1位にあるDに対して、少なくとも一つのスルホンアミド基がナフチレン環の3位に存在するか、又は一つのスルホンアミド基がナフチレン環の6位に存在することが好ましい。

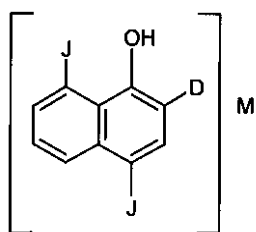
40

【0059】

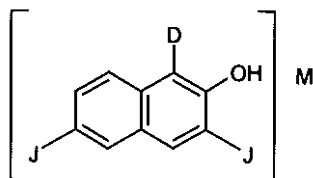
前述の選択の観点から、式（1a）の化合物は、好ましくは以下の式（1a-3）又は（1a-4）：

【0060】

【化23】



式 (1a-3)



式 (1a-4)

【0061】

10

の金属キレート化合物又はその塩であり、
式中：

D、M及びJは、本明細書中で先に定義した通りである。

【0062】

式(1a-3)又は(1a-4)において、Dは、好ましくは本明細書中で先に定義した通りの式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)又は(2e)である。

【0063】

式(1a-3)及び(1a-4)の化合物に対して、Jが $\text{SO}_2\text{NR}^6\text{R}^7$ であることが特に好ましく、ここにおいて R^6 又は R^7 の片方はHであり、そして他方は所望により置換されたアリール、更に特にカルボキシ基を保持するアリール基である。然しながら、 R^6 又は R^7 の片方がHであり、そして他方がカルボキシフェニル基であることが最も好ましい。

20

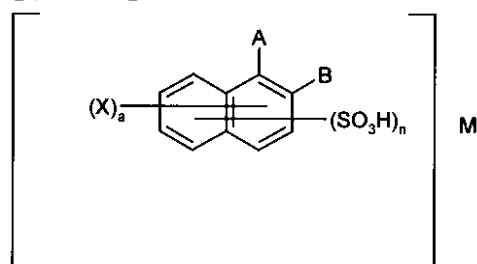
【0064】

第3の好ましい態様

本発明の第1の側面の第3の好ましい態様において、式(1)の化合物は、以下の式(1b)：

【0065】

【化24】



30

式 (1b)

【0066】

40

の金属キレート化合物又はその塩であり、
式中：

aは、1、2、3又は4であり；

nは、0、1、2、3又は4であり；

(a+n)は、1、2、3又は4であり；そして

A、B、X及びMは、本明細書中で先に定義した通りである。

【0067】

式(1b)の化合物に特定の選択は、以下の通りである：

nが、0、1又は2、更に好ましくは1又は2であることが好ましい。

【0068】

aが、1、2又は3、更に好ましくは1又は2、そして特に1であることが好ましい。

50

【0069】

好ましくは $(a+n)$ の値は、2、3 又は 4、更に好ましくは 2 又は 3、特に 3 である。

【0070】

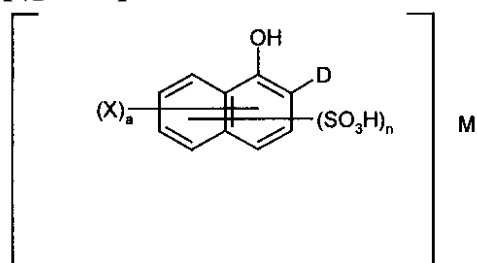
好ましくは式 (1b) の化合物は、一つ又はそれより多い水溶性基、例えばスルホ、カルボキシ又はリン酸基を含んでなる。更に好ましくは式 (1b) の化合物は、二つのスルホ基を保持する。

【0071】

式 (1b) の化合物が、以下の式 (1b-1) 又は (1b-2) :

【0072】

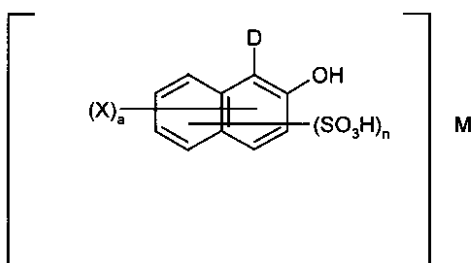
【化 25】



式 (1b-1)

10

20



式 (1b-2)

30

【0073】

の金属キレート化合物であることが特に好ましく、
式中：

Dは、アゾトリアゾール基、好ましくは本明細書中で先に定義した通りの式 (2a)、(2b)、(2c)、(2d) 又は (2e) であり；

Xは、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアルケニル、所望により置換されたアルキニル、所望により置換されたアリール、所望により置換されたアラルキル、 $-\text{SR}^1$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^1$ 、 $-\text{SOR}^1$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^1$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^5$ 、又は $-\text{NR}^3\text{R}^4$ であり；

40

ここにおいて：

R^1 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に H、所望により置換されたアルキル、所望により置換されたアルケニル、所望により置換されたアルキニル、所望により置換されたアリール、所望により置換されたアラルキルであるか；或いは

R^3 及び R^4 は、これらが接続している窒素といっしょに、所望により置換された 5 又は 6 員の環を形成し；そして

R^5 は、 R^1 のために定義した基の H 以外のいずれか一つである。

【0074】

Mは、金属、好ましくはニッケルであり；

aは、1 又は 2；好ましくは 1 であり；そして

50

n は、1 又は 2 である。

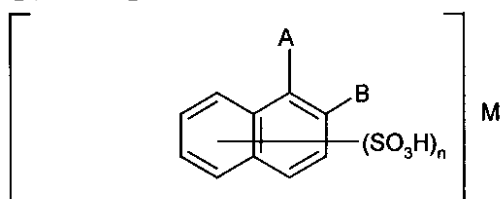
【0075】

第4の好ましい態様

本発明の第1の側面の第4の好ましい態様において、式(1)の化合物は、以下の式(1c)：

【0076】

【化26】



10

式(1c)

【0077】

の金属キレート化合物又はその塩であり、

式中：

n は、0 ないし 4 であり；そして

A、B 及び M は、本明細書中で先に定義した通りである。

20

【0078】

式(1c)の化合物に特定の選択は、以下の通りである：

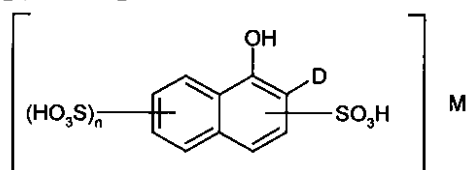
n が、0、1、2 又は 3、更に好ましくは 1、2 又は 3、特に 1 又は 2 であることが好ましい。

【0079】

式(1c)の化合物が、以下の式(1c-1)又は(1c-2)：

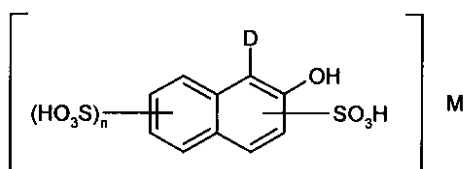
【0080】

【化27】



30

式(1c-1)



40

式(1c-2)

【0081】

の金属キレート化合物であることが特に好ましく、

式中、D は、アゾトリアゾール基、好ましくは本明細書中で先に定義した通りの式(2a)、(2b)、(2c)、(2d) 又は (2e) のものであり；n は、1 又は 2 であり；そして M は、ニッケルである。

【0082】

50

金属キレート化合物が式(1c-1)のものである場合、ナフチレン環の2位にあるDに対して、一つのスルホン酸基がナフチレン環の4位に、そして一つのスルホン酸基がナフチレン環の8位に存在することが好ましい。

【0083】

金属キレート化合物が式(1c-2)のものである場合、ナフチレン環の1位にあるDに対して、一つのスルホン酸基がナフチレン環の3位に、そして一つのスルホン酸基がナフチレン環の7位に存在することが好ましい。

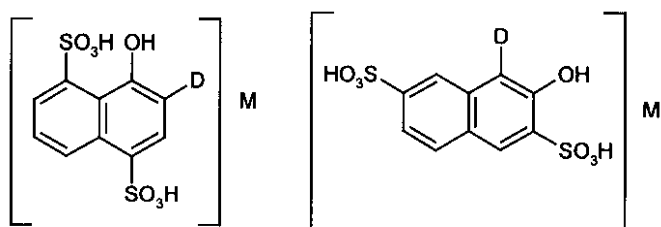
【0084】

前述の選択の観点から、式(1c)の化合物は、好ましくは以下の式(1c-3)又は(1c-4)：

10

【0085】

【化28】



式 (1c-3)

式 (1c-4)

20

【0086】

の金属キレート化合物又はその塩であり、
式中：

Dは、本明細書中で先に定義した通りの、そして好ましい式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)又は(2e)の基であり、Mは、金属、更に好ましくはニッケルである。

【0087】

Dが、式(2a)、(2b)、(2c)、(2d)又は(2e)の基である場合、Yは、好ましくはH又はCO₂Hであり、そしてZは、好ましくはHである。

【0088】

第2、第3及び第4の態様の化合物は、これらの良好な彩度、耐光堅牢性及び酸化性ガスに対する堅牢性の優れた組み合わせのために、第1の好ましい態様の化合物より好ましい。これらの化合物は、Mがニッケルである場合に特別に好ましい。

30

【0089】

本発明の化合物は、色がマゼンタであることが特に好ましい。好ましくは本発明の化合物は、普通紙に印刷された場合、少なくとも50の彩度を有する。

【0090】

本発明の第1の側面の化合物は、インクジェット印刷のインクに組み込まれた場合、高い耐光堅牢性及び良好な光学密度を示す印刷物を与える。本発明の第1の側面の化合物は、更に高度に可溶性であり、これは、操作性を改良し、そしてこの化合物を含有するインクをインクジェット印刷機で使用した場合に、硬皮形成及びノズルの閉塞を減少する。

40

【0091】

本発明の第1の側面の化合物は、好ましくは繊維反応性基を含まない。用語、繊維反応性基は、当技術において公知であり、そして例えばEP0356014A1中に記載されている。繊維反応性基は、適した条件下で、セルロース質繊維中に存在するヒドロキシル基又は天然の繊維中に存在するアミノ基と反応して、繊維及び染料間に共有連結を形成することが可能である。好ましくは本発明の第1の側面の化合物中に存在しない繊維反応性基の例は、硫黄原子に対してベータ位の硫酸エステル基を含有する脂肪族スルホニル基、例えばベータースルファートエチルスルホニル基、脂肪族カルボン酸のアルファ、ベーター不飽和アシルラジカル、例えばアクリル酸、アルファクロロアクリル酸、アルファ

50

ブロモアクリル酸、プロピオール酸、マレイン酸並びにモノー及びジクロロマレイン酸；更にアルカリの存在中でセルロースと反応する置換基を含有する酸のアシルラジカル、例えばクロロ酢酸、ベータクロロ及びベーターブロモプロピオン酸並びにアルファ、ベータージクロロ及びジブロモプロピオン酸のようなハロゲン化脂肪族酸のラジカル、或いはビニルスルホニル又はベータクロロエチルスルホニル若しくはベータースルファトエチルスルホニルエンドーメチレンシクロヘキサノカルボン酸のラジカルを挙げることができる。セルロース反応性基の他の例は、テトラフルオロシクロブチルカルボニル、トリフルオロシクロブチルカルボニル、テトラフルオロシクロブチルエチルカルボニル、トリフルオロシクロブチルカルボニル；活性化されたハロゲン化1, 3-ジシアノベンゼンラジカル；並びに複素環式環中の1, 2又は3個の窒素原子及び環の炭素原子上の少なくとも一つのセルロース反応性置換基を含有する複素環ラジカルである。

10

【0092】

本発明の第1の側面の化合物は、遊離酸又は塩の形態であることができる。好ましい塩は、水溶性、例えばアルカリ金属塩、特にリチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、置換されたアンモニウム及びこれらの混合塩である。好ましいアルカリ金属塩は、ナトリウム又はリチウムアンモニウムとのもの及び置換されたアルキルアンモニウム塩である。

【0093】

好ましいアンモニウム及び置換されたアルキルアンモニウム塩は、式 $^+NV_4$ のカチオンを有し、ここにおいて、それぞれのVは、独立にH又は所望により置換されたアルキルであるか、或いはVによって表される二つの基がH又は所望により置換されたアルキルであり、そしてVによって表される残りの二つの基が、これらが接続しているN原子といっしょに、5又は6員の環（好ましくはモルホリニル、ピリジニル又はピペリジニル環）を形成する。

20

【0094】

好ましくはそれぞれのVは、独立にH又は C_{1-4} -アルキル、更に好ましくはH、 CH_3 又は CH_3CH_2 、特にHである。

【0095】

カチオンの例は、 $^+NH_4$ 、モルホリニウム、ピペリジニウム、ピリジニウム、 $(CH_3)_3N^+H$ 、 $(CH_3)_2N^+H_2$ 、 $H_2N^+(CH_3)(CH_2CH_3)$ 、 $CH_3N^+H_3$ 、 $CH_3CH_2N^+H_3$ 、 $H_2N^+(CH_2CH_3)_2$ 、 $CH_3CH_2CH_2N^+H_3$ 、 $(CH_3)_2CHN^+H_3$ 、 $N^+(CH_3)_4$ 、 $N^+(CH_2CH_3)_4$ 、Nメチルピリジニウム、N, Nジメチルピペリジニウム及びN, Nジメチルモルホリニウムを含む。

30

【0096】

化合物が、ナトリウム、リチウム、カリウム、アンモニウム、又は置換されたアンモニウム塩の形態であることが、これらの塩が、インクジェット印刷用インクに組み込まれた場合に、高い耐光堅牢性を示す印刷物を与えることが見出されているために、特に好ましい。

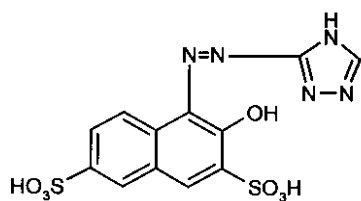
【0097】

好ましくは金属キレート化合物は、以下のリガンドaないしe：

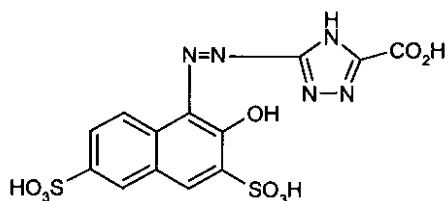
【0098】

【化29】

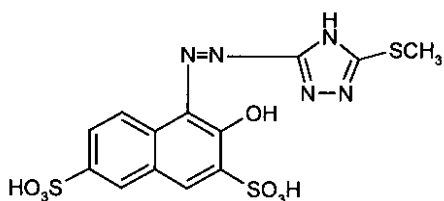
40



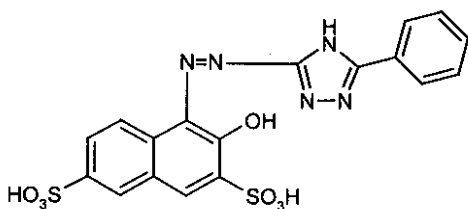
リガンド a



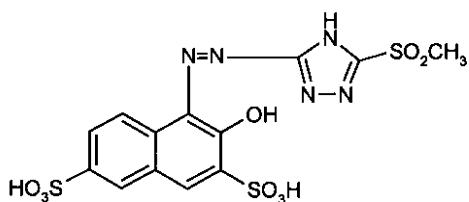
リガンド b



リガンド c



リガンド d



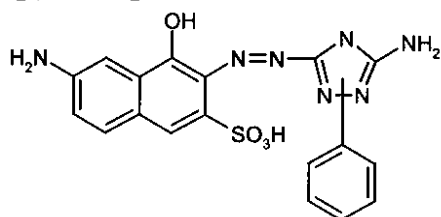
リガンド e

【 0 0 9 9 】

のいずれもの銅又はニッケルキレート或いはこれらのいずれもの塩ではない。
好ましくは金属キレート化合物は、以下のリガンド f :

【 0 1 0 0 】

【 化 3 0 】



リガンド f

10

20

30

40

50

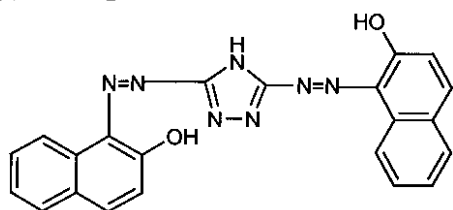
【0101】

のクロムキレート又はそのいずれもの塩ではない。

好ましくは金属キレート化合物は、以下のリガンド g 又は h :

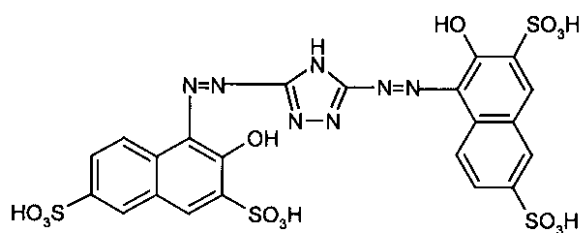
【0102】

【化31】



リガンド g

10



リガンド h

20

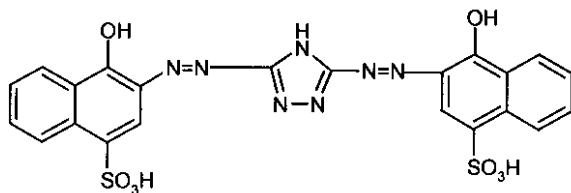
【0103】

のコバルトキレート或いはこれらのいずれもの塩ではない。

好ましくは金属キレート化合物は、以下のリガンド i 又は j :

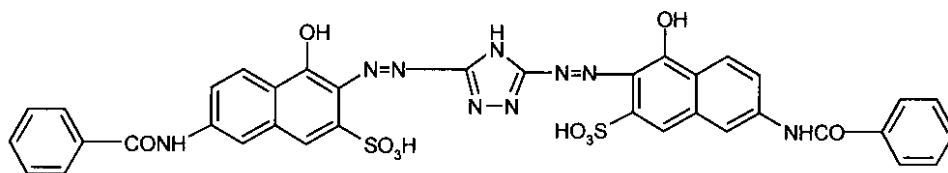
【0104】

【化32】



リガンド i

30



リガンド j

40

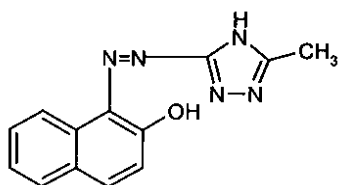
【0105】

のクロムキレート或いはこれらのいずれもの塩ではない。

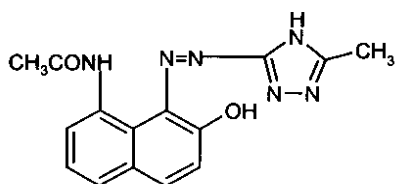
好ましくは金属キレート化合物は、以下のリガンド k、l 又は m :

【0106】

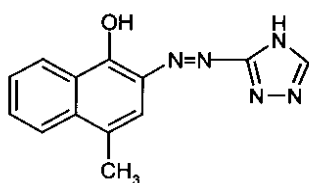
【化33】



リガンド k



リガンド l



リガンド m

【0107】

の金属キレート或いはこれらのいずれもの塩ではない。

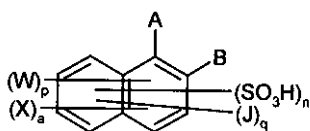
好ましくは金属キレート化合物は、上記のリガンド f 及び m を含む f ないし m、更に好ましくは a 及び m を含む a ないし m のいずれもの金属キレート、又はこれらのいずれもの塩ではない。

【0108】

本発明の第 1 の側面の化合物は、金属キレート化合物の調製のための慣用的な技術を使用して調製することができる。例えば適した方法は、金属塩の溶液を、以下の式 (3) :

【0109】

【化 3 4】



式 (3)

【0110】

の化合物の溶液にいっしょに加えることを含んでなり、
式中：

A、B、J、X、W、n、a、p 及び q は、式 (1) の化合物に関して本明細書中で先に定義した通りである。

【0111】

上記の方法の生成物は、本明細書中で先に記載した通りの慣用的な技術によって、塩に転換することができる。別の方法として、生成物は、反応混合物を酸性化することによって、好ましくは無機酸、例えば塩酸を使用してその遊離酸の形態で単離することができ、そして生成物が固体として沈殿する場合、これは混合物から濾過によって分離することができる。所望しないアニオンは、この方法の生成物から透析、浸透、限外濾過又はこれらの組み合わせによって除去することができ、そして好ましくは除去される。別の方法として

10

20

30

40

50

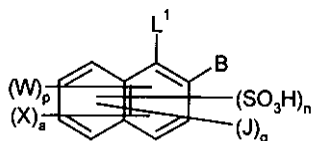
、生成物の溶液は、生成物を単離せずに上記の精製に直接かけられる。

【0112】

式(3)の化合物は、例えば式 A^1-NH_2 の化合物をジアゾ化して、ジアゾニウム塩を得て、そして得られたジアゾニウム塩を以下の式(3a)：

【0113】

【化35】



式(3a)

【0114】

の化合物とカップリングすることによって調製することができ、式中、 A^1 はトリアゾール基であり、 L^1 又はBの片方はOHであり、そして他方はHであり、そしてJ、X、W、n、p及びqは、本明細書中で先に定義した通りである。

【0115】

ジアゾ化は、好ましくは6℃より低い温度で、更に好ましくは-10℃ないし5℃の範囲の温度で行われる。好ましくはジアゾ化は、水中で、好ましくは7より低いpHで行われる。希釈無機酸、例えばHCl又は H_2SO_4 が所望する酸性の条件を達成するためにしばしば使用される。

【0116】

本発明は、更に二つ又はそれより多い本発明の第1の側面の化合物又はその塩を含んでなる混合物を包含する。更に、本発明の第1の側面の化合物は、商業的に入手可能な染料、特にInternational Colour Indexに列挙されているものと混合して、色調又は他の特性を所望するように調節することができる。

【0117】

本発明の第2の側面によれば：

(a)一つ又はそれより多い本発明の第1の側面による化合物；及び

(b)一つ又はそれより多い本発明の第1の側面による化合物以外の水溶性染料；

を含んでなる組成物が提供される。

【0118】

水溶性染料は、好ましくは水溶性マゼンタ染料、例えばキサンテン染料、アゾ又はビスアゾ染料、更に好ましくはアニオン性アゾ又はビスアゾ染料、そして特にスルホン酸、カルボン酸及びチオカルボン酸基から選択される一つ又はそれより多い基を含有するアゾ又はビスアゾ染料である。

【0119】

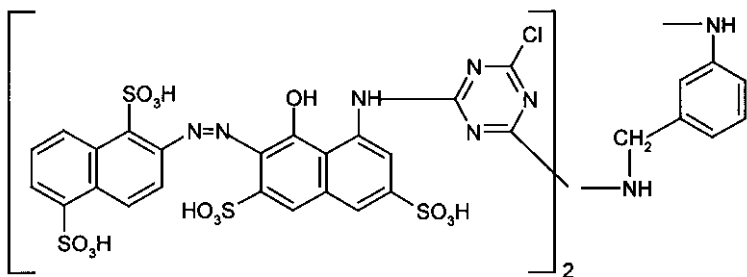
好ましい水溶性マゼンタ染料は、C. I. 酸性赤50、52、87、91、92、95、249及び289；C. I. 直接バイオレット106及び107；WO96/24636の8及び9頁に記載されている化合物100ないし107、200及び201；米国特許第5,542,970号の第4ないし10欄に示し記載されている化合物1ないし24；EP-A-682,088の7ないし17頁に記載されている化合物1ないし55；EP-A-194,885の実施例1ないし6に示されている化合物1ないし14；EP-A-717,089の8ないし13頁に記載されている化合物1ないし24；米国特許第5,262,527号の第5ないし11欄の実施例1ないし16に記載されている化合物；及びWO94/16021の実施例1ないし21に記載されている染料を含む。

【0120】

本発明の第2の側面による組成物中で使用するための特に好ましい水溶性マゼンタ染料は、C. I. 酸性赤52、C. I. 酸性赤289又は以下の式(4)、(5)及び(6)：

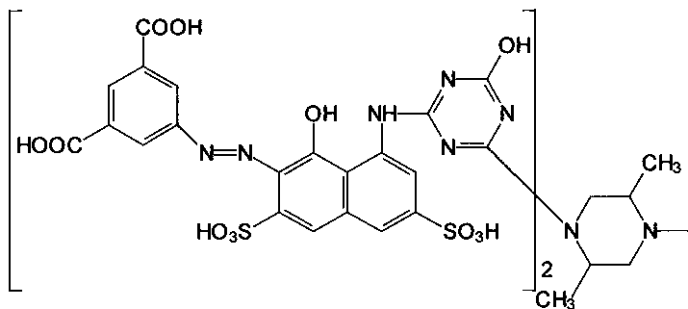
【0121】

【化 3 6】



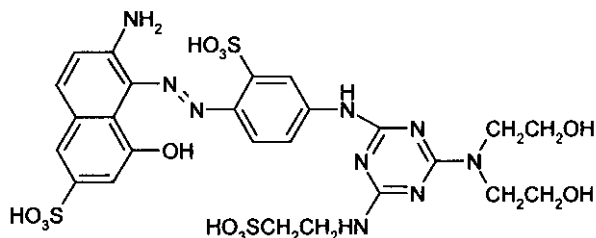
式 (4)

10



式 (5)

20



式 (6)

30

【0122】

の染料並びにこれらの塩を含む。

式(4)の染料は、EP 0 559 310の実施例1に記載されている方法を使用して調製することができる。式(5)の染料は、PCT公開番号WO 94/16021の実施例3に記載されている方法を使用して調製することができる。式(6)の染料は、WO 96/24636の実施例1に記載されている方法を使用して調製することができる。

【0123】

本発明の第2の側面による組成物は、好ましくは：

40

(a) 合計で1ないし99、更に好ましくは3ないし70、そして特に5ないし50部の本発明の第1の側面による化合物(類)；及び

(b) 合計で99ないし1、更に好ましくは30ないし97部、そして特に95ないし50部の水溶性マゼンタ染料(類)；

を含んでなり、ここにおいて部は重量により、そして部の合計(a) + (b) = 100である。

【0124】

組成物は、本発明の第1の側面による単一の染料又はこれらの混合物を含有することができる。同様に、組成物は、単一の水溶性マゼンタ染料或いは二つ又はそれより多い水溶性マゼンタ染料の混合物を含有することができる。

50

【0125】

本発明の第1及び第2の側面による化合物及び組成物は、これらがインクジェット印刷のためのインク中に組み込まれる前に、所望しない不純物を除去するために精製することができ、そして好ましくは精製される。慣用的な技術、例えば限外濾過、逆浸透及び／又は透析を精製のために使用することができる。

【0126】

本発明の第3の側面によれば：

- (a) 本発明の第1の側面による化合物、又は本発明の第2の側面による組成物；及び
- (b) 液体媒体；

を含んでなるインクが提供される。

10

【0127】

好ましくはインクの成分(a)は、本発明の第1又は第2の側面に関連して本明細書中で先に記載した通りの好ましい化合物又は組成物の一つであるか、又は含んでなる。

【0128】

液体媒体は、好ましくは：

- (i) 水；
- (i i) 水及び有機溶媒の混合物；又は
- (i i i) 水を含まない有機溶媒；

を含んでなる。

【0129】

インクの成分(a)の重量部の数は、好ましくは0.01ないし30、更に好ましくは0.1ないし20、特に0.5ないし15、そして更に特に1ないし5部である。成分(b)の重量部の数は、好ましくは99.99ないし70、更に好ましくは99.9ないし80、特に99.5ないし85、そして更に特に99ないし95部である。部(a+b)の数は、100であり、そして本明細書中で記述した全ての部は、重量による。

20

【0130】

好ましくは成分(a)は、成分(b)中に完全に溶解する。好ましくは成分(a)は、20℃で少なくとも10%の成分(b)中の溶解度を有する。これは、濃縮物の調製を可能にし、これは、更に希釈したインクの調製のために使用することができ、そして保存中に液体媒体の蒸発が起こった場合に、インクの成分(a)の化合物(類)が沈殿する機会を減少する。

30

【0131】

液体媒体が水及び有機溶媒の混合物を含んでなる場合、水と有機溶媒の重量比は、好ましくは99:1ないし1:99、更に好ましくは99:1ないし50:50そして特に95:5ないし80:20である。

【0132】

水及び有機溶媒の混合物中に存在する有機溶媒が、水混和性有機溶媒又はこのような溶媒の混合物であることが好ましい。好ましい水混和性有機溶媒は、C₁-6-アルカノール、好ましくはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、シクロペンタノール及びシクロヘキサノール；直鎖アミド、好ましくはジメチルホルムアミド又はジメチルアセトアミド；ケトン及びケトンアルコール、好ましくはアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン及びジアセトンアルコール；水混和性エーテル、好ましくはテトラヒドロフラン及びジオキサン；ジオール、好ましくは2ないし12個の炭素原子を有するジオール、例えばペンタン-1,5-ジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコール及びチオジグリコール並びにオリゴ-及びポリ-アルキレングリコール、好ましくはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール；トリオール、好ましくはグリセリン及び1,2,6-ヘキサントリオール；ジオールのモノ-C₁-4-アルキルエーテル、好ましくは2ないし12個の炭素原子を有するジ

40

50

オールのモノ- C_{1-4} -アルキルエーテル、特に2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)-エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エタノール、2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エタノール及びエチレングリコールモノアリルエーテル；環式アミド、好ましくは2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、カプロラクタム及び1,3-ジメチルイミダゾリドン；環式エステル、好ましくはカプロラクトン；スルホキシド、好ましくはジメチルスルホキシド及びスルホランを含む。好ましくは液体媒体は、水及び2種類又はそれより多い、特に2ないし8種類の水混和性有機溶媒を含んでなる。

【0133】

10

特に好ましい水混和性有機溶媒は、環式アミド、特に2-ピロリドン、N-メチル-ピロリドン及びN-エチル-ピロリドン；ジオール、特に1,5-ペンタンジオール、エチレングリコール、チオジグリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコール；並びにジオールのモノ- C_{1-4} -アルキル及び C_{1-4} -アルキルエーテル、更に好ましくは2ないし12個の炭素原子を有するジオールのモノ- C_{1-4} -アルキルエーテル、特に2-メトキシ-2-エトキシ-2-エトキシエタノールである。

【0134】

好ましい液体媒体は：

(a) 75ないし95部の水；及び

(b) 合計で25ないし5部のジエチレングリコール、2-ピロリドン、チオジグリコール、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノール、カプロラクトン、カプロラクタム及びペンタン-1,5-ジオールから選択される一つ又はそれより多い溶媒；
を含んでなり、ここにおいて、部は重量により、そして部(a)及び(b)の合計=100である。

20

【0135】

もう一つの好ましい液体媒体は：

(a) 60ないし80部の水；

(b) 2ないし20部のジエチレングリコール；及び

(c) 合計で0.5ないし20部の2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、シクロヘキサノール、カプロラクトン、カプロラクタム、ペンタン-1,5-ジオール及びチオジグリコールから選択される一つ又はそれより多い溶媒；
を含んでなり、ここにおいて、部は重量により、そして部(a)、(b)及び(c)の合計=100である。

30

【0136】

水及び一つ又はそれより多い有機溶媒の混合物を含んでなる、更なる適したインク媒体の例は、米国特許第4,963,189号、米国特許第4,703,113号、米国特許第4,626,284号及びEP4,251,50A中に記載されている。

【0137】

液体媒体が水を含まない（即ち1重量%より少ない水）有機溶媒を含んでなる場合、溶媒は、好ましくは30°ないし200℃、更に好ましくは40°ないし150℃、特に50ないし125℃の沸点を有する。有機溶媒は、水非混和性、水混和性又はこのような溶媒の混合物であることができる。好ましい水混和性有機溶媒は、本明細書中で先に記載したいずれもの水混和性有機溶媒及びこれらの混合物である。好ましい水非混和性溶媒は、例えば脂肪族炭化水素；エステル、好ましくは酢酸エチル；塩素化された炭化水素、好ましくは CH_2Cl_2 ；及びエーテル、好ましくはジエチルエーテル；並びにこれらの混合物を含む。

40

【0138】

液体媒体が水非混和性有機溶媒を含んでなる場合、好ましくは極性溶媒が、これが染料の液体媒体中に溶解性を向上するために含まれる。極性溶媒の例は、 C_{1-4} -アルコールを含む。前述の選択の観点から、液体媒体が水を含まない有機溶媒である場合、これがケ

50

トン（特にメチルエチルケトン）及び／又はアルコール（特にエタノール又はプロパノールのような C_{1-4} -アルカノール）を含んでなることが特に好ましい。

【0139】

水を含まない有機溶媒は、単一の有機溶媒或いは二つ又はそれより多い有機溶媒の混合物であることができる。媒体が水を含まない有機溶媒である場合、これが2ないし5種類の異なった有機溶媒の混合物であることが好ましい。これは、インクの乾燥特性及び保存安定性に対して良好な制御を与えるように、媒体を選択することを可能にする。

【0140】

水を含まない有機溶媒を含んでなるインク媒体は、迅速な乾燥時間が要求される場合、そして特別に、疎水性及び非吸収性の基質、例えばプラスチック、金属及びガラス上に印刷する場合に特別に有用である。 10

【0141】

特に好ましいインクは：

- (a) 合計で1ないし10部の本発明の第1又は第2の側面による化合物又は組成物；
 - (b) 2ないし60、更に好ましくは5ないし40部の水溶性有機溶媒；及び
 - (c) 30ないし97、更に好ましくは40ないし85部の水；
- を含んでなり、ここにおいて、全ての部は重量により、そして部の合計 (a) + (b) + (c) = 100である。

【0142】

インク中の液体媒体が、水及び有機溶媒の混合物；又は水を含まない有機溶媒を含んでなる場合、インクの成分(a)は、本発明の第1の側面に関連して本明細書中で先に定義した通りの化合物を含んでなることができる。 20

【0143】

好ましい低融点固体媒体は、60℃ないし125℃の範囲の融点を有する。適した低融点固体媒体は、長鎖脂肪酸又はアルコール、好ましくは C_{18-24} 鎖を持つもの、及びスルホンアミドを含む。本発明の第1の側面の化合物は、低融点固体中に溶解することができるか、又はその中に微細に分散することができる。

【0144】

本発明によるインクは、更にインクジェット印刷用インク中に慣用的に使用される付加的な成分、例えば粘度及び表面張力改良剤、腐食防止剤、殺生物剤、コグーション (k o g a t i o n) 減少添加剤、紙が曲がるのを減少するための抗しわ剤、及びイオン性又は非イオン性であることができる界面活性剤を含有することができる。 30

【0145】

インクのpHは、好ましくは4ないし11、更に好ましくは7ないし10である。

【0146】

インクの25℃における粘度は、好ましくは50 c Pより低く、更に好ましくは20 c Pより低く、そして特に5 c Pより低い。

【0147】

本発明によるインクがインクジェット印刷用インクとして使用される場合、インクは、好ましくは100万分の500部より低い、更に好ましくは100万分の100部より低いハロゲン化物イオンの濃度を有する。インクが100万分の100部より低い、更に好ましくは50部より低い二価及び三価金属を有することが特に好ましく、ここにおいて部は、インクの全重量に対する重量部を指す。インクを精製して、これらの所望しないイオンの濃度を減少することが、特に熱式インクジェット印刷機において、インクジェット印刷用ヘッドのノズルの閉塞を減少することが見出されている。 40

【0148】

本発明の第4の側面は、基質上にイメージを印刷するための、インクジェット印刷機によって、本発明の第1の側面による化合物又は本発明の第2の側面による組成物を含有するインクを、その上に適用することを含んでなる方法を提供する。

【0149】

この方法に使用されるインクは、好ましくは本発明の第3の側面において定義した通りである。

【0150】

インクジェット印刷機は、好ましくは基質上に小さいオリフィスを通して射出される液滴の形態で、インクを基質に適用する。好ましいインクジェット印刷機は、圧電式インクジェット印刷機及び熱式インクジェット印刷機である。熱式インクジェット印刷機において、プログラムされた熱のパルスが、貯蔵器中のインクにオリフィスに隣接した抵抗器によって適用され、これによってインクが小さい液滴の形態で基質及びオリフィス間の相対的な動きの中で、基質に向かって射出されることを起こす。圧電式インクジェット印刷機においては、小さい結晶の振動がオリフィスからのインクの射出を起こす。

10

【0151】

基質は、好ましくは紙、プラスチック、織物、金属又はガラス、更に好ましくは紙、オーバーヘッドプロジェクターのスライド又は織物生地、特に紙である。

【0152】

好ましい紙は、普通紙又は酸性、アルカリ性若しくは中性の特質を有することができる処理紙である。商業的に入手可能な紙は、HP Premium Coated Paper、HP Photopaper (全てHewlett Packard Inc. から入手可能)、Stylus Pro 720dpi Coated Paper、Epson Photo Quality Glossy Film、Epson Photo Quality Glossy Paper (Seiko Epson Corp. から入手可能)、Canon HR101 High Resolution Paper、Canon GP201 Glossy Paper、Canon HG101 High Gloss Film (全てCanon Inc. から入手可能)、Wiggins Conqueror Paper (Wiggins Teape Ltdから入手可能)、Xerox Acid Paper及びXerox Alkaline Paper、Xerox Acid Paper (Xeroxから入手可能)を含む。

20

【0153】

本発明の第5の側面は、本発明の第3の側面によるインクで、又は本発明の第4の側面の側面による方法によって印刷された基質、好ましくは紙、オーバーヘッドプロジェクターのスライド又は織物生地を提供する。

30

【0154】

本発明の第6の側面によれば、容器及びインクを含んでなるインクジェット印刷機用カートリッジが提供され、ここにおいて、インクは容器内に存在し、そしてインクは、本発明の第1又は第2の側面による化合物又は組成物を含有する。好ましくはインクは、本発明の第3の側面によるインクである。

【0155】

本発明の第7の側面によれば、インクジェット印刷機用カートリッジを含有するインクジェット印刷機が提供され、ここにおいてインクジェット印刷機用カートリッジは、本発明の第6の側面において定義した通りである。

【0156】

本発明は、以下の実施例によって更に例示され、ここにおいて全ての部及びパーセントは、他に記述しない限り重量による。

40

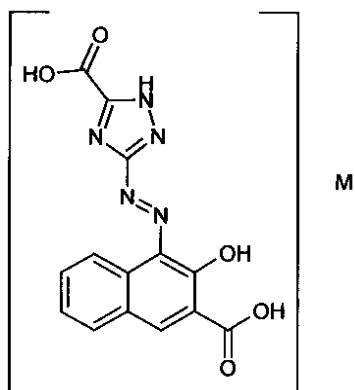
【0157】

実施例 1

Mがニッケルである化合物(1)の調製

【0158】

【化37】



化合物 (1)

10

【0159】

段階 (a) :

3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-カルボン酸水和物 (1.28 g、0.01 mol) を、水 (50 ml) 中に懸濁し、そして 2 M の NaOH の pH 8 までの添加によって溶解した。亜硝酸ナトリウム (0.76 g、0.011 mol) を加え、そして溶液を亜硝酸ナトリウムが溶解するまで攪拌した。次いで混合物を、氷水 (30 g) 及び濃 HCl (3.0 ml) の 0-5 °C に冷却された混合物に滴下により加え、混合物を 30 分間 0-5 °C で攪拌し、そして次いで過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えることによって除去した。ジアゾの懸濁液を、3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸 (1.88 g、0.01 mol) の水 (100 ml) 中の pH 7-8 (2 N の NaOH) の 5 °C より低く冷却された溶液にゆっくりと加えた。次いで反応混合物を 0-5 °C で 1 時間攪拌し、生成物を 2 N の HCl による pH 4 への酸性化によって沈殿させ、そして濾過によって収集した。生成物を水で洗浄し、そして次いで真空のデシケーター中で乾燥して、2.8 g のオレンジ色の固体を得た。

20

【0160】

段階 (b) :

酢酸ニッケル四水塩 (1.43 g、0.0057 mol) の水 (10 ml) 中の溶液を、pH 7 (2 N の NaOH) の水 (100 ml) 中に溶解された段階 (a) の生成物 (2.5 g、0.0076 mol) に滴下により加えた。反応混合物を周囲温度で 2 時間攪拌し、SpectraPor 膜管 (遮断分子量 3500) を使用して低伝導度まで (<100 μs) 透析した。化合物 (1) を減圧下の蒸発によって得て、暗色の結晶質固体 (3.5 g) を得た。

30

【0161】

実施例 2 ないし 11

表 1 に記載された化合物 (2) ないし (11) を、段階 (a) において、表 1 に示したナフトール (N) を 3-ヒドロキシナフタレン-2-カルボン酸の代わりに使用した以外は、実施例 1 に記載したものと類似の方法を使用して調製した。

40

【0162】

【表 1】

表 1

実施例	ナフトール (N)	化合物名
2		[5-[2-ヒドロキシ-3-(3-スルホ-フェニルカルハモイル)-ナフタレン-1-イルアゾ]-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート. (“化合物(2)”). 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 537 (M-H) ⁻ .
3		[5-(3-カルボキシ-2-ヒドロキシ-6-ジスルホナフタレン-1-イルアゾ)-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート. (“化合物(3)”).
4		[5-(3-カルボキシ-2-ヒドロキシ-6-スルホナフタレン-1-イルアゾ)-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート. (“化合物(4)”).
5		[5-(6-カルボキシ-2-ヒドロキシ-3-スルホナフタレン-1-イルアゾ)-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート. (“化合物(5)”). 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 869 (M-H) ⁻ .
6		[5-(8-アセチルアミノ-1-ヒドロキシ-3,5-ジスルホナフタレン-2-イルアゾ)-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート. (“化合物(6)”). 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 555 (M-H) ⁻ .

10

20

30

【 0 1 6 3 】

【 表 2 】

実施例	ナフトール (N)	化合物名
7		[5-(8-アセチルアミノ-1-ヒドロキシ-3,6-ジスルホ-ナフタレン-2-イルアゾ)-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート. (“化合物(7)”) 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 555 (M-H).
8		[5-(4-アセチルアミノ-1-ヒドロキシ-8-スルホ-ナフタレン-2-イルアゾ)-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート. (“化合物(8)”) 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 895 (M-H).
9		[5-[6-(アセチル-メチル-アミノ)-1-ヒドロキシ-3-スルホ-ナフタレン-2-イルアゾ]-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート. (“化合物(9)”)
10		[5-(6-アセチルアミノ-1-ヒドロキシ-3-スルホ-ナフタレン-2-イルアゾ)-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート. (“化合物(10)”) 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 475 (M-H).
11		[5-(7-アセチルアミノ-1-ヒドロキシ-3-スルホ-ナフタレン-2-イルアゾ)-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート. (“化合物(11)”)

10

20

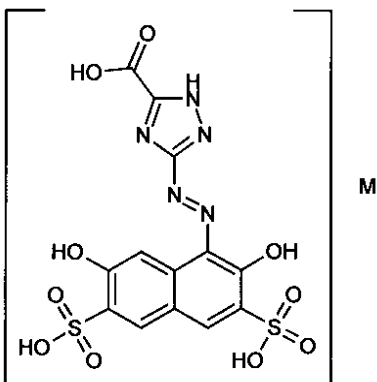
30

【0164】

実施例 12Mがニッケルである化合物 (12) の調製

【0165】

【化38】



40

化合物 (12)

【0166】

段階 (a) :

50

3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-カルボン酸水和物 (3.84 g、0.03 mol) を、水 (180 ml) 中に懸濁し、そして 2 M の NaOH の pH 8 までの添加によって溶解した。亜硝酸ナトリウム (2.27 g、0.033 mol) を加え、そして溶液を亜硝酸ナトリウムが溶解するまで攪拌した。

【0167】

次いで混合物を氷水 (150 g) 及び濃 HCl (10 ml) の 0-5 °C に冷却された混合物に滴下により加え、混合物を 30 分間 0-5 °C で攪拌し、そして次いで過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えることによって除去した。ジアゾの懸濁液を、2, 7-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸二ナトリウム塩 (10.9 g、0.03 mol) の pH 7-8 (2 N の NaOH) の水中の 5 °C より低く冷却された懸濁液にゆっくりと加えた。次いで反応混合物を 0-5 °C で更に 1 時間攪拌し、生成物を 2 N の HCl による pH 4 への酸性化によって沈殿させ、そして濾過によって収集した。生成物を 15 % の食塩水で洗浄し、そして次いで真空のデシケーター中で乾燥して、11.4 g のオレンジ色の固体 (85 % 収率) を得た。

10

【0168】

段階 (b) :

酢酸ニッケル四水塩 (2.30 g、0.0093 mol) の水 (20 ml) 中の溶液を、pH 7-8 (2 N の NaOH) の水 (100 ml) 中に溶解された段階 (a) の生成物 (5.0 g、0.0093 mol) に滴下により加えた。反応混合物を 2 時間 50-60 °C で攪拌し、SpectraPor 膜管 (遮断分子量 3500) を使用して低伝導度まで (< 100 µs) 透析した。化合物 (12) を蒸発によって暗色の結晶質固体 (4.2 g) として得た。

20

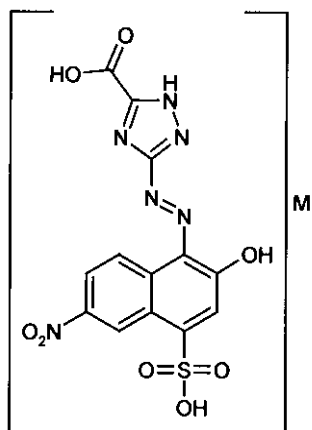
【0169】

実施例 13

M がニッケルである化合物 (13) の調製

【0170】

【化 39】



30

化合物 (13)

40

【0171】

化合物 (13) を、段階 (a) において、3-ヒドロキシ-7-ニトロナフタレン-1-スルホン酸を 2, 7-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸の代わりに使用した以外は、実施例 12 に記載したものと類似の方法を使用して調製した。

【0172】

実施例 14 及び 15

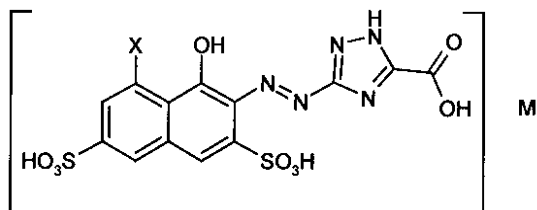
表 2 に記載した式 (A) の化合物 (14) 及び (15) を、段階 (a) において、2, 7-ジヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸の代わりに、表 2 に示したナフトール (N) を使用し、そしてカップリング反応を pH 10-10.5 で行った以外は、実施例

50

12に記載したものと類似の方法を使用して調製した。Mはニッケルであり、そしてXはそれぞれエトキシ及びヒドロキシである。

【0173】

【化40】



10

式 (A)

【0174】

【表3】

表 2

化合物	ナフトール (N)	染料名
(14)		[5-(8-エトキシ-1-ヒドロキシ-3,6-ジスルホ-ナフトレン-2-イルアゾ)-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート. 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 1085 (M-H) ⁻ .
(15)		[5-(1,8-ジヒドロキシ-3,6-ジスルホ-ナフトレン-2-イルアゾ)-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート.

20

【0175】

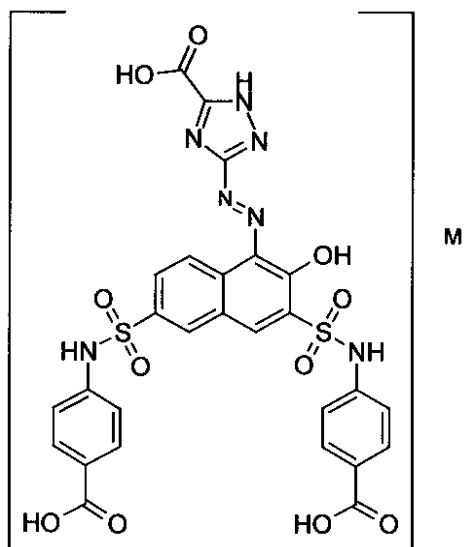
実施例 16

Mがニッケルである化合物 (16) の調製

【0176】

【化41】

30



10

化合物 (16)

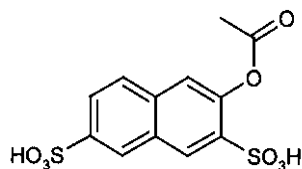
【0177】

段階 (a) : 2-アセトキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸の調製

【0178】

20

【化42】



【0179】

無水酢酸 (350 ml、3.8 mol) を、2-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸二ナトリウム塩 (87 g、0.25 mol) の、N, N-ジメチルアセトアミド (350 ml) 中の懸濁液に滴下により加えた。反応混合物を 125 °C で 24 時間攪拌し、室温まで冷却し、そしてアセトン (2500 ml) を加えた。生成物を濾過して取り出し、アセトン (3 × 100 ml) で洗浄し、そして乾燥して、95.2 g のクリーム色の固体を得た。

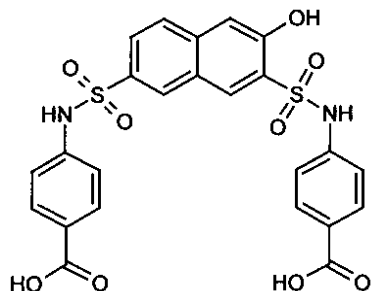
30

【0180】

段階 (b) : 3, 6-ビス-(4-カルボキシフェニルスルファモイル)-2-ヒドロキシナフタレンの調製

【0181】

【化43】



40

【0182】

POCl₃ (50 ml、0.538 mol) を、段階 (a) の生成物 (50 g、0.128 mol) の還流中のアセトニトリル (250 ml) 中の懸濁液に滴下により加えた。反応混合物を 3 時間 70 °C で攪拌し、冷却し、氷/水 (4000 ml) に加え、そして塩化

50

ナフタレンジスルホニルをジクロロメタン（ $4 \times 300 \text{ ml}$ ）で抽出した。混合した抽出物を MgSO_4 で乾燥し、減圧下で蒸発し、そして残留物を N ， N －ジメチルアセトアミド（ 400 ml ）中に溶解した。4－アミノ安息香酸（ 34.3 g 、 0.25 mol ）を上記の溶液に加え、反応混合物を一晩室温で攪拌し、そして次いで水（ 3000 ml ）中に加えた。次いで pH を濃 H_2SO_4 で 0.5 まで下げ、そして沈殿した生成物を酢酸エチル（ $4 \times 300 \text{ ml}$ ）から抽出した。混合した抽出物を 1 N の HCl （ 600 ml ）で洗浄し、 MgSO_4 で乾燥し、そして減圧下で蒸発した。残留物を $\text{pH} 12$ （ 2 N の NaOH ）の水（ 1000 ml ）中に溶解し、そして次いで 1 時間 $50 - 60^\circ\text{C}$ で攪拌した。溶液を冷却させ、 pH を濃 HCl で $\text{pH} 4$ まで下げ、そして生成物を濾過して取り出し、そして乾燥して、 41.5 g （ 53% 収率）の黄褐色の固体を得た。

10

【0183】

段階（c）：

3－アミノ－1，2，4－トリアゾール－5－カルボン酸水和物（ 1.28 g 、 0.01 mol ）を、水（ 50 ml ）中に懸濁し、そして 2 M の NaOH の $\text{pH} 8$ までの添加によって溶解した。亜硝酸ナトリウム（ 0.76 g 、 0.011 mol ）を加え、そして溶液を亜硝酸ナトリウムが溶解するまで攪拌した。次いで混合物を、氷水（ 30 g ）及び濃 HCl （ 3.0 ml ）の $0 - 5^\circ\text{C}$ に冷却された混合物中に滴下により加え、混合物を 30 分間 $0 - 5^\circ\text{C}$ で攪拌し、そして次いで過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えることによって除去した。ジアゾの懸濁物を、段階（b）の生成物（ 5.42 g 、 0.01 mol ）の $\text{pH} 7 - 8$ （ 2 N の NaOH ）の水（ 100 ml ）中の 5°C より低く冷却された溶液にゆっ 20
くりと加えた。次いで反応混合物を $0 - 5^\circ\text{C}$ で更に 1 時間攪拌し、生成物を 2 N の HCl による $\text{pH} 4$ への酸性化によって沈殿させ、そして濾過によって収集した。次いで生成物を水で洗浄し、そして真空のデシケーター中で乾燥して、 6.4 g のオレンジ色の固体を得た。

20

【0184】

段階（d）：化合物（16）の調製

酢酸ニッケル四水塩（ 1.38 g 、 0.0055 mol ）の水（ 10 ml ）中の溶液を、 $\text{pH} 7$ （ 2 N の NaOH ）の水（ 100 ml ）中に溶解された段階（c）の生成物（ 5.0 g 、 0.0073 mol ）に滴下により加えた。反応混合物を 2 時間周囲温度で攪拌し、 SpectraPor 膜管（遮断分子量 3500 ）を使用して低伝導度まで（ < 100 30
 μs ）透析した。生成物を減圧下の蒸発によって得て、暗色の結晶質固体（ 6 g ）を得た。質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 1419 。 $\text{M}^+ = 1420$ を必要とする。

30

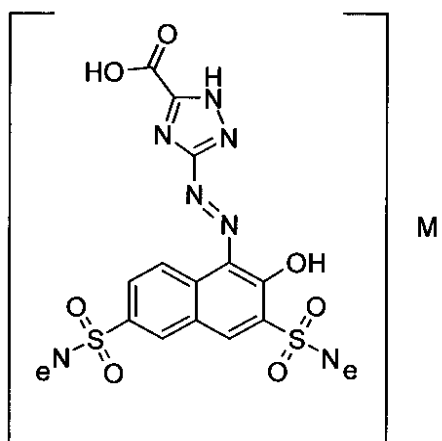
【0185】

実施例 17 ないし 20

M がニッケルである式（B）の表 3 に記載された化合物（17）ないし（20）を、段階（b）において、表 3 に示したアミノ化合物を 4－アミノ安息香酸の代わりに使用した以外は、実施例 16 に記載したものと類似の方法を使用して調製した。

【0186】

【化 44】



式 (B)

10

【 0 1 8 7 】

【 表 4 】

表 3

実施例	アミノ化合物(N _e -H)	質量スペクトル分析	化合物
17		m/z 824 (M-H) ⁻	(17)
18		m/z 147 (M-H) ⁻	(18)
19		測定せず	(19)
20		m/z 720 (M-H) ⁻	(20)

20

30

【 0 1 8 8 】

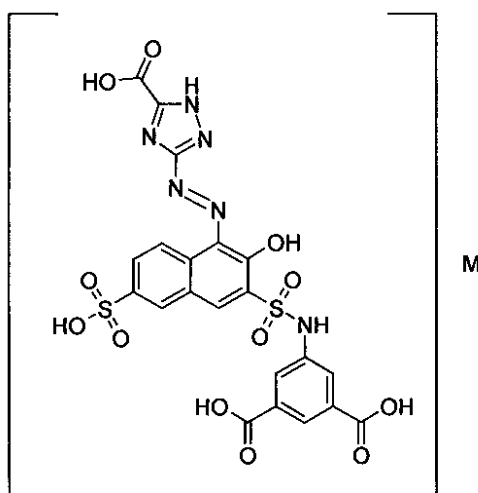
実施例 2 1

Mがニッケルである化合物 (21) を、段階 (b) において、5-アミノイソフタル酸を1:1のモル比 (5-アミノイソフタル酸:塩化ジスルホニル) で4-アミノ安息香酸の代わりに使用した以外は、実施例16に記載したものと類似の方法を使用して調製した。

40

【 0 1 8 9 】

【 化 4 5 】



10

化合物 (21)

【0190】

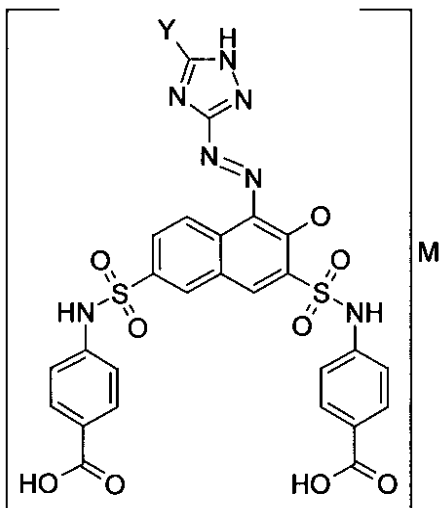
実施例 22 及び 23

式 (C) の表 4 に記載した M がニッケルである化合物 (22) 及び (23) を、段階 (c) において、表 4 のアミノトリアゾール化合物を 3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-カルボン酸の代わりに使用した以外は、実施例 1 に記載したものと類似の方法を使用して調製した。

20

【0191】

【化 46】



30

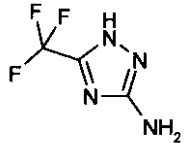
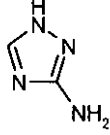
式 (C)

【0192】

【表 5】

40

表 4

実施例	アミノトリアゾール	染料名
22		5-[3,6-ビス-(4-カルボキシーフェニルスルファモイル)-2-ヒドロキシーナフタレン-1-イルアゾ]-4H-[1,2,4]トリアゾール-3-トリフルオロメチルのニッケルキレート. ("化合物(22)"). 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 1465 (M-H) ⁻ .
23		5-[3,6-ビス-(4-カルボキシーフェニルスルファモイル)-2-ヒドロキシーナフタレン-1-イルアゾ]-4H-[1,2,4]トリアゾールのニッケルキレート. ("化合物(23)"). 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 1329 (M-H) ⁻ .

10

【0193】

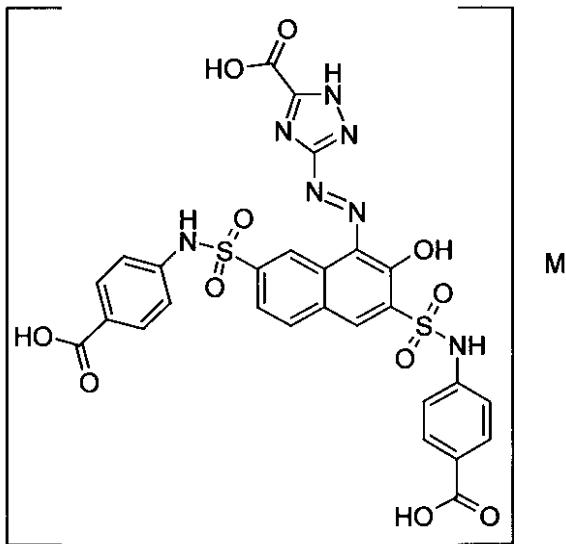
実施例 24

Mがニッケルである化合物 (24) の調製

【0194】

20

【化47】



30

化合物 (24)

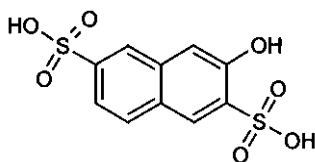
【0195】

40

段階 (a) : 3-ヒドロキシナフタレン-2,6-ジスルホン酸の調製

【0196】

【化48】



【0197】

7-ヒドロキシナフタレン-2-スルホン酸 (250 g、1.16 mol) を、濃 H₂S 50

O₄ (950 g) 及び水 (50 g) の混合物に分割して加えた。混合物を 110–120 °C で 3 時間攪拌し、室温に冷却し、氷及び水の混合物 (5000 ml) 中に加え、そして生成物を塩化ナトリウムの添加によって沈殿させた。スラリーを 90 °C に温めて、生成物を溶解し、1 時間この温度で攪拌し、そして次いで冷却させた。生成物を濾過して取り出し、そして湿った生成物を、濃水酸化ナトリウム溶液の添加による pH 10 の水 (3000 ml) 中に溶解した。次いで溶液を濾過して、少量の不溶性物質を除去した。濾液の pH を濃 HCl で 7 に下げ、そして生成物を塩化ナトリウムの添加によって沈殿させた。生成物を濾過して取り出し、そして真空オーブン中で乾燥して、117 g のクリーム色の固体 (68 % 収率) を得た。

【0198】

10

段階 (b) :

化合物 (24) を、段階 (a) において、3-ヒドロキシナフタレン-2, 6-ジスルホン酸を 2-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸の代わりに使用した以外は、実施例 16 に記載したものと類似の方法を使用して調製した。質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 1417 (M-H)⁻。

【0199】

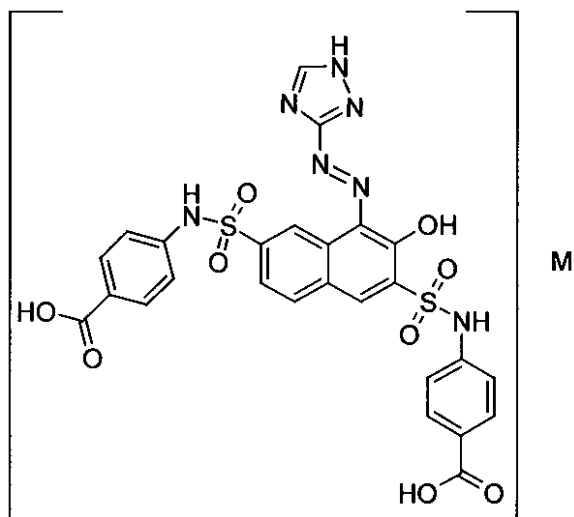
実施例 25

M がニッケルである化合物 (25) の調製

【0200】

【化 49】

20



30

化合物 (25)

【0201】

化合物 (25) を、段階 (a) において、3-ヒドロキシナフタレン-2, 6-ジスルホン酸を 2-ヒドロキシナフタレン-3, 6-ジスルホン酸の代わりに使用し、そして段階 (c) において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールを 3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-カルボン酸の代わりに使用した以外は、実施例 16 に記載したものと類似の方法を使用して調製した。

40

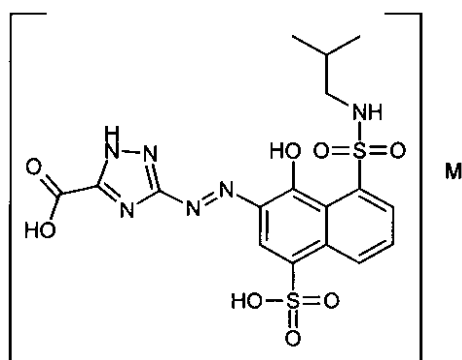
【0202】

実施例 26

M がニッケルである化合物 (26) の調製

【0203】

【化 50】



10

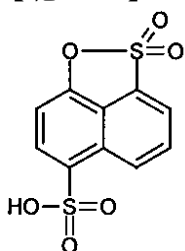
化合物 (26)

【0204】

段階 (a) :

【0205】

【化51】



20

【0206】

1, 8-ナフトスルホン (25 g、0.119 mol) を、濃 H_2SO_4 (75 ml) 中に分割して加えた。次いで混合物を $80^\circ C$ で1時間攪拌し、冷却させ、そして次いで氷水 (150 ml) 中に温度を $40^\circ C$ より低く維持しながらゆっくりと加えた。硫酸ナトリウム (46 g) を反応混合物に加え、得られた懸濁液を10分間攪拌し、そして次いで濾過により収集した。湿った生成物を水 (150 ml) 中に $45-50^\circ C$ に温めることによって溶解し、そして次いで塩化ナトリウム (35 g) を加えることによって沈殿させ、そして冷却させた。生成物を濾過によって収集し、そして真空オーブン中で $40^\circ C$ で乾燥して、40 g のクリーム色の固体 (86% 収率) を得た。

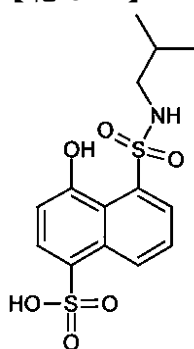
30

【0207】

段階 (b) :

【0208】

【化52】



40

【0209】

段階 (a) の生成物 (10 g、0.035 mol) を、イソブチルアミン (25 ml) 中に分割して加えた。反応混合物を30分間 $40-50^\circ C$ で攪拌し、減圧下で蒸発し、そして残留物をアセトン (200 ml) 中でスラリー化した。生成物を濾過によって収集し、

50

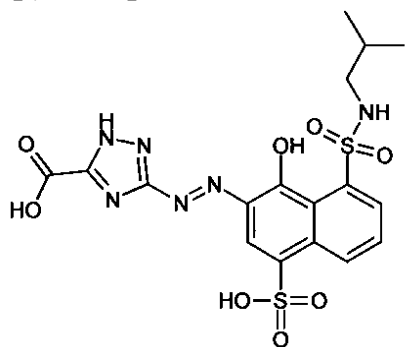
そして乾燥して、6 g の淡緑色の粉末を得た。

【0210】

段階(c)：

【0211】

【化53】



10

【0212】

3-アミノ-1,2,4-トリアゾール-5-カルボン酸水和物(1.28 g、0.01 mol)を、水(50 ml)中に懸濁し、そして2 MのNaOHのpH 8までの添加によって溶解した。亜硝酸ナトリウム(0.76 g、0.011 mol)を加え、そして溶液を亜硝酸ナトリウムが溶解するまで攪拌した。

20

【0213】

次いで混合物を、氷水(30 g)及び濃HCl(3.0 ml)の0-5℃に冷却された混合物中に滴下により加え、混合物を30分間0-5℃で攪拌し、そして次いで過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えることによって除去した。ジアゾの懸濁物を、段階(b)の生成物(3.6 g、0.01 mol)のpH 10-10.5(2 NのNaOH)の水(100 ml)中の5℃より低く冷却された溶液にゆっくりと加えた。次いで反応混合物を0-5℃で1時間攪拌し、生成物を2 NのHClによるpH 4への酸性化によって沈殿させ、そして濾過によって収集した。生成物を水で洗浄し、そして次いで真空のデシケーター中で乾燥して、4.2 gのオレンジ色の固体を得た。

【0214】

段階(d)：化合物(26)の調製

化合物(26)を、実施例16、段階(c)の生成物の代わりに実施例26、段階(c)の生成物を使用した以外は、実施例16、段階(d)に記載したものと類似の方法を使用して調製した。質量スペクトルによる分析の実測値m/z 1051 (M-H)⁻。

【0215】

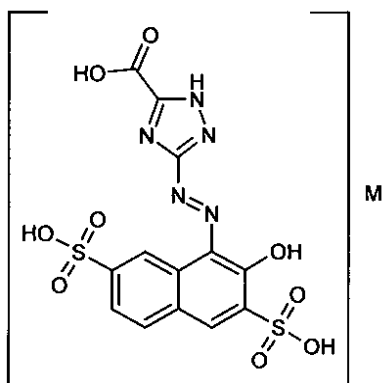
実施例27

Mがニッケルである化合物(27)の調製

【0216】

【化54】

30



10

化合物 (27)

【0217】

段階 (a) :

3-ヒドロキシナフタレン-2, 6-ジスルホン酸を、実施例 24、段階 (a) に記載した方法によって調製した。

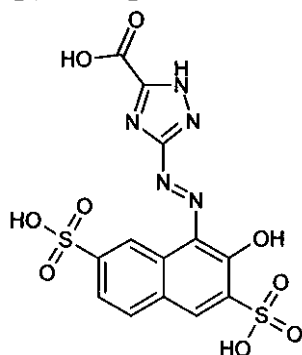
【0218】

段階 (b) :

【0219】

【化55】

20



30

【0220】

3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-カルボン酸水和物 (3.84 g、0.03 mol) を、水 (180 ml) 中に懸濁し、そして 2 M の NaOH の pH 8 までの添加によって溶解した。亜硝酸ナトリウム (2.27 g、0.033 mol) を加え、そして溶液を亜硝酸ナトリウムが溶解するまで攪拌した。

【0221】

次いで混合物を、氷水 (150 g) 及び濃 HCl (10 ml) の 0-5 °C に冷却された混合物中に滴下により加え、混合物を 30 分間 0-5 °C で攪拌し、そして次いで過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えることによって除去した。ジアゾの懸濁物を、3-ヒドロキシナフタレン-2, 6-ジスルホン酸 (13.4 g、0.03 mol) の pH 7-8 (2 N の NaOH) の、そして 5 °C より低く冷却された水 (300 ml) 中の溶液にゆっくりと加えた。次いで反応混合物を 0-5 °C で更に 1 時間攪拌し、生成物を 2 N の HCl による pH 4 への酸性化によって沈殿させ、そして濾過によって収集した。生成物を 15 % の食塩水溶液で洗浄し、そして次いで真空のデシケーター中で乾燥して、20 g のオレンジ色の固体 (60 % 収率) を得た。

40

【0222】

段階 (c) : 化合物 (27) の調製

酢酸ニッケル四水塩 (2.5 g、0.01 mol) の水 (20 ml) 中の溶液を、pH 7-8 (2 N の NaOH) の水 (100 ml) 中に溶解された段階 (b) の生成物 (7.43 g、0.01 mol) に滴下により加えた。反応混合物を 2 時間 20 °C で攪拌し、Sp

50

electraPor膜管（遮断分子量3500）を使用して低伝導度まで（ $<100\ \mu\text{s}$ ）透析した。化合物（27）を減圧下の蒸発によって得て、暗色の固体（5g）を得た。質量スペクトルによる分析の実測値 $m/z = 499\ (M-H)^-$ 。 $M^+ = 500$ を必要とする。

【0223】

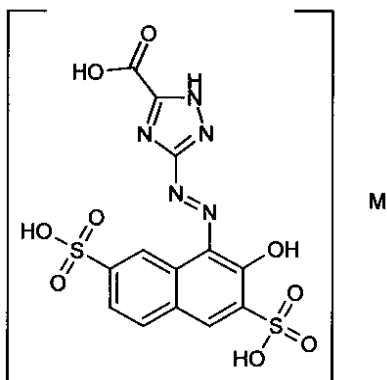
実施例28ないし31

式（D）の化合物（28）ないし（31）を、段階（c）において、表5に示した金属塩を酢酸ニッケルの代わりに使用した以外は、実施例27に記載したものと類似の方法を使用して調製した。

【0224】

10

【化56】



20

式 (D)

【0225】

【表6】

表 5

実施例	化合物	金属塩	M	質量スペクトル分析
28	(28)	酢酸銅	Cu	$m/z\ 504\ (M-H)^-$
29	(29)	酢酸クロム	Cr	$m/z\ 934\ (M-H)^-$
30	(30)	酢酸亜鉛	Zn	$m/z\ 947\ (M-H)^-$
31	(31)	酢酸コバルト	Co	$m/z\ 941\ (M-H)^-$

30

【0226】

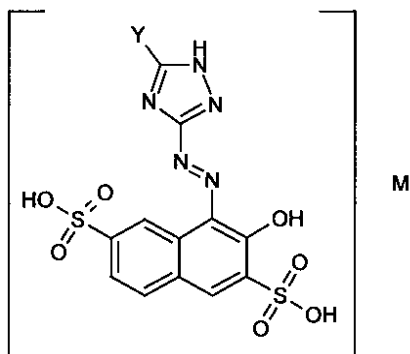
実施例32ないし34

40

表6に記載した式（E）の化合物（32）ないし（34）を、段階（b）において、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-カルボン酸の代わりに表2に示したトリアゾール化合物を使用した以外は、実施例27に記載したものと類似の方法を使用して調製した。得られた化合物の名称は表6の3列目に示した。Mはニッケルである。

【0227】

【化57】



式 (E)

10

【0228】

【表7】

表 6

実施例	トリアゾール	Y	化合物名
32		CF ₃	[3-ヒドロキシ-4-(5-トリフルオロメチル-1H-[1,2,4]トリアゾール-3-イルアゾ)-ナフタレン-2,7-ジスルホン酸のニッケルキレート(“化合物(32)”). 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 989 (M-H) ⁻
33		H	[3-ヒドロキシ-4-(1H-[1,2,4]トリアゾール-3-イルアゾ)-ナフタレン-2,7-ジスルホン酸のニッケルキレート. (“化合物(33)”). 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 853 (M-H) ⁻
34		C ₆ H ₅	[3-ヒドロキシ-4-(5-フェニル-1H-[1,2,4]トリアゾール-3-イルアゾ)-ナフタレン-2,7-ジスルホン酸のニッケルキレート. (“化合物(34)”). 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 1007 (M-H) ⁻

20

30

【0229】

実施例 35

表7に記載した式(F)の化合物(35)を、段階(b)において、3-ヒドロキシナフタレン-2,6-ジスルホン酸の代わりに2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸を使用した以外は、実施例27に記載したものと類似の方法を使用して調製した。

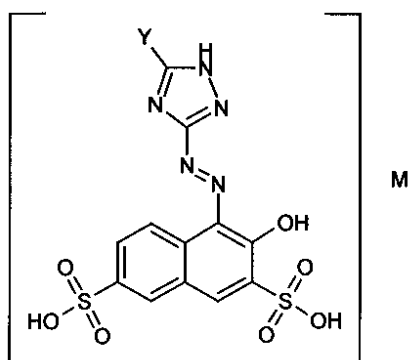
40

【0230】

表7に記載した式(F)の化合物(36)及び(37)を、段階(b)において、3-ヒドロキシナフタレン-2,6-ジスルホン酸の代わりに2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸を、そして3-アミノ-1,2,4-トリアゾール-5-カルボン酸の代わりに表3に示したアミノトリアゾール化合物を使用した以外は、実施例27に記載したものと類似の方法を使用して調製した。

【0231】

【化58】



式 (F)

【 0 2 3 2 】

【 表 8 】

表 7

実施例	トリアゾール	Y	染料名
35		CO ₂ H	[5-(2-ヒドロキシ-3,6-ジスルホ-ナフタレン-1-イルアゾ)-2H-[1,2,4]トリアゾール-3-カルボン酸]のニッケルキレート. (“化合物 (35)”). 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 941 (M-H) ⁻
36		SH	[3-ヒドロキシ-4-(5-メルカプト-1H-[1,2,4]トリアゾール-3-イルアゾ)-ナフタレン-2,7-ジスルホン酸]のニッケルキレート. (“化合物 (36)”).
37		SCH ₃	[3-ヒドロキシ-4-(5-メチルスルファニル-1H-[1,2,4]トリアゾール-3-イルアゾ)-ナフタレン-2,7-ジスルホン酸]のニッケルキレート. (“化合物 (37)”). 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 501 (M-H) ⁻

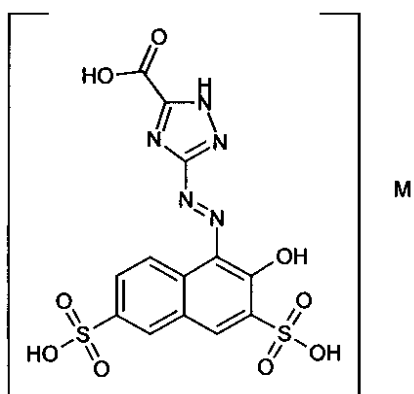
【 0 2 3 3 】

実施例 3 8

Mが銅である化合物 (3 8)

【 0 2 3 4 】

【 化 5 9 】



10

化合物 (38)

【0235】

化合物(38)を、段階(b)において、2-ヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸を3-ヒドロキシナフタレン-2,6-ジスルホン酸の代わりに、そして段階(c)において、酢酸銅を酢酸ニッケルの代わりにを使用した以外は、実施例27に記載したものと類似の方法を使用して調製した。

【0236】

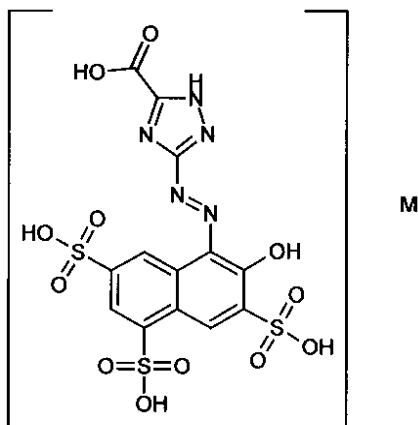
実施例39

20

Mがニッケルである化合物(39)の調製

【0237】

【化60】



30

化合物 (39)

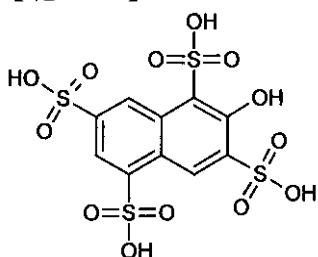
【0238】

段階(a):

【0239】

40

【化61】



【0240】

実施例27段階(a)の生成物(5g)、(0.016mol)を、30分の経過間に2 50

7% 発煙硫酸 (10 ml) 中に攪拌しながら室温で分割して加えた。27% 発煙硫酸の第2の部分 (10 ml) を加え、そして反応混合物を一晩室温で攪拌した。次いで反応混合物を3.5時間120℃で攪拌し、冷却し、そして生成物を焼結漏斗を使用した濾過によって収集し、そして濃 H_2SO_4 (5 ml) で洗浄した。粗製生成物を水 (20 ml) 中に溶解し、そして塩化ナトリウムの添加によって沈殿させた。固体を濾過によって収集し、そして乾燥して、淡いピンク色の固体を得た。

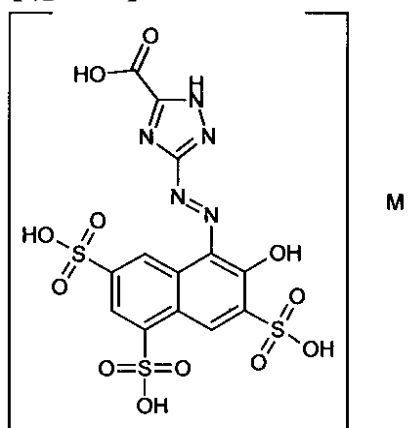
【0241】

段階 (b) : M がニッケルである化合物 (40) の調製

【0242】

【化62】

10



20

化合物 (40)

【0243】

化合物 (40) を、段階 (b) において、2-ヒドロキシナフタレン-1, 3, 5, 7-テトラスルホン酸を3-ヒドロキシナフタレン-2, 6-ジスルホン酸の代わりに使用した以外は、実施例27に記載したものと類似の方法を使用して調製した。質量スペクトルによる分析の実測値 $m/z = 579 (M-H)^-$ 。

【0244】

30

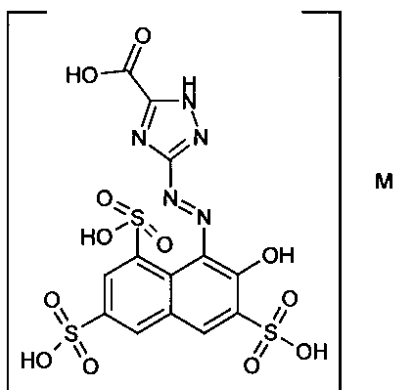
実施例41

M がニッケルである化合物 (41) の調製

【0245】

【化63】

40



化合物 (41)

【0246】

化合物 (41) を、段階 (b) において、7-ヒドロキシナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸を3-ヒドロキシナフタレン-2, 6-ジスルホン酸の代わりに使用した以外

50

は、実施例 27 に記載したものと類似の方法を使用して調製した。質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 1101 ($M-H$)⁻。

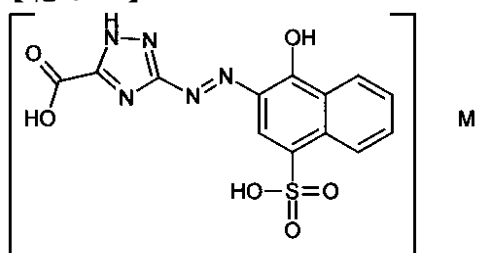
【0247】

実施例 42

M がニッケルである化合物 (42) の調製

【0248】

【化 64】



10

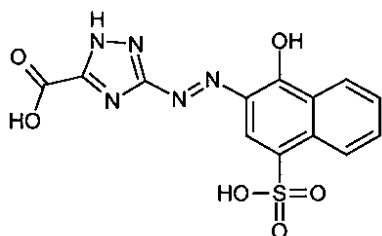
化合物 (42)

【0249】

段階 (a) : 以下の化合物の調製 :

【0250】

【化 65】



20

【0251】

3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-カルボン酸水和物 (1.28 g、0.01 mol) を、水 (50 ml) 中に懸濁し、そして 2 M の NaOH の pH 8 までの添加によって溶解した。亜硝酸ナトリウム (0.76 g、0.11 mol) を加え、そして溶液を亜硝酸ナトリウムが溶解するまで攪拌した。

30

【0252】

次いで混合物を、氷水 (30 g) 及び濃 HCl (3.0 ml) の 0-5 °C に冷却された混合物中に滴下により加え、混合物を 30 分間 0-5 °C で攪拌し、そして次いで過剰の亜硝酸をスルファミン酸を加えることによって除去した。ジアゾの懸濁物を、4-ヒドロキシナフタレン-1-スルホン酸ナトリウム塩 (2.46 g、0.01 mol) の pH 10-10.5 (2 N の NaOH) の、そして 5 °C より低く冷却された水 (100 ml) 中の溶液にゆっくりと加えた。次いで反応混合物を 0-5 °C で更に 1 時間攪拌し、生成物を 2 N の HCl による pH 4 への酸性化によって沈殿させ、そして濾過によって収集した。生成物を水で洗浄し、そして次いで真空のデシケーター中で乾燥して、2.9 g のオレンジ色の固体を得た。

40

【0253】

段階 (b) : 化合物 (42) の調製

酢酸ニッケル四水塩 (1.3 g、0.005 mol) の水 (10 ml) 中の溶液を、pH 7-8 (2 N の NaOH) の水 (100 ml) 中に溶解された段階 (a) の生成物 (1.9 g、0.005 mol) に滴下により加えた。反応混合物を 2 時間 20 °C で攪拌し、SpectraPor 膜管 (遮断分子量 3500) を使用して低伝導度まで (<100 μs) 透析した。生成物を減圧下の蒸発によって得て、暗色の固体 (1.7 g) を得た。質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 781 ($M-H$)⁻。

50

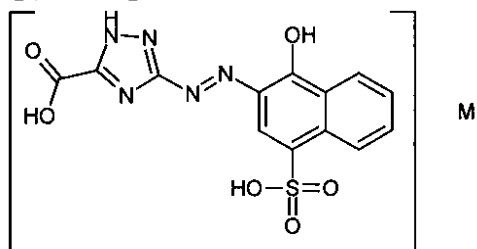
【0254】

実施例43及び44

式(G)の表8に記載した化合物(43)及び(44)を、段階(b)において、表8に示した金属塩(M)を酢酸ニッケルの代わりに使用した以外は、実施例42に記載したものと類似の方法を使用して調製した。

【0255】

【化66】



式 (G)

10

【0256】

【表9】

表 8

実施例	化合物	金属塩	M	質量スペクトル 分析
43	(43)	酢酸コバルト	Co	m/z 781 (M-H) ⁻
44	(44)	酢酸クロム	Cr	m/z 827 (M-H) ⁻

20

【0257】

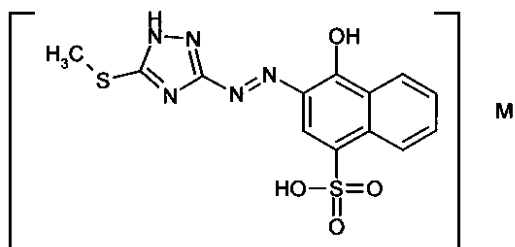
実施例45

Mがニッケルである化合物(45)の調製：

30

【0258】

【化67】



化合物 (45)

40

【0259】

化合物(45)を、段階(a)において、3-アミノ-5-メチルチオ-1,2,4-トリアゾールを3-アミノ-1,2,4-トリアゾール-5-カルボン酸の代わりに使用した以外は、実施例42に記載したものと類似の方法を使用して調製した。質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 785 (M-H)⁻。

【0260】

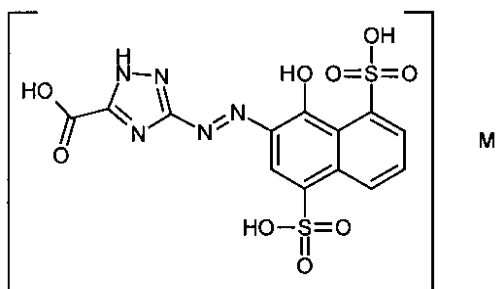
実施例46

Mがニッケルである化合物(46)の調製：

【0261】

50

【化 6 8】



化合物 (46)

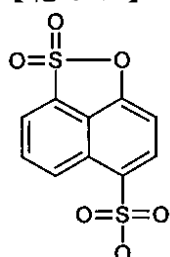
10

【0 2 6 2】

段階 (a) :

【0 2 6 3】

【化 6 9】



20

【0 2 6 4】

1, 8-ナフトスルトン (25 g、0.119 mol) を、濃硫酸 (75 ml) 中に分割して加え、次いで混合物を 80℃ で 2 時間攪拌し、そして次いで氷 (70 g) 及び水 (20 ml) の混合物中に加えた。無水の硫酸ナトリウム (46 g) を分割して反応混合物に 30℃ で加え、生成物を濾過により収集し、そして次いで水 (120 ml) 中に 50℃ で溶解した。生成物を塩化ナトリウム (25 重量/容量%) の添加によって沈殿させ、40℃ で 1 時間攪拌し、そして次いで濾過によって収集した。固体を真空オーブン中で乾燥して、30 g のピンク色の固体 (76%) を得た。

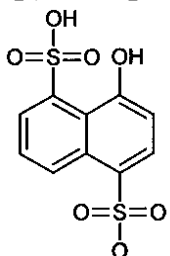
30

【0 2 6 5】

段階 (b) : 4-ヒドロキシ-1, 5-ジスルホナフタレンの調製

【0 2 6 6】

【化 7 0】



40

【0 2 6 7】

段階 (a) の生成物 (30 g) を、2 N の水酸化ナトリウムの添加により pH 11 の水 (200 ml) 中に溶解した。溶液を室温で 2 時間攪拌して、加水分解を完結し、そして生成物の溶液を次の段階で単離せずに使用した。

【0 2 6 8】

段階 (c) :

化合物 (46) を、実施例 42、段階 (a) の方法において、4-ヒドロキシ-1, 5-ジスルホナフタレンを 4-ヒドロキシ-ナフタレン-1-スルホン酸の代わりに使用した以外は、実施例 42 に記載したものと類似の方法を使用して調製した。質量スペクトルに

50

よる分析の実測値 m/z 941 ($M-H$)⁻。

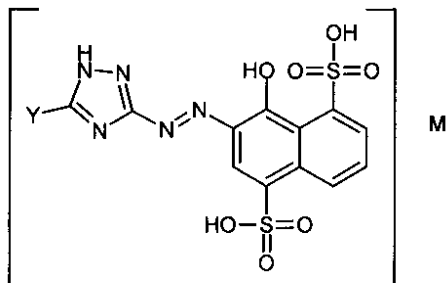
【0269】

実施例 47 及び 48

式 (H) の表 9 に記載した化合物 (47) 及び (48) を、段階 (a) において、4-ヒドロキシナフタレン-1, 5-ジスルホン酸を 4-ヒドロキシナフタレン-1-スルホン酸の代わりに、そして 3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-5-カルボン酸の代わりに表 9 に示したアミノトリアゾール化合物を使用した以外は、実施例 42 に記載したものと類似の方法を使用して調製した。

【0270】

【化 71】



式 (H)

【0271】

【表 10】

表 9

実施例	Y	トリアゾール	染料名
47	-CF ₃		[4-ヒドロキシ-3-(5-トリフルオロメチル-1H-[1,2,4]トリアゾール-3-イルアゾ)-ナフタレン-1,5-ジスルホン酸のニッケルキレート]. (“化合物 (47)”). 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 989 ($M-H$) ⁻ .
48	-H		[4-ヒドロキシ-3-(1H-[1,2,4]トリアゾール-3-イルアゾ)-ナフタレン-1,5-ジスルホン酸] のニッケルキレート. (“化合物 (48)”). 質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 853 ($M-H$) ⁻ .

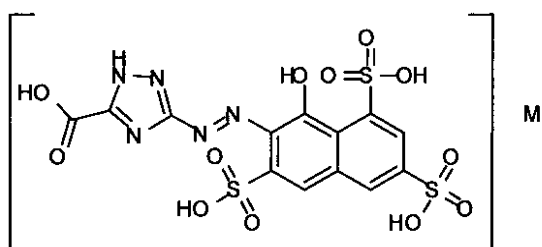
【0272】

実施例 49

M がニッケルである化合物 (49) の調製：

【0273】

【化 72】



化合物 (49)

【0274】

10

化合物(49)を、段階(a)において、8-ヒドロキシナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸を4-ヒドロキシナフタレン-1-スルホン酸の代わりに使用した以外は、実施例42に記載したものと類似の方法を使用して調製した。質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 1157 ($M-H$)⁻。

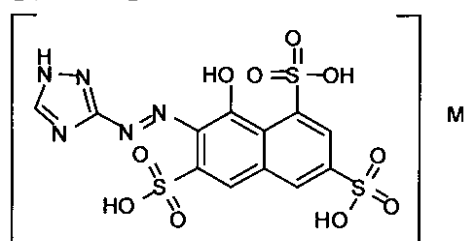
【0275】

実施例50

Mがニッケルである化合物(50)の調製：

【0276】

【化73】



化合物 (50)

20

【0277】

化合物(50)を、段階(a)において、8-ヒドロキシナフタレン-1,3,6-トリスルホン酸を4-ヒドロキシナフタレン-1-スルホン酸の代わりに使用し、そして3-アミノ-1,2,4-トリアゾールを3-アミノ-1,2,4-トリアゾール-5-カルボン酸の代わりに使用した以外は、実施例42に記載したものと類似の方法を使用して調製した。質量スペクトルによる分析の実測値 m/z 534 ($M-H$)⁻。

30

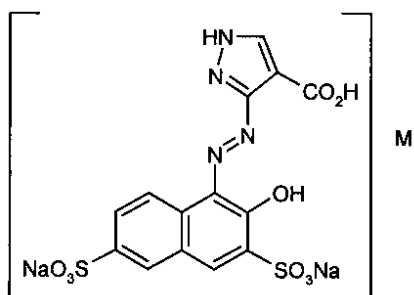
【0278】

実施例51-化合物(27)の比較染料1との比較

Mがニッケルである以下の構造：

【0279】

【化74】



40

【0280】

を有する、EP1,241,232 A1、19頁、実施例2-2に記載されている化合物(本明細書中で以下“比較染料1”)を調製した。

50

【0281】

更に上記実施例27の化合物(27)を調製した。

それぞれの化合物を含有するインクを調製し、そしてインクをHP Plain Paperに印刷した。化合物(27)から調製された得られた印刷物は、鮮明であり、そして良好な耐光堅牢性及び対オゾン堅牢性を有していた。対照的に、比較染料1から調製された印刷物は、化合物(27)より不良な対オゾン堅牢性及び化合物(27)と同じか、やや悪い耐光堅牢性で、非常に不鮮明であった。

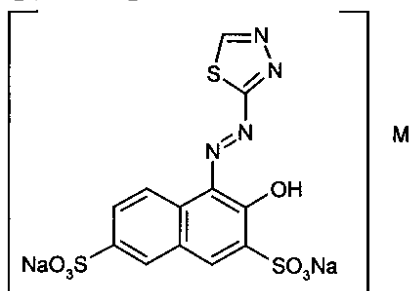
【0282】

実施例52－化合物(23)の比較染料2との比較

以下の構造：

【0283】

【化75】



【0284】

を有するEP1, 241, 232 A1、25頁、実施例4－1に記載されている化合物(本明細書中で以下“比較染料2”)を調製した。

【0285】

更に上記実施例23の化合物(23)を調製した。

それぞれの化合物を含有するインクを調製し、そしてインクをHP Plain Paperに印刷した。化合物(23)から得られた印刷物は、鮮明であり、そして良好な耐光堅牢性及び対オゾン堅牢性を有していた。対照的に、比較染料2から調製された得られた印刷物は、化合物(23)より不良な対オゾン堅牢性及び耐光堅牢性で、非常に不鮮明であった。

【0286】

インク

表I、II、III、IV、V、VI、VII及びVIIIに記載したインクを調製することができ、ここにおいて第1列目に記載された化合物は、上記の同番号の実施例で製造された化合物である。第2列目以降に引用された数字は、関連する成分の部の数字を表し、そして全ての部は重量による。インクは、紙に熱式又は圧電式インクジェット印刷によって適用することができる。

【0287】

以下の略語が表I、II、III、IV、V、VI、VII及びVIIIにおいて使用される：

PG＝プロピレングリコール

DEG＝ジエチレングリコール

NMP＝N－メチルピロリドン

DMK＝ジメチルケトン

IPA＝イソプロパノール

MEOH＝メタノール

2P＝2－ピロリドン

MIK＝メチルイソブチルケトン

P12＝プロパン－1, 2－ジオール

BDL＝ブタン－2, 3－ジオール

C E T = 臭化セチルアルミニウム

P H O = Na_2HPO_4 及び

T B T = 第三ブタノール

T D G = チオジグリコール

【 0 2 8 8 】

【 表 1 1 】

表 1

化合物	染料 含有率	水	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	ステアリ ン酸 Na	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		3	3						1
4	2.1	91		8					4			5
5	3.1	86	5					0.2				
6	1.1	81			9		0.5	0.5	6		9	
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		0.3				
11	3.2	65		5	4	6			5	4	6	5
10	5.1	96								4		
11	10.8	90	5						5			
9	10.0	80	2	6	2	5			1		4	
8	1.8	80		5							15	
6	2.6	84			11						5	
7	3.3	80	2			10				2		6
5	12.0	90				7	0.3		3			
4	5.4	69	2	20	2	1					3	3
3	6.0	91			4						5	

【 0 2 8 9 】

【 表 1 2 】

10

20

30

40

表 II

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

10

20

30

40

【0 2 9 0】

【表 1 3】

TABLE III

化合物	染料 含有率	水	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	ステアリ ン酸 Na	IPA	MEOH	2P	MIBK
12	2.0	80	5		6	4					5	
13	3.0	90		5	5		0.2					
14	10.0	85	3		3	3				5	1	
15	2.1	91		8								1
12	3.1	86	5					0.2	4			5
13	1.1	81			9		0.5		6		9	
14	2.5	60	4	15	3	3			10	10	5	4
15	5	65		20								
12	2.4	75	5	4		5				6		5
13	4.1	80	3	5	2	10						
12	3.2	65		5	4	6		0.3	5	4	6	5
13	5.1	96								4		
14	10.8	90	5						5			
15	10.0	80	2	6	2	5			1		4	
12	1.8	80		5							15	
13	2.6	84			11						5	
14	3.3	80	2							2		6
15	12.0	90				10			3			
12	5.4	69	2	20	2	7	0.3				3	3
13	6.0	91			4	1					5	

【 0 2 9 1 】

【 表 1 4 】

10

20

30

40

表 IV

化合物	染料 含有率	水	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	P12
12	3.0	80	15			0.2					5	
13	9.0	90		5						1.2		5
14	1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2				
15	2.5	90		6	4					0.12		
12	3.1	82	4	8		0.3						6
13	0.9	85		10					5	0.2		
14	8.0	90		5	5			0.3				
15	4.0	70		10	4				1		4	11
12	2.2	75	4	10	3				2		6	
13	10.0	91			6						3	
12	9.0	76		9	7		3.0			0.95	5	
13	5.0	78	5	11							6	
14	5.4	86									7	
15	2.1	70	5	5	5	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
14	2.0	90		10								
12	2	88						10				
13	5	78			5			12			5	
12	8	70	2		8			15			5	
12	10	80						8			12	
12	10	80		10								

10

20

30

40

【0 2 9 2】

【表 1 5】

表 V

化合物	染料 含有率	水	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	ステアリ ン酸 Na	IPA	MEOH	2P	MIBK
16	2.0	80	5		6	4					5	
17	3.0	90		5	5		0.2			5	1	
18	10.0	85	3		3	3						1
19	2.1	91		8				0.2	4			5
20	3.1	86	5				0.5	0.5	6		9	
21	1.1	81			9	3			10	10	5	4
22	2.5	60	4	15	3	3						
23	5	65		20		5				6		5
24	2.4	75	5	4								
25	4.1	80	3	5	2	10		0.3				
26	3.2	65		5	4	6			5	4	6	5
16	5.1	96								4		
16	10.8	90	5						5	4		
17	10.0	80	2	6	2	5			1		4	
18	1.8	80		5							15	
19	2.6	84			11						5	
21	3.3	80	2			10				2		6
20	12.0	90				7			3			
22	5.4	69	2	20	2	1	0.3				3	3
23	6.0	91			4						5	

10

20

30

40

【 0 2 9 3 】

【 表 1 6 】

表 VI

化合物	染料 含有率	水	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	PI2
16	3.0	80	15			0.2				1.2	5	5
17	9.0	90		5								
18	1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2		0.12		
19	2.5	90		6	4							6
20	3.1	82	4	8		0.3						
21	0.9	85		10					5	0.2		
22	8.0	90		5	5			0.3				11
23	4.0	70		10	4				1		4	
24	2.2	75	4	10	3				2		6	
25	10.0	91			6						3	
26	9.0	76		9	7		3.0			0.95	5	
16	5.0	78	5	11							6	
18	5.4	86			7						7	
22	2.1	70	5	5	5	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
20	2.0	90		10								
24	2	88						10				
26	5	78			5			12			5	
16	8	70	2		8			15			5	
17	10	80						8			12	
16	10	80		10								

【 0 2 9 4 】

【表 1 7】

10

20

30

40

表 VII

化合物	染料 含有率	水	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	ステアリ ン酸 Na	IPA	MEOH	2P	MIBK
27	2.0	80	5		6	4					5	
28	3.0	90		5	5		0.2					
29	10.0	85	3		3	3				5	1	
30	2.1	91		8								1
31	3.1	86	5					0.2	4			5
32	1.1	81			9		0.5				9	
33	2.5	60	4	15	3	3			6	10	5	4
34	5	65		20					10			
35	2.4	75	5	4		5				6		5
36	4.1	80	3	5	2	10		0.3				
37	3.2	65		5	4	6			5	4	6	5
38	5.1	96								4		
39	10.8	90	5						5			
40	10.0	80	2	6	2	5			1		4	
41	1.8	80		5							15	
42	2.6	84			11						5	
43	3.3	80	2			10				2		6
44	12.0	90				7	0.3		3			
45	5.4	69	2	20	2	1					3	3
46	6.0	91			4						5	

【0295】

【表18】

10

20

30

40

表 VIII

化合物	染料 含有率	水	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	PI2
47	3.0	80	15			0.2					5	
48	9.0	90		5						1.2	5	
49	1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2		0.12		
30	2.5	90		6	4							6
31	3.1	82	4	8		0.3						
27	0.9	85		10					5	0.2		
33	8.0	90		5	5			0.3				
34	4.0	70		10	4				1		4	11
35	2.2	75	4	10	3				2		6	
36	10.0	91			6						3	
27	9.0	76		9	7		3.0			0.95	5	
38	5.0	78	5	11							6	
39	5.4	86									7	
46	2.1	70	5	5	5	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
41	2.0	90		10								
27	2	88						10				
28	5	78			5			12			5	
27	8	70	2		8			15			5	
27	10	80						8			12	
27	10	80		10								

10

20

30

40

フロントページの続き

(74)代理人 100091638

弁理士 江尻 ひろ子

(72)発明者 ガビン・ライト

イギリス国マンチェスター エム9・8ズィーエス, ブラックリー, ヘクサゴン・ハウス, ピー・
オー・ボックス 42

(72)発明者 ケビン・ジョンソン

イギリス国ランカシャー ピーアール25・1ユービー, プレストン, レイランド, ダウンハム・
ロード 69

(72)発明者 マイリ・エリザベス・ラガット

イギリス国オックスフォード オーエックス2・7エスジー, サマータウン, エワート・プレイス
, エワート・ハウス

(72)発明者 プラカシュ・パテル

イギリス国マンチェスター エム9・8ズィーエス, ブラックリー, ヘクサゴン・ハウス, ピー・
オー・ボックス 42

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H086 BA55

4H048 AA01 AA03 AB76 VA30 VA32 VA40 VB10

4H050 AA01 AA03 AB76

4J039 BC40 BC41 BC52 BC65 BC66 BC73 BC75 BC79 BE24 EA46

GA24

【要約の続き】

れ独立に0、1、2、3又は4であり；そして(p+q+a+n)は、0、1、2、3又は4である；]の金属キレート化合物及びその塩を含有するインクを、インクジェット印刷機によって、それに適用することを含んでなる、イメージを印刷するための方法。

【選択図】なし

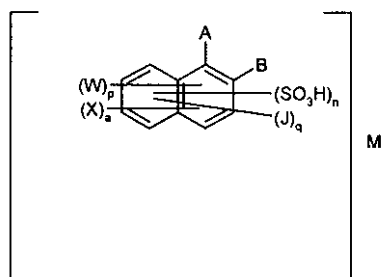
【外国語明細書】

1 Title of Invention

PROCESSES, COMPOSITIONS AND COMPOUNDS

2 Claims

1. A process for printing an image on a substrate comprising applying thereto by means of an ink jet printer an ink containing a metal chelate compound of the Formula (1) or salt thereof:



Formula (1)

wherein:

one of A and B is OH and the other is an azotriazole group;

each W independently is a carboxy or carbonamido group;

each X independently is a substituent other than H, sulphonamido, carboxy, sulphonyl and carbonamido;

J is a sulphonamido group;

M is a metal or boron;

a, p, q and n are each independently 0, 1, 2, 3 or 4; and

(p+q+a+n) is 0, 1, 2, 3 or 4.

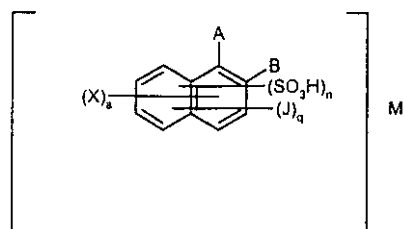
2. A process according to claim 1 wherein:

p is 1, 2, 3 or 4;

a, q and n are each independently 0, 1, 2, 3 or 4; and

(p+q+a+n) is 1, 2, 3 or 4.

3. A process according to claim 1 wherein the compound is of Formula (1a) or a salt thereof:



Formula (1a)

wherein:

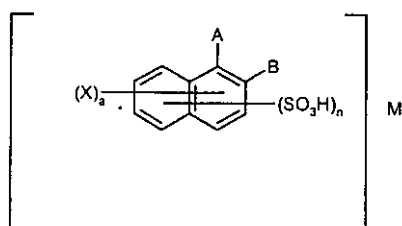
n and a are each independently 0, 1, 2, 3 or 4;

q is 1, 2, 3 or 4;

(a+q+n) is 1, 2, 3 or 4; and

A, B, X, J and M are as defined in claim 1.

4. A process according to claim 1 wherein the compound is of Formula (1b) or a salt thereof:



Formula (1b)

wherein:

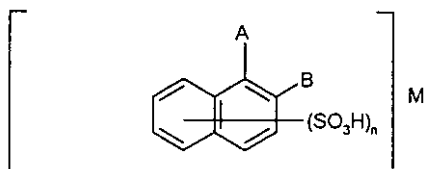
a is 1, 2, 3 or 4;

n is 0, 1, 2, 3 or 4;

(a + n) is 1, 2, 3 or 4; and

A, B, X and M are as defined in claim 1.

5. A process according to claim 1 wherein the compound is of Formula (1c) or a salt thereof:



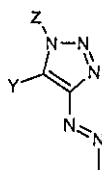
Formula (1c)

wherein:

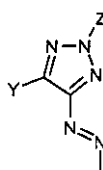
n is 0 to 4; and

A, B and M are as defined in claim 1.

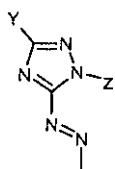
6. A process according to any one of the preceding claims wherein the azotriazole group is of the Formula (2a), (2b), (2c), (2d) or (2e):



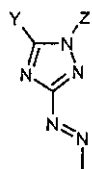
Formula (2a)



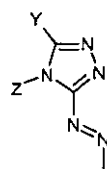
Formula (2b)



Formula (2c)



Formula (2d)



Formula (2e)

wherein:

Z is H, -OH, -Br, -Cl, -F, -CN, -NO₂, -PO₃H₂, -SO₃H, -CO₂H, optionally substituted phosphoramidate, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted aryl, optionally substituted aralkyl, -SR¹, -SO₂R¹, -SO₂NR²R³, -SOR¹, -OR¹, -C(O)R¹, -C(O)OR¹, -C(O)NR²R³, -NR²R³, -NHCOR¹; and

Y is CF₃ or any one of the groups defined for Z; and

wherein:

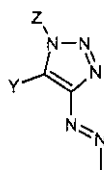
R¹, R² and R³ are each independently H, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted aryl or optionally substituted aralkyl; or

R² and R³ together with the nitrogen to which they are attached form an optionally substituted 5- or 6- membered ring.

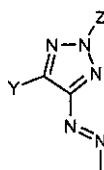
7. A process according to any one of the preceding claims wherein M is nickel.

8. A process according to claim 6 wherein Z is H and Y is CO₂H or H.

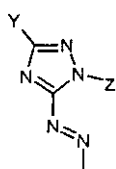
9. A process according to claim 6 wherein Z is H, Y is CO₂H or H and M is nickel.
10. A process according to claim 3, 4 or 5 wherein M is nickel and the azotriazole group is of the Formula (2a), (2b), (2c), (2d) or (2e):



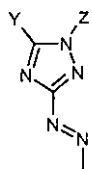
Formula (2a)



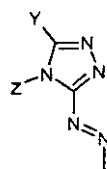
Formula (2b)



Formula (2c)



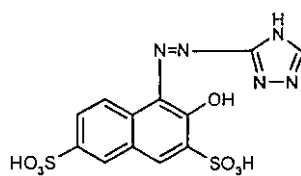
Formula (2d)



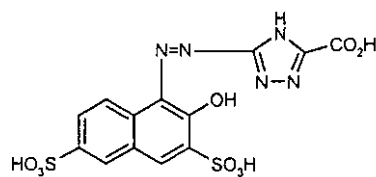
Formula (2e)

wherein Z is H and Y is CO₂H or H.

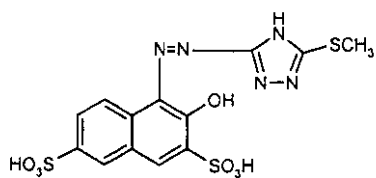
11. A process according to any one of claims 1 to 10 wherein the metal chelate compound is not a copper or nickel chelate of any of Ligands a to e or any salt thereof:



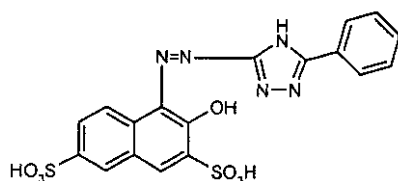
Ligand a



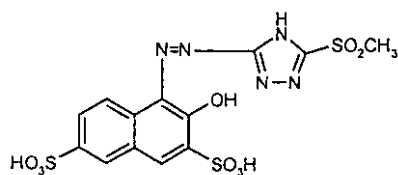
Ligand b



Ligand c

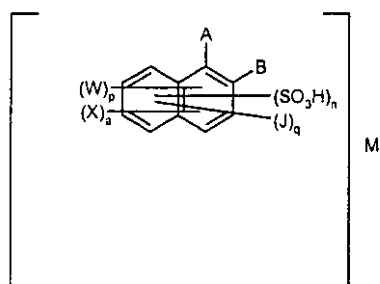


Ligand d



Ligand e.

12. A process according to claim 1 or 2 wherein (p+q+a+n) is 2 or 3.
13. A process according to any one of the preceding claims wherein the ink jet printer applies the ink to the substrate in the form of droplets which are ejected through a small orifice onto the substrate.
14. A process according to any one of the preceding claims wherein the ink jet printer is a piezoelectric ink jet printer or a thermal ink jet printer.
15. A metal chelate compound of the Formula (1) or salt thereof:



Formula (1)

wherein:

one of A and B is OH and the other is an azotriazole group;

each W independently is a carboxy or carbonamido group;

each X independently is a substituent other than H, sulphonamido, carboxy, sulpho and carbonamido;

J is a sulphonamido group;

M is a metal or boron;

a, p, q and n are each independently 0, 1, 2, 3 or 4; and

(p+q+a+n) is 0, 1, 2, 3 or 4.

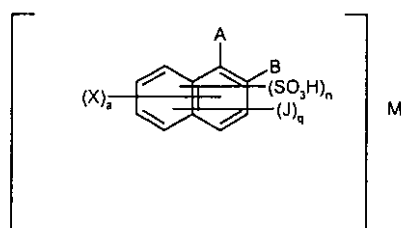
16. A compound according to claim 15 wherein:

p is 1, 2, 3 or 4;

a, q and n are each independently 0, 1, 2, 3 or 4; and

(p+q+a+n) is 1, 2, 3 or 4.

17. A compound according to claim 15 of Formula (1a) or a salt thereof:



Formula (1a)

wherein:

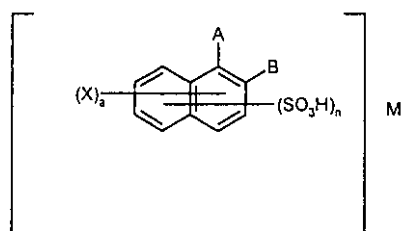
n and a are each independently 0, 1, 2, 3 or 4;

q is 1, 2, 3 or 4;

(a+q+n) is 1, 2, 3 or 4; and

A, B, X, J and M are as defined in claim 15.

18. A compound according to claim 15 of Formula (1b) or a salt thereof:



Formula (1b)

wherein:

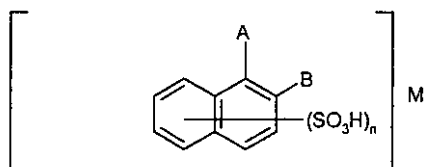
a is 1, 2, 3 or 4;

n is 0, 1, 2, 3 or 4;

(a + n) is 1, 2, 3 or 4; and

A, B, X and M are as defined in claim 15.

19. A compound according to claim 15 of Formula (1c) or a salt thereof:



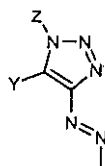
Formula (1c)

wherein:

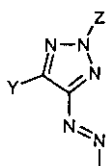
n is 0 to 4; and

A, B and M are as defined in claim 15.

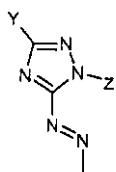
20. A compound according to any one of claims 15 to 19 wherein the azotriazole group is of the Formula (2a), (2b), (2c), (2d) or (2e):



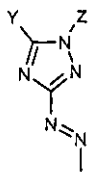
Formula (2a)



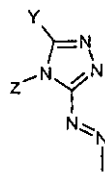
Formula (2b)



Formula (2c)



Formula (2d)

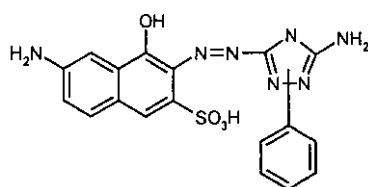


Formula (2e)

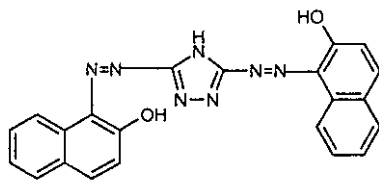
wherein Z is H and Y is CO₂H or H.

21. A compound according to any one of claims 15 to 19 wherein M is nickel.

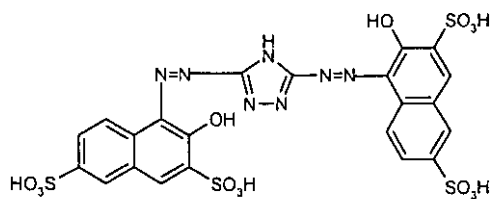
22. A compound according to any one of claims 15 to 20 other than a metal chelate of Ligands f to m inclusive, or any salt thereof:



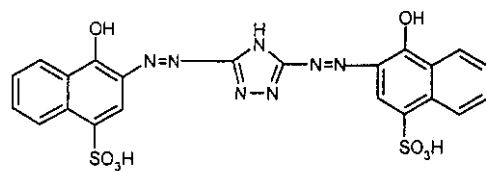
Ligand f



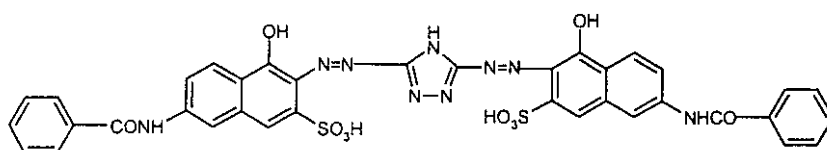
Ligand g



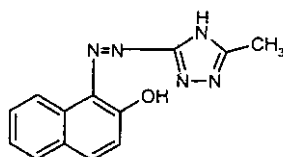
Ligand h



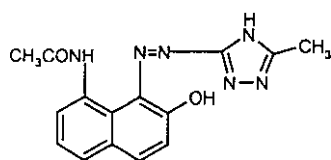
Ligand i



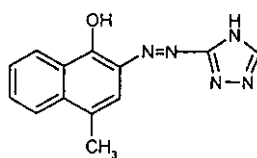
Ligand j



Ligand k

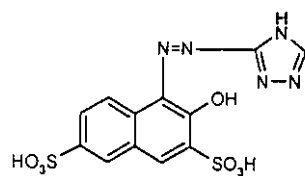


Ligand l

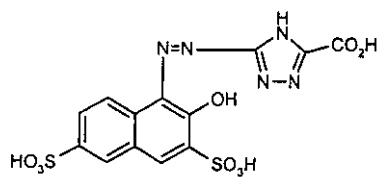


Ligand m

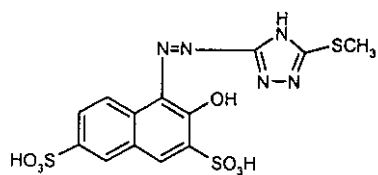
23. A compound according to any one of claims 15 to 20 other than a metal chelate of Ligands a to m inclusive, or any salt thereof.



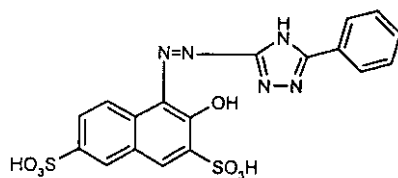
Ligand a



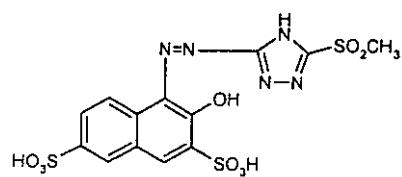
Ligand b



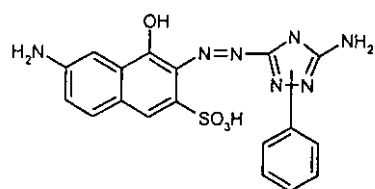
Ligand c



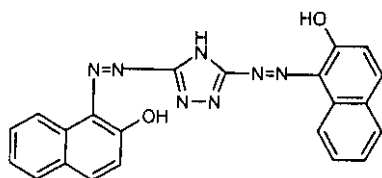
Ligand d



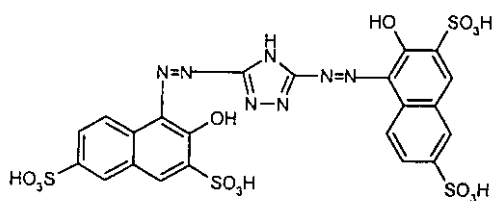
Ligand e



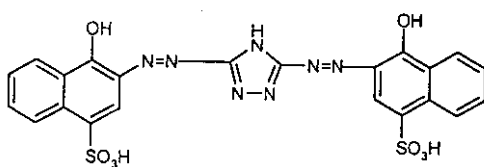
Ligand f



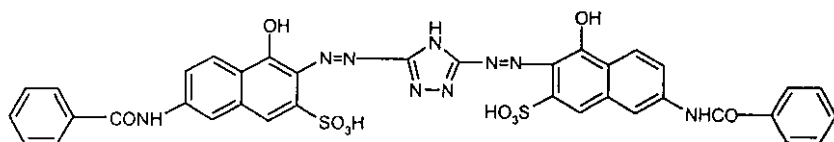
Ligand g



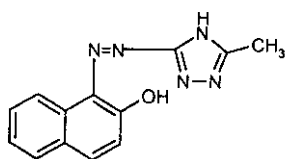
Ligand h



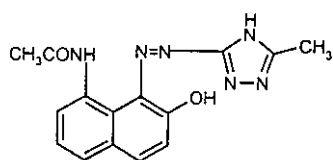
Ligand i



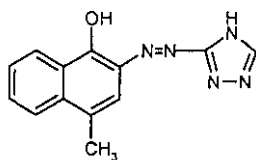
Ligand j



Ligand k



Ligand l



Ligand m

24. A compound according to any one of claims 15 to 23 wherein n is 1 or 2.
25. A composition comprising:
 - (a) one or more compound according to any one of claims 15 to 24; and
 - (b) one or more water-soluble magenta dye other than a compound according to any one of the preceding claims.
26. An ink comprising:
 - (a) a compound according to any one of claims 15 to 24, or a composition according to claim 25; and
 - (b) a liquid medium.
27. An ink according to claim 26 wherein the liquid medium comprises a surfactant and a mixture of water and an organic solvent.
28. A substrate printed with an ink according to claim 26 or 27, or by means of the process according to claim 1.
29. An ink jet printer cartridge comprising a chamber and ink, wherein the ink is present in the chamber and the ink contains a compound according to claim 26 or 27.
30. An ink jet printer containing an ink jet printer cartridge, wherein the ink jet printer cartridge is as defined in claim 29.

3 Detailed Description of Invention

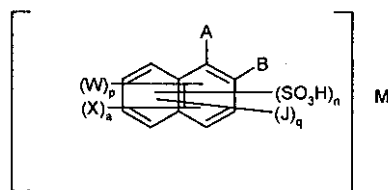
This invention relates to compounds, to inks and to their use in ink jet printing ("IJP"). IJP is a non-impact printing technique in which droplets of ink are ejected through a fine nozzle onto a substrate without bringing the nozzle into contact with the substrate.

There are many demanding performance requirements for compounds and inks used in IJP. For example they desirably provide sharp, non-feathered images having good water-fastness, light-fastness and optical density. The inks are often required to dry quickly when applied to a substrate to prevent smudging, but they should not form a crust over the tip of an ink jet nozzle because this will stop the printer from working. The inks should also be stable to storage over time without decomposing or forming a precipitate which could block the fine nozzle.

WO 01/48090 relates to metal chelate azo compounds which comprise a naphthol component and heterocyclic groups. However, WO 01/48090 does not disclose such compounds further substituted by a triazole ring.

There is a need for compounds which meet the demanding performance requirements in IJP and, in particular, having a good combination of high chroma (i.e. brightness), high light-fastness and fastness to oxidising gasses (e.g. ozone).

According to a first aspect of the present invention there is provided a metal chelate compound of the Formula (1) and salts thereof:



Formula (1)

wherein:

one of A and B is OH and the other is an azotriazole group;

each W independently is a carboxy or carbonamido group;

each X independently is a substituent other than H, sulphonamido, carboxy, sulpho and carbonamido;

J is a sulphonamido group;

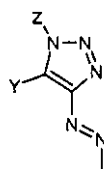
M is a metal or boron;

a, q, p and n are each independently 0, 1, 2, 3 or 4; and

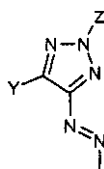
(p+q+a+n) is 0, 1, 2, 3 or 4.

Preferably n is 1, 2 or 3, more preferably 1 or 2.

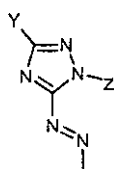
Preferred azotriazole groups are of the Formula (2a), (2b), (2c), (2d) or (2e):



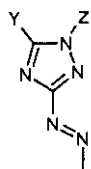
Formula (2a)



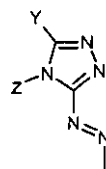
Formula (2b)



Formula (2c)



Formula (2d)



Formula (2e)

wherein:

Z is H, -OH, -Br, -Cl, -F, -CN, -NO₂, -PO₃H₂, -SO₃H, -CO₂H, optionally substituted phosphoramidate, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted aryl, optionally substituted aralkyl, -SR¹, -SO₂R¹, -SO₂NR²R³, -SOR¹, -OR¹, -C(O)R¹, -C(O)OR¹, -C(O)NR²R³, -NR²R³, -NHCOR¹; and

Y is CF₃ or any one of the groups defined for Z; and

wherein:

R¹, R² and R³ are each independently H, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted aryl or optionally substituted aralkyl; or

R² and R³ together with the nitrogen to which they are attached form an optionally substituted 5- or 6- membered ring.

When Y or Z is optionally substituted phosphoramidate the phosphoramidate is preferably substituted by optionally substituted alkyl, optionally substituted aryl or optionally substituted aralkyl. Preferred substituents include for example methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, hydroxyethyl, optionally substituted phenyl or optionally substituted benzyl.

When Y or Z is optionally substituted alkyl, the alkyl group is preferably optionally substituted C₁₋₄-alkyl, more preferably C₁₋₄-alkyl optionally substituted by halo, hydroxy, carboxy, sulphonyl or cyano. Examples include methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, trifluoromethyl, hydroxyethyl, cyanoethyl, sulphonylpropyl and carboxyethyl. However, when

Y or Z is optionally substituted alkyl it is especially preferred that the alkyl group is methyl, ethyl or trifluoromethyl.

When Y or Z is optionally substituted alkenyl, Y or Z is preferably optionally substituted C₂-C₄ alkenyl.

When Y or Z is optionally substituted alkynyl, Y or Z is preferably optionally substituted C₂-C₆ alkynyl.

When Y or Z is optionally substituted aryl the aryl group is preferably optionally substituted phenyl, optionally substituted naphthyl or optionally substituted heteroaryl. It is especially preferred that when Y is optionally substituted aryl it is optionally substituted phenyl or optionally substituted heteroaryl.

Preferred optional substituents on Y when Y is optionally substituted aryl include sulpho, carboxy, nitro, cyano, halo (preferably chloro), alkoxy (preferably C₁₋₆-alkoxy), alkyl ((preferably C₁₋₆-alkyl) optionally substituted by halogen (preferably fluoro), hydroxy, carboxy, phosphoric acid and sulpho. Especially preferred optional substituents on Y when Y is optionally substituted aryl are selected from C₁₋₄-alkyl, carboxy, phosphoric acid and sulpho. However, it is most preferred that when Y is optionally substituted aryl that the aryl group is substituted by carboxy.

Preferred optional substituents on Z when Z is optionally substituted aryl include sulpho, carboxy, nitro, cyano, halo (preferably chloro), alkoxy (preferably C₁₋₆-alkoxy), alkyl (preferably C₁₋₆-alkyl) optionally substituted by halogen (preferably fluoro), hydroxy, carboxy, phosphoric acid and sulpho. Especially preferred optional substituents on Z as optionally substituted aryl are selected from carboxy or halogen (preferably chloro).

When Y or Z is optionally substituted aralkyl the aralkyl group is preferably optionally substituted benzyl.

However, Y in Formulae (2a), (2b), (2c), (2d) or (2e) is preferably H, thiol, carboxy, halo (preferably chloro), alkyl ((preferably C₁₋₆-alkyl) optionally substituted by hydroxy, carboxy, halo (preferably fluoro) or sulpho. It is especially preferred that Y in Formulae (2a) to (2e) is H, C₁₋₄-alkyl or carboxy or sulpho. However, it is most especially preferred that Y is H or CO₂H.

Z in Formulae (2a) to (2e) is preferably H, ethylester or alkyl (preferably C₁₋₄-alkyl) optionally substituted by hydroxy, carboxy, halo (preferably fluoro) or sulpho. It is especially preferred that Z in Formulae (2a) to (2e) is H or C₁₋₄-alkyl. However, it is most especially preferred that Z is H.

In one embodiment Z is H and Y is H or CO₂H.

R¹, R² and R³ are each independently preferably H, optionally substituted C₁₋₄-alkyl or optionally substituted aryl, more preferably H, C₁₋₄-alkyl optionally substituted by hydroxy, carboxy, sulpho or cyano or phenyl optionally substituted by hydroxy, carboxy, sulpho, nitro, trifluoromethyl or cyano. Examples of groups represented by R¹, R² and R³

include methyl, ethyl, n-propyl, iso-propyl, hydroxyethyl, cyanoethyl, sulphopropyl, carboxyethyl or carboxyphenyl. It is especially preferred however that R^1 , R^2 and R^3 are H, optionally substituted C_{1-4} -alkyl for example, trifluoromethyl, hydroxyethyl or cyanoethyl, or optionally substituted aryl for example phenyl optionally substituted by carboxy; or R^2 and R^3 together with the nitrogen to which they are attached form a 5- or 6- membered ring (preferably morpholine, piperidine or piperazine).

The optional substituent X is preferably -OH, -Br, -Cl, -F, -CF₃, -CN, -NO₂, -PO₃H₂, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted aryl, optionally substituted aralkyl, -SR¹, -SO₂R¹, -SOR¹, -OR¹, -C(O)R¹, -C(O)OR⁵, or -NR³R⁴;

wherein:

R^1 , R^3 and R^4 are each independently H, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted aryl or optionally substituted aralkyl; or

R^3 and R^4 together with the nitrogen to which they are attached form an optionally substituted 5- or 6- membered ring; and

R^5 is any one of the groups defined for R^1 other than H.

When X is optionally substituted alkyl it is preferably optionally substituted C_{1-4} -alkyl, more preferably C_{1-4} -alkyl optionally substituted by halogen, hydroxy, carboxy, sulpho or cyano. Examples include ethyl, n-propyl, iso-propyl, hydroxyethyl, cyanoethyl, sulpho, propyl and carboxyethyl. However, when X is optionally substituted C_{1-4} -alkyl it is especially preferred that it is substituted by cyano or halogen (preferably fluoro).

When X is optionally substituted alkenyl, it is preferably optionally substituted C_2-C_4 alkenyl.

When X is optionally substituted alkynyl, it is preferably optionally substituted C_2-C_6 alkynyl.

When X is optionally substituted aryl it is preferably optionally substituted phenyl or optionally substituted naphthyl. It is especially preferred that when Y is optionally substituted aryl it is optionally substituted phenyl.

Preferred optional substituents on X when X is optionally substituted aryl include: sulpho, carboxy, halogen (preferably chloro) alkoxy (preferably C_{1-6} -alkoxy) or alkyl (preferably C_{1-6} -alkyl) optionally substituted by halogen, nitro, cyano, hydroxy, carboxy, phosphoric acid or sulpho.

When X is optionally substituted aralkyl it is preferably optionally substituted by benzyl.

It is especially preferred that X is an electron withdrawing group for example nitro, cyano or trifluoromethyl.

It is most especially preferred that X is CN.

The optionally substituted sulphonamido group J is preferably of the Formula $\text{SO}_2\text{NR}^6\text{R}^7$, wherein R^6 and R^7 are each independently H, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted aryl, optionally substituted aralkyl; or

R^6 and R^7 together with the nitrogen to which they are attached form an optionally substituted 5- or 6- membered ring.

When R^6 or R^7 is optionally substituted alkyl each is preferably optionally substituted C_{1-4} -alkyl, more preferably C_{1-4} -alkyl optionally substituted by halogen, hydroxy, carboxy, sulpho or cyano. Examples include ethyl, n-propyl, iso-propyl, hydroxyethyl, cyanoethyl, sulpho, propyl and carboxyethyl. However, when either of R^{10} and R^{11} is optionally substituted C_{1-4} -alkyl it is especially preferred that each is substituted by cyano or halogen (preferably fluoro).

When R^6 or R^7 is optionally substituted alkenyl, each is preferably optionally substituted $\text{C}_2\text{-C}_4$ alkenyl.

When R^6 or R^7 is optionally substituted alkynyl, each is preferably optionally substituted $\text{C}_2\text{-C}_6$ alkynyl.

When R^6 or R^7 is optionally substituted aryl each is preferably optionally substituted phenyl or optionally substituted naphthyl. It is especially preferred that when R^6 or R^7 is optionally substituted aryl each is optionally substituted phenyl.

Preferred optional substituents on R^6 or R^7 when R^6 or R^7 is optionally substituted aryl include: sulpho, carboxy, nitro, cyano, halogen (preferably chloro), alkoxy (preferably C_{1-6} -alkoxy) or alkyl (preferably C_{1-4} -alkyl) optionally substituted by halogen, (preferably fluoro), hydroxy, carboxy, phosphoric acid or sulpho.

When R^6 or R^7 is optionally substituted aralkyl each is preferably optionally substituted by benzyl.

R^6 and R^7 are each most preferably independently H, or optionally substituted aryl, most preferably optionally substituted phenyl or optionally substituted naphthyl. Especially preferred optional substituents on R^6 or R^7 when R^6 or R^7 are optionally substituted aryl include C_{1-4} -alkyl, carboxy, phosphoric acid or sulpho. However, it is most especially preferred that one of R^6 and R^7 is H and the other is optionally substituted aryl, preferably an aryl group carrying a carboxy group.

When W is a carbonamido group it is preferably of the formula $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^6\text{R}^7$ wherein R^6 and R^7 independently are as hereinbefore defined.

W is most preferably however a carboxylic acid group of the formula CO_2H or salt thereof or a carbonamido group of the formula CONR^6R^7 wherein one of R^6 and R^7 is H and the other is optionally substituted aryl, preferably optionally substituted phenyl wherein the phenyl group carries one or more water-solubilising groups. Examples of such water-solubilising groups include phosphonic acid, carboxy and sulpho.

M preferably comprises boron or one or more of the following metals: nickel, chromium, cobalt, copper, zinc, iron or manganese. The metal is preferably able to co-ordinate to the portion of the compounds shown in square brackets in the ratio 1:1, 2:1, 2:2, 2:3 respectively. However, it is particularly preferred that M is nickel because this results in good chroma properties for the resultant compound. It is also preferred that M is able to co-ordinate to the portion in square brackets in the ratio 1:1 and 2:1.

First Preferred Embodiment

In a first preferred embodiment of the first aspect of present invention p is 1, 2, 3 or 4; a, q and n are each independently 0, 1, 2, 3 or 4; and (p+q+a+n) is 1, 2, 3 or 4.

Preferences specific to compounds of the first preferred embodiment of the first aspect of the present invention:

It is preferred that p is 1, 2 or 3, more preferably 1 or 2.

It is preferred that n is 0, 1 or 2, more preferably 1 or 2.

It is preferred that q is 0, 1 or 2, more preferably 0 or 1.

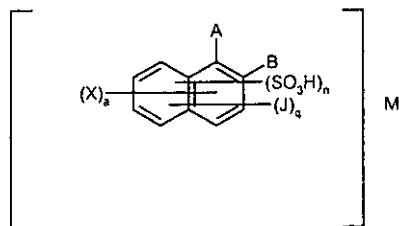
It is preferred that a is 0, 1 or 2, more preferably 0 or 1, especially 0.

Preferably the compounds of the first preferred embodiment of the first aspect of present invention comprise one or more water-solubilising groups, for example, sulphy, carboxy or phosphoric acid groups, more preferably at least one sulphy group.

Preferably (p+q+a+n) is 1, 2, 3 or 4, more preferably 2 or 3.

Second Preferred Embodiment

In a second preferred embodiment of the first aspect of the present invention the compound of Formula (1) is a metal chelate compound of Formula (1a) or a salt thereof:



Formula (1a)

wherein:

n and a are each independently 0, 1, 2, 3 or 4;

q is 1, 2, 3 or 4;

(a+q+n) is 1, 2, 3 or 4; and

A, B, X, J and M are as hereinbefore defined.

Preferences specific to compounds of the second preferred embodiment of the first aspect of the present invention:

It is preferable that n is 0, 1 or 2, more preferably 1 or 2 and especially 1.

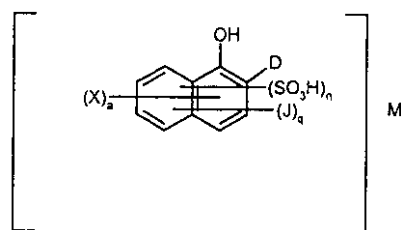
It is preferred that a is 0, 1, 2 or 3, more preferably 0, 1 or 2, especially 0 or 1, more especially 0.

It is preferred that q is 1 or 2.

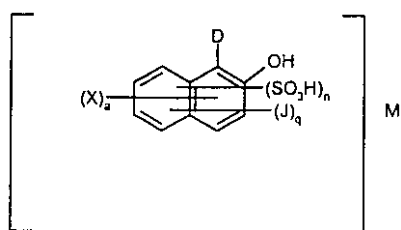
Preferably the value of $(a+q+n)$ is 2 or 3.

Preferably the compound of Formula (1a) comprises one or more water-solubilising groups, for example such as sulphy, carboxy or phosphoric acid groups.

It is especially preferred that the compound of Formula (1a) is a metal chelate compound of the Formula (1a-1) or (1a-2):



Formula (1a-1)



Formula (1a-2)

wherein:

D is an azotriazole group, preferably of the Formula (2a), (2b), (2c), (2d) or (2e) as hereinbefore defined;

q is 1 or 2;

n is 1 or 2;

a is 0 or 1;

M is a metal, preferably nickel; and

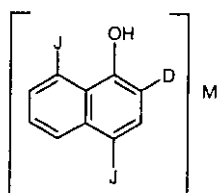
J and X are as hereinbefore defined.

Preferably $(a+q+n)$ is 2 or 3.

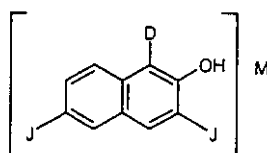
When the metal chelate compound is of Formula (1a-1), it is preferred that there is one sulphonamido group at the 4-position on the naphthylene ring and one sulphonamido group at the 8-position on the naphthylene ring, relative to D being at the 2-position on the naphthylene ring.

When the metal chelate compound is of Formula (1a-2), it is preferred that there is at least one sulphonamido group at the 3-position on the naphthylene ring or one sulphonamido group at the 6-position on the naphthylene ring, relative to D being at the 1-position on the naphthylene ring.

In view of the foregoing preferences the compound of Formula (1a) is preferably a metal chelate compound of the Formula (1a-3) or (1a-4) or a salt thereof:



Formula (1a-3)



Formula (1a-4)

wherein:

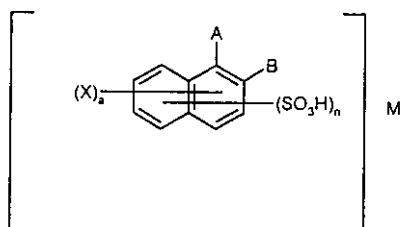
D, M and J are as hereinbefore defined.

In Formula (1a-3) and (1a-4) D is preferably of Formulae (2a), (2b), (2c), (2d) or (2e) as hereinbefore defined.

It is especially preferred that for the compound of Formula (1a-3) and (1a-4) J is $\text{SO}_2\text{NR}^6\text{R}^7$ wherein one of R^6 or R^7 is H and the other is optionally substituted aryl, more especially an aryl group carrying a carboxy group. However, it is most preferred that one of R^6 or R^7 is H and the other is a carboxy phenyl group.

Third Preferred Embodiment

In a third preferred embodiment of the first aspect of present invention the compound of Formula (1) is a metal chelate compound of Formula (1b) or a salt thereof:



Formula (1b)

wherein:

- a is 1, 2, 3 or 4;
 n is 0, 1, 2, 3 or 4;
 (a + n) is 1, 2, 3 or 4; and

A, B, X and M are as hereinbefore defined.

Preferences specific to compounds of Formula (1b) are as follows :

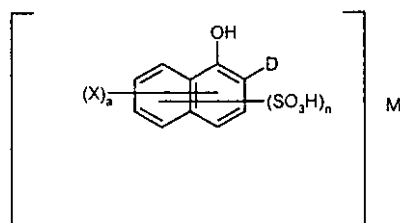
It is preferred that n is 0, 1 or 2, more preferably 1 or 2.

It is preferred that a is 1, 2 or 3 more preferably 1 or 2 and especially 1.

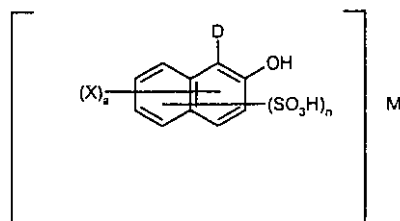
Preferably the value of (a + n) is 2, 3 or 4, more preferably 2 or 3, especially 3.

Preferably the compounds of Formula (1b) comprise one or more water solubilising groups, for example a sulpho, carboxy or phosphoric acid group. More preferably the compound of Formula (1b) carries two sulpho groups.

It is especially preferred that the compound of Formula (1b) is a metal chelate compound of the Formula (1b-1) or (1b-2):



Formula (1b-1)



Formula (1b-2)

wherein:

D is an azotriazole group, preferably of Formula (2a), (2b), (2c), (2d) or (2e) as hereinbefore defined;

X is -OH, -Br, -Cl, -F, -CF₃, -CN, -NO₂, -PO₃H₂, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted aryl, optionally substituted aralkyl, -SR¹, -SO₂R¹, -SOR¹, -OR¹, -C(O)R¹, -C(O)OR⁵, or -NR³R⁴;

wherein:

2/

R^1 , R^3 and R^4 are each independently H, optionally substituted alkyl, optionally substituted alkenyl, optionally substituted alkynyl, optionally substituted aryl or optionally substituted aralkyl; or

R^3 and R^4 together with the nitrogen to which they are attached form an optionally substituted 5 or 6 membered ring; and

R^5 is any one of the groups defined for R^1 other than H.

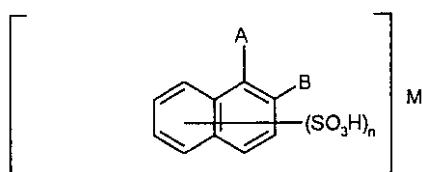
M is a metal, preferably nickel;

a is 1 or 2; preferably 1; and

n is 1 or 2.

Fourth Preferred Embodiment

In a fourth preferred embodiment of the first aspect of the present invention the compound of Formula (1) is a metal chelate compound of Formula (1c) or a salt thereof:



Formula (1c)

wherein:

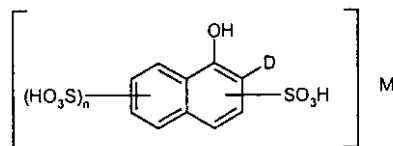
n is 0 to 4; and

A, B and M are as hereinbefore defined.

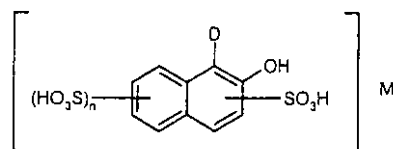
Preferences specific to compounds of Formula (1c) are as follows :

It is preferable that n is 0, 1, 2 or 3 more preferably 1, 2 or 3, especially 1 or 2.

It is especially preferred that the compound of Formula (1c) is a metal chelate compound of the Formula (1c-1) or (1c-2):



Formula (1c-1)



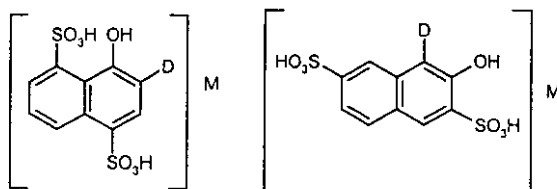
Formula (1c-2)

wherein D is an azotriazole group, preferably of Formula (2a), (2b), (2c), (2d) or (2e) as hereinbefore defined; n is 1 or 2; and M is nickel.

When the metal chelate compound is of Formula (1c-1), it is preferred that there is one sulphonic acid group at the 4-position on the naphthylene and one sulphonic acid group at the 8-position on the naphthylene ring, relative to D being at the 2-position on the naphthylene ring.

When the metal chelate compound is of Formula (1c-2), it is preferred that there is one sulphonic acid group at the 3-position on the naphthylene ring and one sulphonic acid group at the 7-position on the naphthylene ring, relative to D being at the 1-position.

In view of the foregoing preferences the compound of Formula (1c) is preferably a metal chelate compound of the Formula (1c-3) or (1c-4) or a salt thereof:



Formula (1c-3)

Formula (1c-4)

wherein:

D is a group of Formula (2a), (2b), (2c), (2d) or (2e) as hereinbefore defined and preferred, M is a metal, more preferably nickel.

When D is a group of Formula (2a), (2b), (2c), (2d) or (2e), Y is preferably H or CO_2H and Z is preferably H.

The compounds of the second, third and fourth embodiments are preferred over the compounds of the first preferred embodiment due to their superior combination of good chroma, light-fastness and fastness to oxidising gasses. These compounds are particularly preferred when M is nickel.

It is especially preferred that the compounds of the present invention are magenta in colour. Preferably the compounds of the invention have a chroma of at least 50 when printed on plain paper.

The compounds of the first aspect of the present invention provide prints which exhibit a high light-fastness and good optical density when incorporated into inks for ink jet printing. The compounds of the first aspect of the present invention are also highly soluble which improves operability and reduces crusting and nozzle blockage when inks containing the compounds are used in an ink jet printer.

Compounds of the first aspect of the present invention are preferably free from fibre reactive groups. The term fibre reactive group is well known in the art and is described for example in EP 0356014 A1. Fibre reactive groups are capable, under suitable conditions, of reacting with the hydroxyl groups present in cellulosic fibres or with the amino groups present in natural fibres to form a covalent linkage between the fibre and the dye. As examples of fibre reactive groups preferably not present in the compounds of the first aspect of the present invention there may be mentioned aliphatic sulphonyl groups which contain a sulphate ester group in the beta-position to the sulphur atom, e.g. beta-sulphato-ethylsulphonyl groups, alpha, beta-unsaturated acyl radicals of aliphatic carboxylic acids, for example acrylic acid, alpha-chloro-acrylic acid, alpha-bromoacrylic acid, propiolic acid, maleic acid and mono- and dichloro maleic; also the acyl radicals of acids which contain a substituent which reacts with cellulose in the presence of an alkali, e.g. the radical of a halogenated aliphatic acid such as chloroacetic acid, beta-chloro and beta-bromopropionic acids and alpha, beta-dichloro- and dibromopropionic acids or radicals of vinylsulphonyl- or beta-chloroethylsulphonyl- or beta-sulphatoethyl-sulphonyl-endo- methylene cyclohexane carboxylic acids. Other examples of cellulose reactive groups are tetrafluorocyclobutyl carbonyl, trifluoro-cyclobutenyl carbonyl, tetrafluorocyclobutylethenyl carbonyl, trifluoro-cyclobutenylethenyl carbonyl; activated halogenated 1,3-dicyanobenzene radicals; and heterocyclic radicals which contain 1, 2 or 3 nitrogen atoms in the heterocyclic ring and at least one cellulose reactive substituent on a carbon atom of the ring.

The compounds of the first aspect of the present invention may be in the free acid or salt form. Preferred salts are water-soluble, for example alkali metal salts, especially lithium, sodium, potassium, ammonium, substituted ammonium and mixed salts thereof. Preferred alkali metal salts are those with sodium or lithium ammonium and substituted alkyl ammonium salts.

Preferred ammonium and substituted ammonium salts have cations of the formula $^+NV_4$ wherein each V independently is H or optionally substituted alkyl, or two groups represented by V are H or optionally substituted alkyl and the remaining two groups

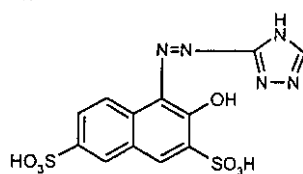
represented by V, together with the N atom to which they are attached, form a 5- or 6-membered ring (preferably a morpholinyl, pyridinyl or piperidinyl ring).

Preferably each V independently is H or C₁₋₄-alkyl, more preferably H, CH₃ or CH₃CH₂, especially H.

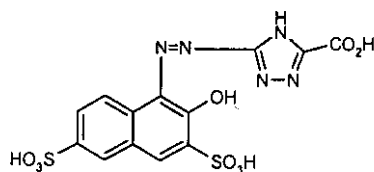
Examples of cations include ⁺NH₄, morpholinium, piperidinium, pyridinium, (CH₃)₃N⁺H, (CH₃)₂N⁺H₂, H₂N⁺(CH₃)(CH₂CH₃), CH₃N⁺H₃, CH₃CH₂N⁺H₃, H₂N⁺(CH₂CH₃)₂, CH₃CH₂CH₂N⁺H₃, (CH₃)₂CHN⁺H₃, N⁺(CH₃)₄, N⁺(CH₂CH₃)₄, N-methyl pyridinium, N,N-dimethyl piperidinium and N,N-dimethyl morpholinium.

It is especially preferred that the compound is in the form of a sodium, lithium, potassium, ammonium, or substituted ammonium salt because we have found that these salts provide prints which exhibit a high light-fastness when incorporated into an ink jet printing ink.

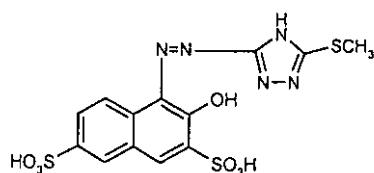
Preferably the metal chelate compound is not a copper or nickel chelate of any of Ligands a to e or any salt thereof:



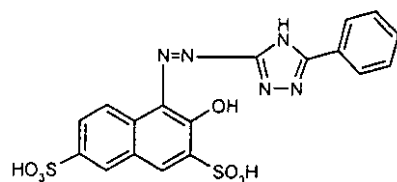
Ligand a



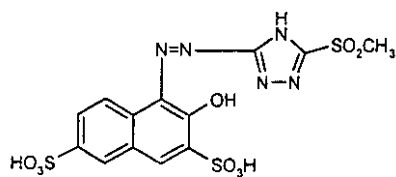
Ligand b



Ligand c

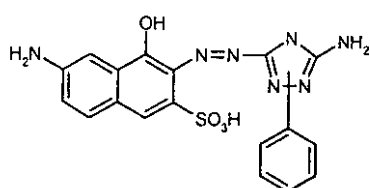


Ligand d



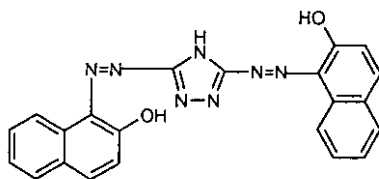
Ligand e

Preferably the metal chelate compound is not a chrome chelate of Ligand f or any salt thereof:

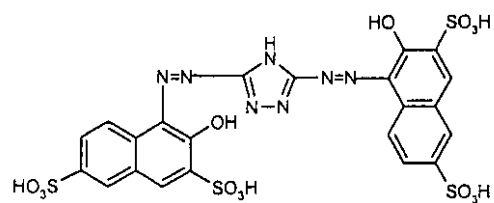


Ligand f

Preferably the metal chelate compound is not a cobalt chelate of Ligands g or h or any salt thereof:

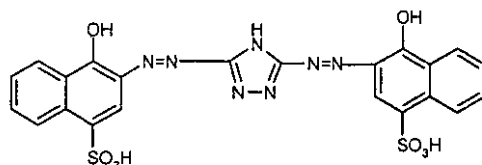


Ligand g

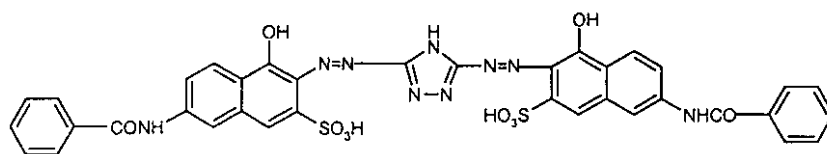


Ligand h

Preferably the metal chelate compound is not a chrome chelate of Ligand i or j or any salt thereof:

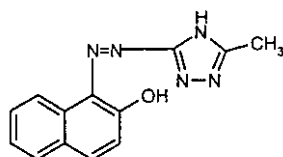


Ligand i

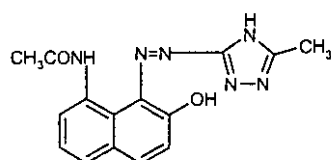


Ligand j

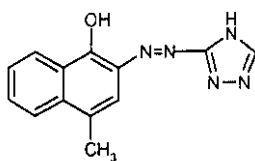
Preferably the metal chelate compound is not a metal chelate of Ligand k, l or m or any salt thereof:



Ligand k



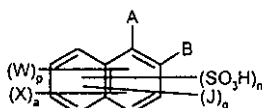
Ligand l



Ligand m

Preferably the metal chelate compound is not a metal chelate of any of the above Ligands f to m inclusive, more preferably a to m inclusive, or any salt thereof.

The compounds of the first aspect of the present invention may be prepared using conventional techniques for the preparation of metal chelate compounds. For example a suitable method comprises adding together a solution of a metal salt to a solution of a compound of Formula (3):



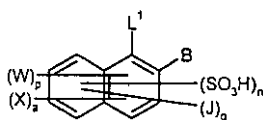
Formula (3)

wherein;

A, B, J, X, W, n, a, p and q are as hereinbefore defined in relation to Formula (1).

The product of the above process may be converted to a salt by conventional techniques as hereinbefore described. Alternatively the product may be isolated in its free acid form by acidifying the reaction mixture, preferably using a mineral acid, for example hydrochloric acid and when the product precipitates as a solid it may be separated from the mixture by filtration. Unwanted anions may be and preferably are removed from the product of the process by dialysis, osmosis, ultrafiltration or a combination thereof. Alternatively, the product solution is subjected to the above purification directly without isolation of the product.

The compounds of Formula (3) may be prepared, for example, by by diazotising a compound of the formula A^1-NH_2 to give a diazonium salt and coupling the resultant diazonium salt with a compound of the Formula (3a):



Formula (3a)

wherein A¹ is a triazole group, one of L¹ or B is OH and the other is H, and J, X, W, n, p and q are as hereinbefore defined.

The diazotisation is preferably performed at a temperature below 6°C, more preferably at a temperature in the range -10°C to 5°C. Preferably the diazotisation is performed in water, preferably at a pH below 7. Dilute mineral acid, e.g. HCl or H₂SO₄, are often used to achieve the desired acidic conditions.

The present invention also covers mixtures comprising two or more compounds of the first aspect of the present invention or salts thereof. Furthermore, the compounds of the first aspect of the present invention may be mixed with commercially available dyes, especially those listed in the International Colour Index to adjust the shade or other properties as desired.

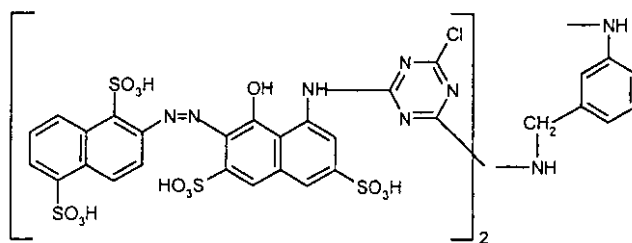
According to a second aspect of the present invention there is provided a composition comprising:

- (a) one or more compound according to the first aspect of the present invention; and
- (b) one or more water-soluble dye other than a compound according to the first aspect of the invention.

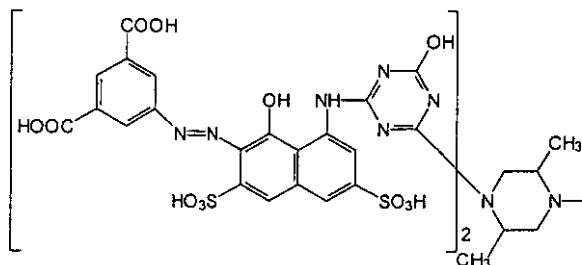
The water-soluble dye is preferably a water-soluble magenta dye, for example, a xanthene dye, an azo or bis azo dye, more preferably an anionic azo or bis azo dye and especially an azo or bis azo dye which contains one or more groups selected from sulphonate, carboxylate and thiocarboxylate groups.

Preferred water-soluble magenta dyes include C.I. Acid Red 50, 52, 87, 91, 92, 95, 249 and 289; C.I. Direct Violet 106 and 107; compounds 100 to 107, 200 and 201 described on pages 8 and 9 of WO96/24636; compounds 1 to 24 shown described on columns 4 to 10 in US 5,542,970; compounds 1 to 55 described on pages 7 to 17 of EP-A-682 088; compounds 1 to 14 shown in Example 1 to 6 of EP-A-194,885; compounds 1 to 24 described on pages 8 to 13 of EP-A-717 089; the compounds described in examples 1 to 16 in columns 5 to 11 of US 5,262,527; and the dyes described in Examples 1 to 21 in WO 94/16021.

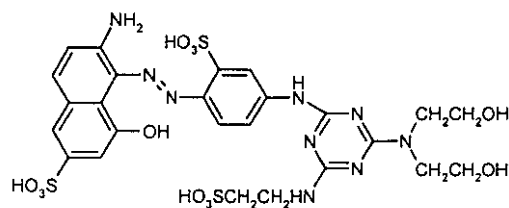
Especially preferred water-soluble magenta dyes for use in the composition according to the second aspect of the invention include C.I. Acid Red 52, C.I. Acid Red 289 or a dye of the Formula (4), (5) and (6) and salts thereof:



Formula (4)



Formula (5)



Formula (6)

The dye of Formula (4) may be prepared using the method described in Example 1 of EP 0 559 310. The dye of the Formula (5) may be prepared using the method described in Example 3 of PCT publication number WO 94/16021. The dye of Formula (6) may be prepared using the method described in Example 1 of WO 96/24636.

The composition according to the second aspect of the present invention preferably comprises:

- (a) from 1 to 99, more preferably from 3 to 70 and especially from 5 to 50 parts in total of the compound(s) according to the first aspect of the invention; and
- (b) from 99 to 1, more preferably from 30 to 97 parts and especially 95 to 50 parts in total of the water-soluble magenta dye(s);

wherein the parts are by weight and the sum of the parts (a) + (b) = 100.

The composition may contain a single dye according to the first aspect of the present invention or a mixture thereof. Similarly, the composition may contain a single water-soluble magenta dye or a mixture of two or more water-soluble magenta dyes.

The compounds and compositions according to the first and second aspects of the present invention may be, and preferably are, purified to remove undesirable impurities before they are incorporated into inks for ink jet printing. Conventional techniques may be employed for purification, for example ultrafiltration, reverse osmosis and/or dialysis.

According to a third aspect of the present invention there is provided an ink comprising:

- (a) a compound according to the first aspect of the present invention, or a composition according to the second aspect of the invention; and
- (b) a liquid medium.

Preferably component (a) of the ink is or comprises one of the preferred compounds or compositions as hereinbefore described in relation to the first or second aspect of the invention.

The liquid medium preferably comprises:

- (i) water;
- (ii) a mixture of water and an organic solvent; or
- (iii) an organic solvent free from water.

The number of parts by weight of component (a) of the ink is preferably from 0.01 to 30, more preferably 0.1 to 20, especially from 0.5 to 15, and more especially from 1 to 5 parts. The number of parts by weight of component (b) is preferably from 99.99 to 70, more preferably from 99.9 to 80, especially from 99.5 to 85, and more especially from 99 to 95 parts. The number of parts (a) + (b) is 100 and all parts mentioned herein are by weight.

Preferably component (a) is completely dissolved in component (b). Preferably component (a) has a solubility in component (b) at 20°C of at least 10%. This allows the preparation of concentrates which may be used to prepare more dilute inks and reduces the chance of the compound(s) of component (a) of the ink precipitating if evaporation of the liquid medium occurs during storage.

When the liquid medium comprises a mixture of water and an organic solvent, the weight ratio of water to organic solvent is preferably from 99:1 to 1:99, more preferably from 99:1 to 50:50 and especially from 95:5 to 80:20.

It is preferred that the organic solvent present in the mixture of water and organic solvent is a water-miscible organic solvent or a mixture of such solvents. Preferred water-miscible organic solvents include C₁₋₈-alkanols, preferably methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, tert-butanol, n-pentanol, cyclopentanol and cyclohexanol; linear amides, preferably dimethylformamide or dimethylacetamide; ketones and ketone-alcohols, preferably acetone, methyl ether ketone, cyclohexanone and diacetone

alcohol; water-miscible ethers, preferably tetrahydrofuran and dioxane; diols, preferably diols having from 2 to 12 carbon atoms, for example pentane-1,5-diol, ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, pentylene glycol, hexylene glycol and thiodiglycol and oligo- and poly-alkyleneglycols, preferably diethylene glycol, triethylene glycol, polyethylene glycol and polypropylene glycol; triols, preferably glycerol and 1,2,6-hexanetriol; mono-C₁₋₄-alkyl ethers of diols, preferably mono-C₁₋₄-alkyl ethers of diols having 2 to 12 carbon atoms, especially 2-methoxyethanol, 2-(2-methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol, 2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethanol, 2-[2-(2-ethoxyethoxy) ethoxy]-ethanol and ethyleneglycol monoallylether; cyclic amides, preferably 2-pyrrolidone, N-methyl-2-pyrrolidone, N-ethyl-2-pyrrolidone, caprolactam and 1,3-dimethylimidazolidone; cyclic esters, preferably caprolactone; sulfoxides, preferably dimethyl sulphoxide and sulpholane. Preferably the liquid medium comprises water and 2 or more, especially from 2 to 8, water-miscible organic solvents.

Especially preferred water-soluble organic solvents are cyclic amides, especially 2-pyrrolidone, N-methyl-pyrrolidone and N-ethyl-pyrrolidone; diols, especially 1,5-pentane diol, ethyleneglycol, thiodiglycol, diethyleneglycol and triethyleneglycol; and mono- C₁₋₄-alkyl and C₁₋₄-alkyl ethers of diols, more preferably mono- C₁₋₄-alkyl ethers of diols having 2 to 12 carbon atoms, especially 2-methoxy-2-ethoxy-2-ethoxyethanol.

A preferred liquid medium comprises:

- (a) from 75 to 95 parts water; and
- (b) from 25 to 5 parts in total of one or more solvents selected from diethylene glycol, 2-pyrrolidone, thiodiglycol, N-methylpyrrolidone, cyclohexanol, caprolactone, caprolactam and pentane-1,5-diol;

wherein the parts are by weight and the sum of the parts (a) and (b) = 100.

Another preferred liquid medium comprises:

- (a) from 60 to 80 parts water;
- (b) from 2 to 20 parts diethylene glycol; and
- (c) from 0.5 to 20 parts in total of one or more solvents selected from 2-pyrrolidone, N-methylpyrrolidone, cyclohexanol, caprolactone, caprolactam, pentane-1,5-diol and thiodiglycol;

wherein the parts are by weight and the sum of the parts (a), (b) and (c) = 100.

Examples of further suitable ink media comprising a mixture of water and one or more organic solvents are described in US 4,963,189, US 4,703,113, US 4,626,284 and EP 4,251,50A.

When the liquid medium comprises an organic solvent free from water, (i.e. less than 1% water by weight) the solvent preferably has a boiling point of from 30° to 200°C, more preferably of from 40° to 150°C, especially from 50 to 125°C. The organic solvent may be water-immiscible, water-miscible or a mixture of such solvents. Preferred

water-miscible organic solvents are any of the hereinbefore described water-miscible organic solvents and mixtures thereof. Preferred water-immiscible solvents include, for example, aliphatic hydrocarbons; esters, preferably ethyl acetate; chlorinated hydrocarbons, preferably CH_2Cl_2 ; and ethers, preferably diethyl ether; and mixtures thereof.

When the liquid medium comprises a water-immiscible organic solvent, preferably a polar solvent is included because this enhances solubility of the dye in the liquid medium. Examples of polar solvents include C_{1-4} -alcohols. In view of the foregoing preferences it is especially preferred that where the liquid medium is an organic solvent free from water it comprises a ketone (especially methyl ethyl ketone) and/or an alcohol (especially a C_{1-4} -alkanol, such as ethanol or propanol).

The organic solvent free from water may be a single organic solvent or a mixture of two or more organic solvents. It is preferred that when the medium is an organic solvent free from water it is a mixture of 2 to 5 different organic solvents. This allows a medium to be selected which gives good control over the drying characteristics and storage stability of the ink.

Ink media comprising an organic solvent free from water are particularly useful where fast drying times are required and particularly when printing onto hydrophobic and non-absorbent substrates, for example plastics, metal and glass.

An especially preferred ink comprises:

- (a) from 1 to 10 parts in total of a compound or composition according to the first or second aspect of the invention;
- (b) from 2 to 60, more preferably 5 to 40 parts of water-soluble organic solvent; and
- (c) from 30 to 97, more preferably 40 to 85 parts water;

wherein all parts are by weight and the sum of the parts (a) + (b) + (c) = 100.

When the liquid medium in the ink comprises a mixture of water and an organic solvent; or an organic solvent free from water, component (a) of the ink may comprise a compound as hereinbefore defined in relation to the first aspect of the invention.

Preferred low melting solid media have a melting point in the range from 60°C to 125°C . Suitable low melting point solids include long chain fatty acids or alcohols, preferably those with C_{18-24} chains, and sulphonamides. The compound of the first aspect of the present invention may be dissolved in the low melting point solid or may be finely dispersed in it.

The inks according to the present invention may also contain additional components conventionally used in ink jet printing inks, for example viscosity and surface tension modifiers, corrosion inhibitors, biocides, fogation reducing additives, anti-cockle agents to reduce paper curling and surfactants which may be ionic or non-ionic.

The pH of the ink is preferably from 4 to 11, more preferably from 7 to 10.

The viscosity of the ink at 25°C is preferably less than 50cP, more preferably less than 20 cP and especially less than 5cP.

When the inks according to the invention are used as ink jet printing inks, the ink preferably has a concentration of less than 500 parts per million, more preferably less than 100 parts per million of halide ions. It is especially preferred that the ink has less than 100, more preferably less than 50 parts per million of divalent and trivalent metals, wherein parts refer to parts by weight relative to the total weight of the ink. We have found that purifying the inks to reduce the concentration of these undesirable ions reduces nozzle blockage in ink jet printing heads, particularly in thermal ink jet printers.

A fourth aspect of the present invention provides a process for printing an image on a substrate comprising applying thereto by means of an ink jet printer an ink containing a compound according to the first aspect of the invention or a composition according to the second aspect of the invention.

The ink used in this process is preferably as defined in the third aspect of the present invention.

The ink jet printer preferably applies the ink to the substrate in the form of droplets which are ejected through a small orifice onto the substrate. Preferred ink jet printers are piezoelectric ink jet printers and thermal ink jet printers. In thermal ink jet printers, programmed pulses of heat are applied to the ink in a reservoir by means of a resistor adjacent to the orifice, thereby causing the ink to be ejected in the form of small droplets directed towards the substrate during relative movement between the substrate and the orifice. In piezoelectric ink jet printers the oscillation of a small crystal causes ejection of the ink from the orifice.

The substrate is preferably paper, plastic, a textile, metal or glass, more preferably paper, an overhead projector slide or a textile material, especially paper.

Preferred papers are plain or treated papers which may have an acid, alkaline or neutral character. Examples of commercially available papers include, HP Premium Coated Paper, HP Photopaper (all available from Hewlett Packard Inc.), Stylus Pro 720 dpi Coated Paper, Epson Photo Quality Glossy Film, Epson Photo Quality Glossy Paper (available from Seiko Epson Corp.), Canon HR 101 High Resolution Paper, Canon GP 201 Glossy Paper, Canon HG 101 High Gloss Film (all available from Canon Inc.), Wiggins Conqueror paper (available from Wiggins Teape Ltd), Xerox Acid Paper and Xerox Alkaline paper, Xerox Acid Paper (available from Xerox).

A fifth aspect of the present invention provides a substrate, preferably a paper, an overhead projector slide or a textile material, printed with an ink according to the third aspect of the present invention or by means of the process according to the fourth aspect of the present invention.

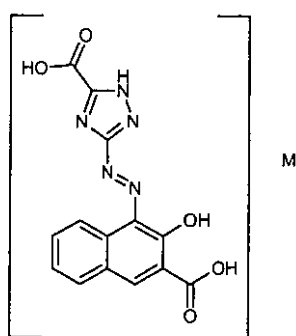
According to a sixth aspect of the present invention there is provided an ink jet printer cartridge comprising a chamber and ink, wherein the ink is present in the chamber and the ink contains a compound or a composition according to the first or second aspect of the present invention. Preferably the ink is an ink according to the third aspect of the present invention.

According to a seventh aspect of the present invention there is provided an ink jet printer containing an ink jet printer cartridge, wherein the ink jet printer cartridge is as defined in the sixth aspect of the present invention.

The invention is further illustrated by the following Examples in which all parts and percentages are by weight unless otherwise stated.

Example 1

Preparation of Compound (1) wherein M is nickel



Compound (1)

Stage (a):

3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid hydrate (1.28g, 0.01mol) was suspended in water (50ml) and dissolved by the addition of 2M NaOH to pH 8. Sodium nitrite (0.76g, 0.011mol) was added and the solution stirred until the sodium nitrite had dissolved. The mixture was then added dropwise to a cooled mix of ice-water (30g) and concentrated HCl (3.0ml) at 0-5°C, the mixture was stirred for 30 minutes at 0-5°C and then excess nitrous acid was removed by adding sulphamic acid. The diazo suspension was added slowly to a solution of 3-hydroxy-naphthalene-2-carboxylic acid (1.88g, 0.01mol) in water (100ml) at pH 7-8 (2N NaOH) cooled below 5°C. The reaction mixture was then stirred at 0-5°C for one hour, the product was precipitated by acidification to pH 4 with 2N HCl and collected by filtration. The product was washed with water and then dried in a vacuum desiccator to give 2.8g of an orange solid.

Stage (b):

A solution of nickel acetate tetrahydrate (1.43g, 0.0057mol) in water (10ml) was added dropwise to the product from stage (a) (2.5g, 0.0076mol) dissolved in water (100ml) at pH 7 (2N NaOH). The reaction mixture was stirred for 2 hours at ambient temperature, dialysed using SpectraPor membrane tubing (molecular weight cut off 3500) to low conductivity (<100 μ s). Compound (1) was obtained by evaporation under reduced pressure to afford a dark crystalline solid (3.5g).

Examples 2 to 11

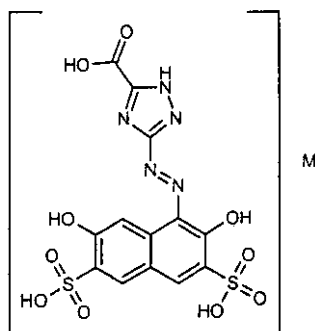
Compounds (2) to (11) described in Table 1 were prepared using an analogous process to that described in Example 1 except that in stage (a) the Naphthol (N) shown in Table 1 was used in place of 3-hydroxy-naphthalene-2-carboxylic acid.

Table 1

Example	Naphthol (N)	Compound name
2		Nickel chelate of [5-[2-hydroxy-3-(3-sulfonylphenylcarbamoyl)-naphthalen-1-ylazo]-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid]. ("Compound (2)"). Analysis by mass spectrometry found m/z 537 (M-H) ⁻ .
3		Nickel chelate of [5-(3-carboxy-2-hydroxy-6,8-disulfonylnaphthalen-1-ylazo)-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid]. ("Compound (3)").
4		Nickel chelate of [5-(3-carboxy-2-hydroxy-6-sulfonylnaphthalen-1-ylazo)-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid]. ("Compound (4)").
5		Nickel chelate of [5-(6-carboxy-2-hydroxy-3-sulfonylnaphthalen-1-ylazo)-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid]. ("Compound (5)"). Analysis by mass spectrometry found m/z 869 (M-H) ⁻ .

Example	Naphthol (N)	Compound name
6		Nickel chelate of [5-(8-acetylamino-1-hydroxy-3,5-disulfo-naphthalen-2-ylazo)-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid]. ("Compound (6)") Analysis by mass spectrometry found m/z 555 (M-H).
7		Nickel chelate of [5-(8-acetylamino-1-hydroxy-3,6-disulfo-naphthalen-2-ylazo)-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid]. ("Compound (7)") Analysis by mass spectrometry found m/z 555 (M-H).
8		Nickel chelate of [5-(4-acetylamino-1-hydroxy-8-sulfo-naphthalen-2-ylazo)-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid]. ("Compound (8)") Analysis by mass spectrometry found m/z 895 (M-H).
9		Nickel chelate of [5-[6-(acetyl-methyl-amino)-1-hydroxy-3-sulfo-naphthalen-2-ylazo]-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid]. ("Compound (9)")
10		Nickel chelate of [5-(6-acetylamino-1-hydroxy-3-sulfo-naphthalen-2-ylazo)-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid]. ("Compound (10)") Analysis by mass spectrometry found m/z 475 (M-H).
11		Nickel chelate of [5-(7-acetylamino-1-hydroxy-3-sulfo-naphthalen-2-ylazo)-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid]. ("Compound (11)")

Example 12Preparation of Compound (12) wherein M is nickel



Compound (12)

Stage (a):

3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid hydrate (3.84g, 0.03mol) was suspended in water (180ml) and dissolved by the addition of 2M NaOH to pH 8. Sodium nitrite (2.27g, 0.033mol) was added and the solution stirred until the sodium nitrite had dissolved.

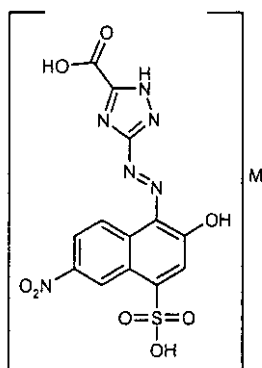
The mixture was then added dropwise to a cooled mix of ice-water (150g) and concentrated HCl (10ml) at 0-5°C, the mixture was stirred for 30 minutes at 0-5°C and then excess nitrous acid was removed by adding sulphamic acid. The diazo suspension was added slowly to a suspension of 2,7-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid disodium salt (10.9g, 0.03mol) in water (450ml) at pH 7-8 (2N NaOH) cooled below 5°C. The reaction mixture was then stirred at 0-5°C for one further hour, the product was precipitated by acidification to pH 4 with 2N HCl and collected by filtration. The product was washed with 15% brine and then dried in a vacuum desiccator to give 11.4g of an orange solid (85% yield).

Stage (b):

A solution of nickel acetate tetrahydrate (2.30g, 0.0093mol) in water (20ml) was added dropwise to the product from stage (a) (5.0g, 0.0093mol) dissolved in water (100ml) at pH 7-8 (2N NaOH). The reaction mixture was stirred for 2 hours at 50-60°C, dialysed using SpectraPor membrane tubing (molecular weight cut off 3500) to low conductivity (<100µs). Compound (12) was obtained by evaporation as a dark crystalline solid (4.2g).

Example 13

Preparation of Compound (13) wherein M is nickel

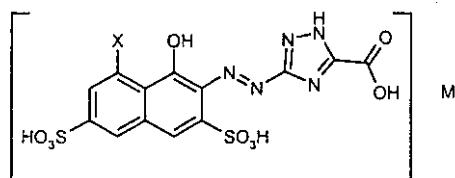


Compound (13)

Compound (13) was prepared using an analogous process to that described in Example 12 except that in stage (a) 3-hydroxy-7-nitro-naphthalene-1-sulfonic acid was used in place of 2,7-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid.

Examples 14 and 15

Compounds (14) and (15) of the Formula (A) described in Table 2 were prepared using an analogous process to that described in Example 12 except that in stage (a) in place of 2,7-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid was used the Naphthol (N) shown in Table 2 and the coupling reaction was performed at pH 10-10.5. M is nickel and X is ethoxy and hydroxy respectively.



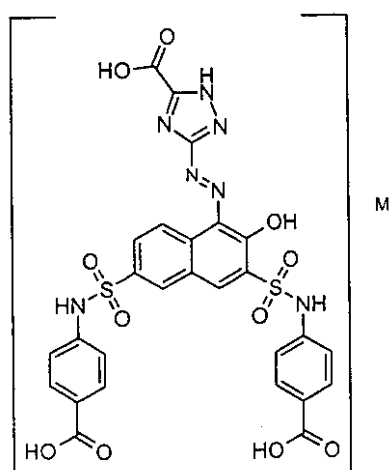
Formula (A)

Table 2

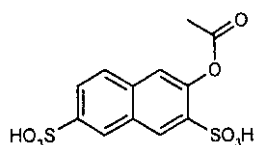
Compound	Naphthol (N)	Dye name
(14)		Nickel chelate of [5-(8-ethoxy-1-hydroxy-3,6-disulfo-naphthalen-2-ylazo)-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid]. Analysis by mass spectrometry found m/z 1085 (M-H) ⁻ .
(15)		Nickel chelate of [5-(1,8-dihydroxy-3,6-disulfo-naphthalen-2-ylazo)-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid].

Example 16

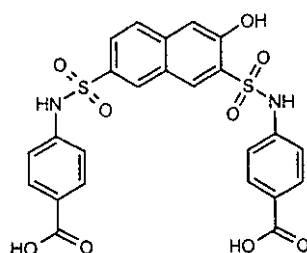
reparation of Compound (16) wherein M is nickel



Compound (16)

Stage (a): Preparation of 2-acetoxynaphthalene-3,6-disulphonic acid

Acetic anhydride (350 ml, 3.8mol) was added dropwise to a suspension of 2-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid di sodium salt (87g, 0.25mol) in *N,N*-dimethylacetamide (350ml). The reaction mixture was stirred at 125°C for 24 hours, cooled to room temperature and added to acetone (2500ml). The product was filtered off, washed with acetone (3 x 100ml) and dried to give 95.2g of a cream coloured solid.

Stage (b): Preparation of 3,6-bis-(4-carboxy-phenylsulfamoyl)-2-hydroxy-naphthalene

POCl_3 (50ml, 0.538mol) was added dropwise to a suspension of the product from stage (a) (50g, 0.128mol) in acetonitrile (250ml) at reflux. The reaction mixture was stirred for 3 hours at 70°C, cooled, added to ice / water (4000ml) and the naphthalene disulfonyl chloride extracted with dichloromethane (4 x 300ml). The combined extracts were dried with MgSO_4 , evaporated under reduced pressure and the residue dissolved in *N,N*-dimethylacetamide (400 ml). 4-Aminobenzoic acid (34.3g, 0.25mol) was added to the above solution, the reaction mixture was stirred overnight at room temperature and then added to water (3000ml). The pH was then lowered to 0.5 with concentrated H_2SO_4 and the precipitated product extracted from ethyl acetate (4 x 300ml). The combined extracts were washed with 1N HCl (600ml), dried with MgSO_4 and evaporated under reduced pressure. The residue was dissolved in water (1000ml) at pH 12 (2N NaOH) and then stirred for 1 hour at 50-60°C. The solution was allowed to cool, the pH lowered to pH 4 with concentrated HCl and the product filtered off and dried to give 41.5g (53% yield) of a tan coloured solid.

Stage (c):

41

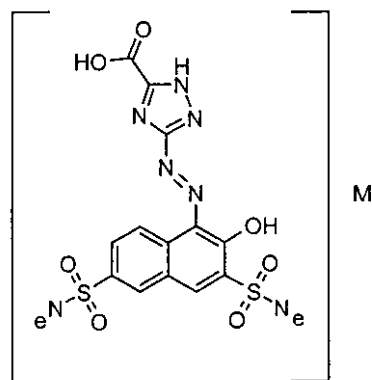
3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid hydrate (1.28g, 0.01mol) was suspended in water (50ml) and dissolved by the addition of 2M NaOH to pH 8. Sodium nitrite (0.76g, 0.011mol) was added and the solution stirred until the sodium nitrite had dissolved. The mixture was then added dropwise to a cooled mix of ice-water (30g) and concentrated HCl (3.0ml) at 0-5°C, the mixture was stirred for 30 minutes. at 0-5°C and then excess nitrous acid was removed by adding sulphamic acid. The diazo suspension was added slowly to a solution of the product from stage (b) (5.42g, 0.01mol) in water (100ml) at pH 7-8 (2N NaOH) cooled below 5 °C. The reaction mixture was then stirred at 0-5°C for one further hour, the product was precipitated by acidification to pH 4 with 2N HCl and collected by filtration. The product was then washed with water and dried in a vacuum desiccator to give 6.4g of an orange solid.

Stage (d): Preparation of Compound (16)

A solution of nickel acetate tetrahydrate (1.38g, 0.0055mol) in water (10ml) was added dropwise to the product from stage (c) (5.0g, 0.0073mol) dissolved in water (100ml) at pH 7 (2N NaOH). The reaction mixture was stirred for 2 hours at ambient temperature, dialysed using SpectraPor membrane tubing (molecular weight cut off 3500) to low conductivity (<100µs). The product was obtained by evaporation under reduced pressure to afford a dark crystalline solid (6g). Analysis by mass spectrometry found m/z 1419. Requires $M^+ = 1420$.

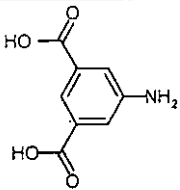
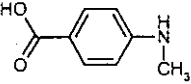
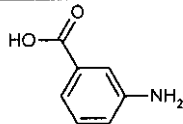
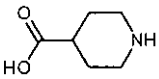
Examples 17 to 20

Compounds (17) to (20) described in Table 3 of the Formula (B) wherein M is nickel were prepared using an analogous process to that described in Example 16 except that in stage (b) the amino compound shown in Table 3 was used in place of 4-aminobenzoic acid.



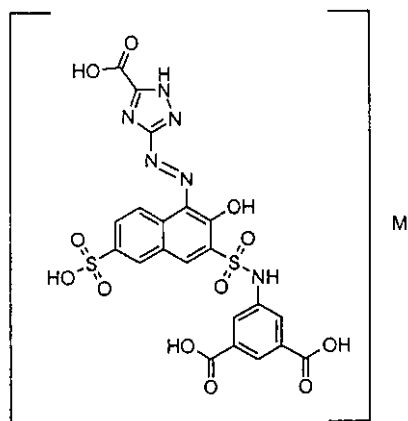
Formula (B)

Table 3

Example	Amino compound (N _s -H)	Mass Spectra Analysis	Compound
17		m/z 824 (M-H) ⁻	(17)
18		m/z 147 (M-H) ⁻	(18)
19		Not measured	(19)
20		m/z 720 (M-H) ⁻	(20)

Example 21

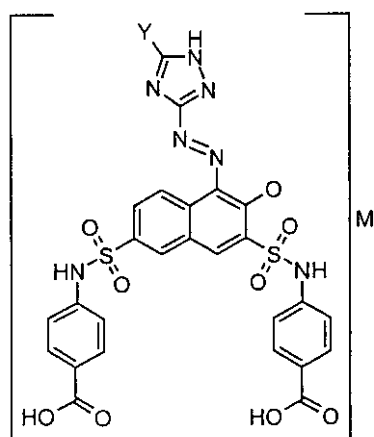
Compound (21) wherein M is nickel was prepared using an analogous process to that described in Example 16 except that in stage (b) 5-aminoisophthalic acid was used in place of 4-aminobenzoic acid in a 1:1 molar ratio (5-aminoisophthalic acid : disulfonyl chloride).



Compound (21)

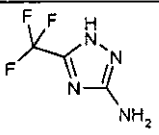
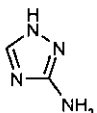
Examples 22 and 23

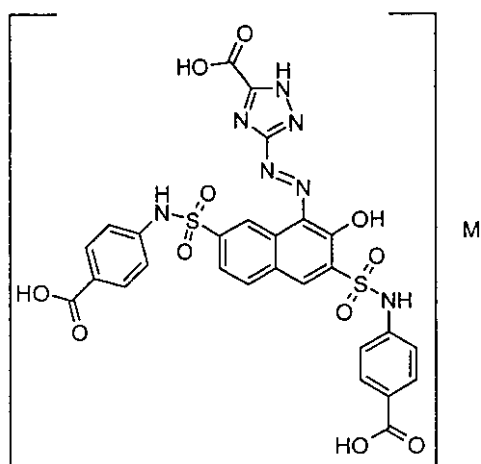
Compounds (22) and (23) wherein M is nickel described in Table 4 of the Formula (C) were prepared using an analogous process to that described in Example 1 except that in stage (c) the amino triazole compound shown in Table 4 was used in place of 3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid.



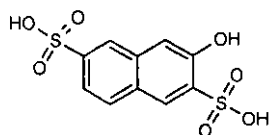
Formula (C)

Table 4

Example	Amino Triazole	Dye name
22		Nickel chelate of 5-[3,6-bis-(4-carboxy-phenylsulfamoyl)-2-hydroxy-naphthalen-1-ylazo]-4H-[1,2,4]triazole-3-trifluoromethyl. ("Compound (22)"). Analysis by mass spectrometry found m/z 1465 (M-H).
23		Nickel chelate of 5-[3,6-bis-(4-carboxy-phenylsulfamoyl)-2-hydroxy-naphthalen-1-ylazo]-4H-[1,2,4]triazole. ("Compound (23)"). Analysis by mass spectrometry found m/z 1329 (M-H).

Example 24Preparation of Compound (24) wherein M is nickel

Compound (24)

Stage (a): Preparation of 3-hydroxynaphthalene-2,6-disulfonic acid

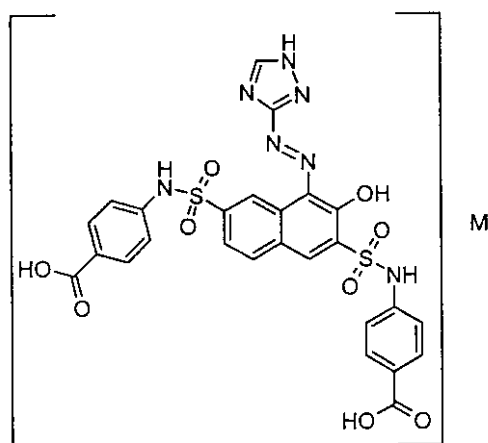
7-Hydroxynaphthalene-2-sulfonic acid (250g, 1.16mol) was added in portions to a mixture of concentrated H_2SO_4 (950g) and water (50g). The mixture was stirred at 110 - 120°C for 3 hours, cooled to room temperature, added to a mixture of ice and water (5000ml) and the product precipitated by the addition of sodium chloride. The slurry was warmed to 90°C to dissolve the product, stirred for 1 hour at this temperature and then allowed to cool. The product was filtered off and the damp product dissolved in water (3000ml) at pH 10 by the addition of concentrated sodium hydroxide solution. The solution was then filtered to remove a small amount of insoluble material. The pH of the filtrate was lowered to 7 with concentrated HCl and the product precipitated by the addition sodium chloride. The product was filtered off and dried in a vacuum oven to give 117g of a cream coloured solid (68% yield).

Stage (b):

Compound (24) was prepared using an analogous process to that described in Example 16 except that in stage (a) 3-hydroxynaphthalene-2,6-disulfonic acid was used in place of 2-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid. Analysis by mass spectrometry found m/z 1417 (M-H)⁻.

Example 25

Preparation of Compound (25) wherein M is nickel



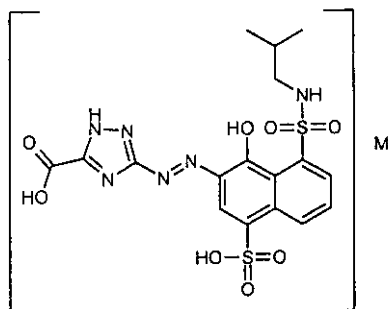
Compound (25)

Compound (25) was prepared using an analogous process to that described in Example 16 except that in stage (a) 3-hydroxynaphthalene-2,6-disulfonic acid was used in

place of 2-hydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid and in stage (c) 3-amino-1,2,4-triazole was used in place of 3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid.

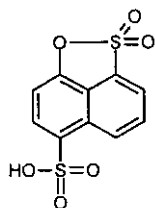
Example 26

reparation of Compound (26) wherein M is nickel

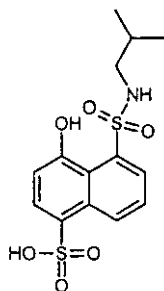


Compound (26)

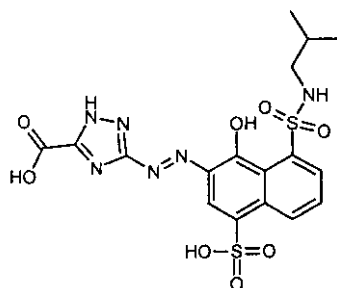
Stage (a):



1,8-Naphthosultone (25g, 0.119mol) was added in portions to concentrated H₂SO₄ (75ml). The mixture was then stirred at 80°C for 1 hour allowed to cool and then added slowly to ice-water (150ml) maintaining the temperature below 40°C. Sodium sulphate (46g) was added to the reaction mixture, the resulting suspension was stirred for 10 minutes and then collected by filtration. The damp product was dissolved in water (150ml) by warming to 45-50°C and then precipitated by adding sodium chloride (35g) and allowing to cool. The product was collected by filtration and dried in a vacuum oven at 40°C to give 40g of a cream solid (86% yield).

Stage (b):

The product from stage (a) (10g, 0.035mol) was added in portions to isobutylamine (25ml). The reaction mixture was stirred for 30 minutes at 40-50°C, evaporated under reduced pressure and the residue slurried in acetone (200ml). The product was collected by filtration and dried to give 6g of a pale green powder.

Stage (c):

3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid hydrate (1.28g, 0.01mol) was suspended in water (50ml) and dissolved by the addition of 2M NaOH to pH 8. Sodium nitrite (0.76g, 0.11mol) was added and the solution stirred until the sodium nitrite had dissolved.

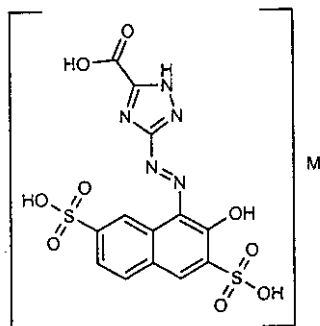
The mixture was then added dropwise to a cooled mix of ice-water (30g) and concentrated HCl (3.0ml) at 0-5°C, the mixture was stirred for 30 minutes at 0-5°C and then excess nitrous acid was removed by adding sulphamic acid. The diazo suspension was added slowly to a solution of the product from stage (b) (3.6g, 0.01mol) in water (100ml) at pH 10-10.5 (2N NaOH) cooled below 5°C. The reaction mixture was then stirred at 0-5°C for 1 hour, the product was precipitated by acidification to pH 4 with 2N HCl and collected by filtration. The product was washed with water and then dried in a vacuum desiccator to give 4.2g of an orange solid.

Stage (d): Preparation of Compound (26)

Compound (26) was prepared using an analogous process to that described in Example 16, stage (d) except that in place of the product from Example 16, stage (c) there was used the product from Example 26, stage (c). Analysis by mass spectrometry found m/z 1051 (M-H)⁻.

Example 27

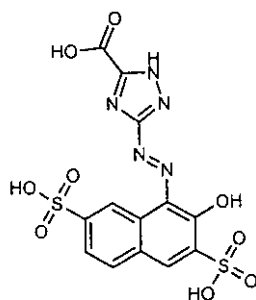
Preparation of Compound (27) wherein M is nickel



Compound (27)

Stage (a):

3-hydroxynaphthalene-2,6-disulfonic acid was prepared by the method described in Example 24, Stage (a).

Stage (b):

3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid hydrate (3.84g, 0.03mol) was suspended in water (180ml) and dissolved by the addition of 2M NaOH to pH 8. Sodium nitrite (2.27g, 0.033mol) was added and the solution stirred until the sodium nitrite had dissolved.

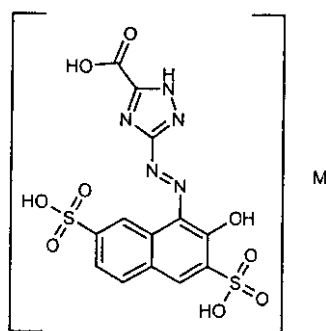
The mixture was then added dropwise to a cooled mix of ice-water (150g) and concentrated HCl (10ml) at 0-5°C, the mixture was stirred for 30 minutes at 0-5°C and then excess nitrous acid was removed by adding sulphamic acid. The diazo suspension was added slowly to a solution of 3-hydroxynaphthalene-2,6-disulfonic acid (13.4g, 0.03mol) in water (300ml) at pH 7-8 (2N NaOH) and cooled below 5°C. The reaction mixture was then stirred at 0-5°C for one further hour, the product was precipitated by acidification to pH 4 with 2N HCl and collected by filtration. The product was washed with 15% brine solution and then dried in a vacuum desiccator to give 20g of an orange solid (60% yield).

Stage (c): Preparation of Compound (27)

A solution of nickel acetate tetrahydrate (2.5g, 0.01mol) in water (20ml) was added dropwise to the product from stage (b) (7.43g, 0.01mol) dissolved in water (100ml) at pH 7-8 (2N NaOH). The reaction mixture was stirred for 2 hours at 20°C, dialysed using SpectraPor membrane tubing (molecular weight cut off 3500) to low conductivity (<100 μ S). Compound (27) was obtained by evaporation under reduced pressure to afford a dark solid (5g). Analysis by mass spectrometry found m/z 499 (M-H)⁻. Requires M⁺=500.

Examples 28 to 31

Compounds (28) to (31) of the Formula (D) were prepared using an analogous process to that described in Example 27 except that in stage (c) a metal salt as shown in Table 5 was used in place of nickel acetate.



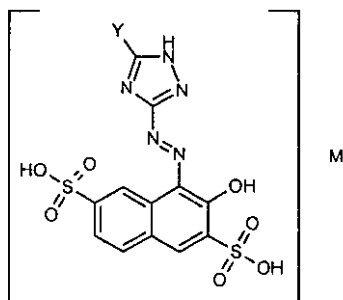
Formula (D)

Table 5

Example	Compound	Metal salt	M	Mass spectra analysis
28	(28)	Copper acetate	Cu	m/z 504 (M-H) ⁻
29	(29)	Chromium acetate	Cr	m/z 934 (M-H) ⁻
30	(30)	Zinc acetate	Zn	m/z 947 (M-H) ⁻
31	(31)	Cobalt acetate	Co	m/z 941 (M-H) ⁻

Example 32 to 34

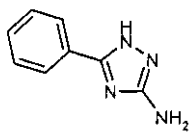
Compounds (32) to (34) of the Formula (E) described in Table 6 were prepared using an analogous process to that described in Example 27 except that in stage (b) in place of 3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid there was used the triazole compound shown in Table 2. The name of the resultant Compound is shown in the third column of Table 6. M is nickel.



Formula (E)

Table 6

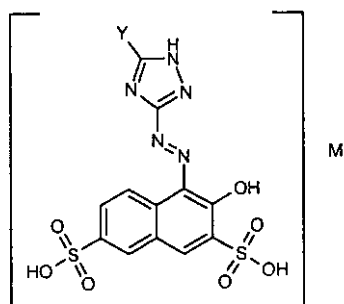
Example	Triazole	Y	Compound name
32		CF ₃	Nickel chelate of [3-hydroxy-4-(5-trifluoromethyl-1H-[1,2,4]triazole-3-ylazo)-naphthalene-2,7-disulfonic acid ("Compound (32)"). Analysis by mass spectrometry found m/z 989 (M-H) ⁻ .
33		H	Nickel chelate of [3-hydroxy-4-(1H-[1,2,4]triazole-3-ylazo)-naphthalene-2,7-disulfonic acid. ("Compound (33)"). Analysis by mass spectrometry found m/z 853 (M-H) ⁻ .

34		C ₆ H ₅	Nickel chelate of [3-hydroxy-4-(5-phenyl-1H-[1,2,4]triazole-3-ylazo)-naphthalene-2,7-disulfonic acid. ("Compound (34)"). Analysis by mass spectrometry found m/z 1007 (M-H).
----	---	-------------------------------	--

Example 35

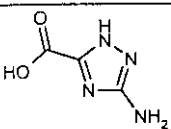
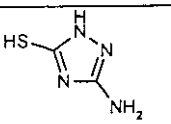
Compound (35) of the Formula (F) described in Table 7 was prepared using an analogous process to that described in Example 27 except that in stage (b) in place of 3-hydroxynaphthalene-2,6-disulfonic acid there was used 2-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid.

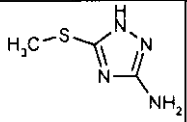
Compounds (36) and (37) of the Formula (F) described in Table 7 were prepared using an analogous process to that described in Example 27 except that in stage (b) in place of 3-hydroxynaphthalene-2,6-disulfonic acid there was used 2-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid and in place of 3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid there was used the amino triazole compound shown in Table 3.

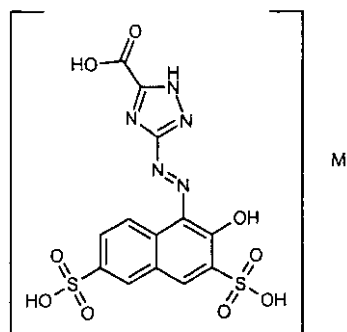


Formula (F)

Table 7

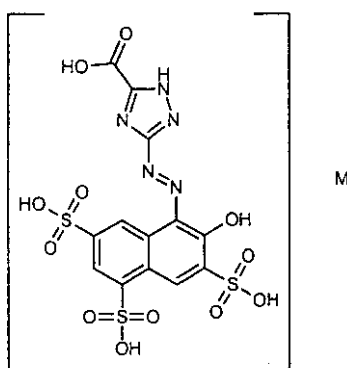
Example	Triazole	Y	Dye name
35		CO ₂ H	Nickel chelate of [5-(2-hydroxy-3,6-disulfonaphthalen-1-ylazo)-2H-[1,2,4]triazole-3-carboxylic acid]. ("Compound (35)"). Analysis by mass spectrometry found m/z 941 (M-H).
36		SH	Nickel chelate of [3-hydroxy-4-(5-mercapto-1H-[1,2,4]triazole-3-ylazo)-naphthalene-2,7-disulfonic acid]. ("Compound (36)").

37		SCH ₃	Nickel chelate of [3-hydroxy-4-(5-methylsulfanyl-1H-[1,2,4]triazole-3-ylazo)-naphthalene-2,7-disulfonic acid]. ("Compound (37)"). Analysis by mass spectrometry found m/z 501 (M-H) ⁺ .
----	---	------------------	--

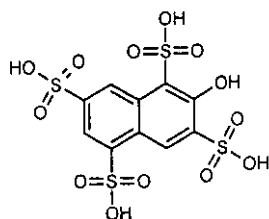
Example 38Compound (38) wherein M is Copper:

Compound (38)

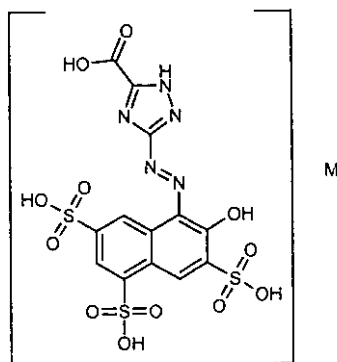
Compound (38) was prepared using an analogous process to that described in Example 27 except that in stage (b) 2-hydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid was used in place of 3-hydroxynaphthalene-2,6-disulfonic acid and in stage (c) copper acetate was used in place of nickel acetate.

Example 39Preparation of Compound (39) wherein M is nickel:

Compound (39)

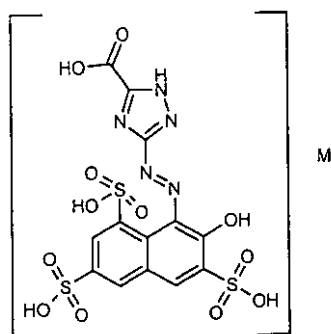
Stage (a):

The product of Example 27 stage (a) (5g), (0.016mol) was added in portions during the course of 30 minutes to 27% oleum (10ml) with stirring at room temperature. A second portion of 27% oleum (10ml) was added and the reaction mixture stirred overnight at room temperature. The reaction mixture was then stirred for 3.5 hours at 120°C, cooled and the product collected by filtration using a sintered funnel and washed with concentrated H₂SO₄ (5ml). The crude product was dissolved in water (20ml) and precipitated by the addition of sodium chloride. The solid was collected by filtration and dried to give a pale pink solid.

Stage (b): Preparation of Compound (40) wherein M is nickel:

Compound (40)

The Compound (40) was prepared using an analogous process to that described in Example 27 except that in stage (b) 2-hydroxy-naphthalene-1,3,5,7-tetrasulphonic acid was used in place of 3-hydroxynaphthalene-2, 6-disulfonic acid. Analysis by mass spectrometry found m/z 579 (M-H)⁻.

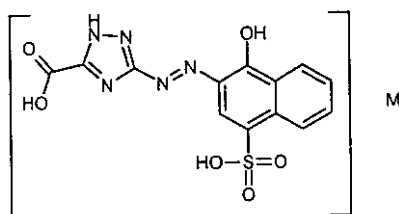
Example 41Preparation of Compound (41) wherein M is nickel:

Compound (41)

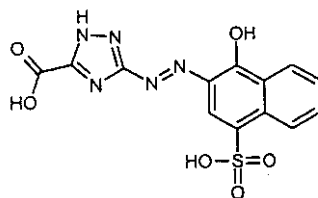
Compound (41) was prepared using an analogous process to that described in Example 27 except that in stage (b) 7-hydroxynaphthalene-1,3,6-trisulfonic acid was used in place of 3-hydroxynaphthalene-2,6-disulfonic acid. Analysis by mass spectrometry found m/z 1101 ($M-H$).

Example 42

Preparation of Compound (42) wherein M is nickel:



Compound (42)

Stage (a): Preparation of:

3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid hydrate (1.28g, 0.01mol) was suspended in water (50ml) and dissolved by the addition of 2M NaOH to pH 8. Sodium nitrite (0.76g, 0.01mol) was added and the solution stirred until the sodium nitrite had dissolved.

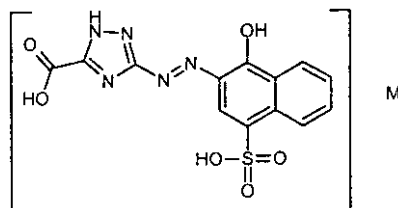
The mixture was then added dropwise to a cooled mix of ice-water (30g) and concentrated HCl (3.0ml) at 0-5°C, the mixture was stirred for 30 minutes at 0-5°C and then excess nitrous acid was removed by adding sulphamic acid. The diazo suspension was added slowly to a solution of 4-hydroxy-naphthalene-1-sulfonic acid sodium salt (2.46g, 0.01mol) in water (100ml) at pH 10-10.5 (2N NaOH) and cooled below 5°C. The reaction mixture was then stirred at 0-5°C for one further hour, the product was precipitated by acidification to pH 4 with 2N HCl and collected by filtration. The product was washed with water and then dried in a vacuum desiccator to give 2.9g of an orange solid.

Stage (b): Preparation of Compound (42):

A solution of nickel acetate tetrahydrate (1.3g, 0.005mol) in water (10ml) was added dropwise to the product from stage (a) (1.9g, 0.005mol) dissolved in water (100ml) at pH 7-8 (2N NaOH). The reaction mixture was stirred for 2 hours at 20°C, dialysed using SpectraPor membrane tubing (molecular weight cut off 3500) to low conductivity (<100µs). The product was obtained by evaporation under reduced pressure to afford a dark solid (1.7g). Analysis by mass spectrometry found m/z 781 (M-H).

Examples 43 and 44

Compounds (43) and (44) described in Table 8 of the Formula (G) were prepared using an analogous process to that described in Example 42 except that in stage (b) the metal salt (M) shown in Table 8 was used in place of nickel acetate.



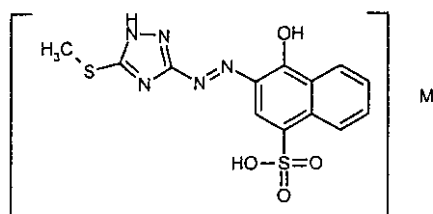
Formula (G)

Table 8

Example	Compound	Metal salt	M	Mass spectra analysis.
43	(43)	Cobalt acetate	Co	m/z 781 (M-H) ⁻
44	(44)	Chromium acetate	Cr	m/z 827 (M-H) ⁻

Example 45

Preparation of Compound (45) wherein M is nickel:

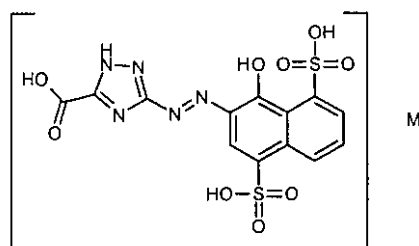


Compound (45)

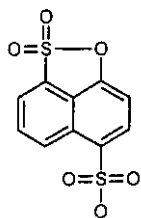
Compound (45) was prepared using an analogous process to that described in Example 42 except that in stage (a) 3-amino-5-methylthio-1,2,4-triazole was used in place of 3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid. Analysis by mass spectrometry found m/z 785 (M-H)⁻.

Example 46

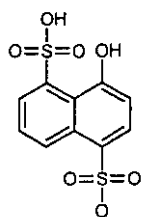
Preparation of Compound (46) wherein M is nickel:



Compound (46)

Stage (a):

1,8-Naphthosultone (25.0g, 0.119mol) was added in portions to concentrated sulphuric acid (75ml), the reaction mixture was then stirred for 2 hours at 80°C and then added to a mixture of ice (70g) and water (20ml). Anhydrous sodium sulfate (46g) was added in portions to the reaction mixture at 30°C, the product was collected by filtration and then dissolved in water (120ml) at 50°C. The product was precipitated by the addition of sodium chloride (25%w/v), stirred at 40°C for 1 hour and then collected by filtration. The solid was dried in a vacuum oven to give 30g of a pink solid (76%).

Stage (b) – Preparation of 4-hydroxy-1,5-disulphonaphthalene:

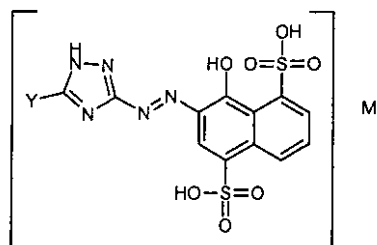
The product from stage (a) (30g) was dissolved in water (200ml) at pH 11 by the addition of 2N sodium hydroxide. The solution was stirred at room temperature for 2hrs to complete the hydrolysis and the solution of the product used in the next stage without isolation.

Stage (c):

Compound (46) was prepared using an analogous process to that described in Example 42 except that in the process of Example 42, stage (a) 4-hydroxy-1,5-disulphonaphthalene was used in place of 4-hydroxy-naphthalene-1-sulfonic acid. Analysis by mass spectrometry found m/z 941 (M-H)⁻

Examples 47 and 48

Compounds (47) and (48) described in Table 9 of the Formula (H) were prepared using an analogous process to that described in Example 42 except that in stage (a) 4-hydroxy-naphthalene-1,5-disulfonic acid was used in place of 4-hydroxy-naphthalene-1-sulfonic acid and in place of 3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid the amino triazole compound shown in Table 9 was used.



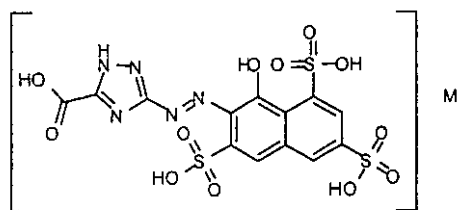
Formula (H)

Table 9

Example	Y	Triazole	Dye name
47	-CF ₃		Nickel chelate of [4-hydroxy-3-(5-trifluoromethyl-1H-[1,2,4]triazol-3-ylazo)-naphthalene-1,5-disulfonic acid]. ("Compound (47)"). Analysis by mass spectrometry found m/z 989 (M-H).
48	-H		Nickel chelate of [4-hydroxy-3-(1H-[1,2,4]triazol-3-ylazo)-naphthalene-1,5-disulfonic acid]. ("Compound (48)"). Analysis by mass spectrometry found m/z 853 (M-H).

Example 49

Preparation of Compound (49) wherein M is nickel:

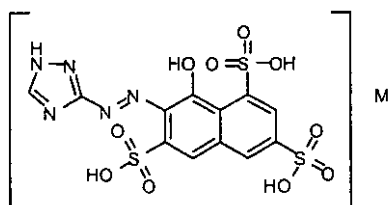


Compound (49)

Compound (49) was prepared using an analogous process to that described in Example 42 except that in stage (a) 8-hydroxynaphthalene-1,3,6-trisulfonic acid was used in place of 4-hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid. Analysis by mass spectrometry found m/z 1157 (M-H).

Example 50

Preparation of Compound (50) wherein M is nickel:

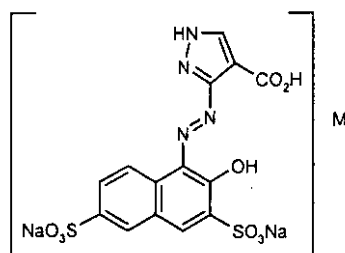


Compound (50)

Compound (50) was prepared using an analogous process to that described in Example 42 except that in stage (a) 8-hydroxy-naphthalene-1,3,6-trisulfonic acid was used in place of 4-hydroxy-naphthalene-1-sulfonic acid and 3-amino-1,2,4-triazole was used in place of 3-amino-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid. Analysis by mass spectrometry found m/z 534 (M-H).

Example 51 - Comparison of Compound (27) with Comparative Dye 1

The Compound described in EP 1,241,232 A1, page 19, Example 2-2 (hereinafter "Comparative Dye 1") was prepared having the following structure wherein M is nickel:

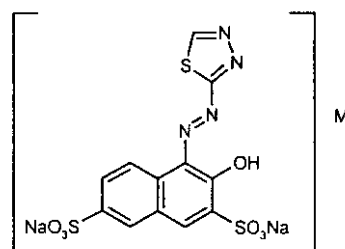


In addition the Compound (27) from Example 27 above was prepared.

Inks were prepared containing each compound and the inks were printed onto HP Plain Paper. The resultant prints prepared from Compound (27) were bright and had good light fastness and ozone fastness. In contrast the prints prepared from Comparative Dye 1 were very dull, with ozone fastness poorer than Compound (27) and light-fastness similar to or slightly worse than Compound (27).

Example 52 - Comparison of Compound (23) with Comparative Dye 2

The dye described in EP 1,241,232 A1, page 25, Example 4-1 (hereinafter "Comparative Dye 2") was prepared having the following structure:



In addition Compound (23) from Example 23 was prepared.

Inks were prepared containing each compound and the inks were printed onto HP Plain Paper. The resultant prints Compound (23) were bright and had good light fastness and ozone fastness. In contrast the resultant prints prepared from Comparative Dye 2 were very dull, with poorer ozone fastness and light-fastness than Compound (23).

Inks

The inks described in Tables I, II, III, IV, V, VI, VII and VIII may be prepared wherein the Compound described in the first column is the Compound made in the above example of the same number. Numbers quoted in the second column onwards refer to the number of parts of the relevant ingredient and all parts are by weight. The inks may be applied to paper by thermal or piezo ink jet printing.

The following abbreviations are used in Tables I, II, III, IV, V, VI, VII and VIII:

PG = propylene glycol

DEG = diethylene glycol

NMP = N-methyl pyrrolidone

DMK = dimethylketone

IPA = isopropanol

MEOH = methanol

2P = 2-pyrrolidone

MIBK = methylisobutyl ketone

P12 = propane-1,2-diol

BDL = butane-2,3-diol

CET= cetyl ammonium bromide

PHO = Na_2HPO_4 and

TBT = tertiary butanol

TDG = thiodiglycol

TABLE I

Compound	Dye Content	Water	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Na Stearate	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		3	3						1
4	2.1	91		8					4			5
5	3.1	86	5				0.5	0.2			9	4
6	1.1	81			9			0.5	6	10	5	5
7	2.5	60	4	15	3	3			10			4
8	5	65		20								
9	2.4	75	5	4		5				6		5
10	4.1	80	3	5	2	10		0.3		4	6	5
11	3.2	65		5	4	6			5	4		
10	5.1	96								4		
11	10.8	90	5						5			
9	10.0	80	2	6	2	5			1		4	
8	1.8	80		5							15	
6	2.6	84			11						5	
7	3.3	80	2			10				2		6
5	12.0	90				7	0.3		3			
4	5.4	69	2	20	2	1					3	3
3	6.0	91			4						5	

TABLE II

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

TABLE III

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

65

TABLE IV

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

TABLE V

Compound	Dye Content	Water	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Na Stearate	IPA	MEOH	2P	MIBK
16	2.0	80	5		6	4					5	
17	3.0	90		5	5		0.2			5	1	
18	10.0	85	3		3							1
19	2.1	91		8								5
20	3.1	86	5					0.2	4			
21	1.1	81			9		0.5	0.5	6		9	4
22	2.5	60	4	15	3	3			10	10	5	
23	5	65		20								5
24	2.4	75	5	4		5				6		
25	4.1	80	3	5	2	10		0.3				5
26	3.2	65		5	4	6			5	4	6	5
16	5.1	96								4		
16	10.8	90	5						5			
17	10.0	80	2	6	2	5			1		4	
18	1.8	80		5							15	
19	2.6	84			11						5	
21	3.3	80	2			10				2		6
20	12.0	90				7	0.3		3			
22	5.4	69	2	20	2	1					3	3
23	6.0	91			4						5	

TABLE VI

Compound	Dye Content	Water	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	PI2
16	3.0	80	15			0.2					5	
17	9.0	90		5						1.2		5
18	1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2		0.12		
19	2.5	90		6	4							6
20	3.1	82	4	8		0.3			5	0.2		
21	0.9	85		10								
22	8.0	90		5	5			0.3				
23	4.0	70		10	4				1		4	11
24	2.2	75	4	10	3				2		6	
25	10.0	91			6						3	
26	9.0	76		9	7		3.0			0.95	5	
16	5.0	78	5	11							6	
18	5.4	86									7	
22	2.1	70	5	5	5	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
20	2.0	90		10								
24	2	88						10				
26	5	78			5			12			5	
16	8	70	2		8			15			5	
17	10	80						8			12	
16	10	80		10								

TABLE VII

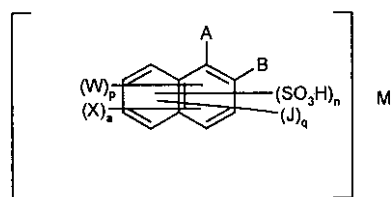
Compound	Dye Content	Water	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Na Stearate	IPA	MEOH	2P	MIBK
27	2.0	80	5		6	4					5	
28	3.0	90		5	5		0.2					
29	10.0	85	3		3	3				5	1	
30	2.1	91		8								1
31	3.1	86	5					0.2	4			5
32	1.1	81			9		0.5				9	
33	2.5	60	4	15	3	3			6	10	5	4
34	5	65		20					10			
35	2.4	75	5	4		5				6		5
36	4.1	80	3	5	2	10						
37	3.2	65		5	4	6		0.3	5	4	6	5
38	5.1	96								4		
39	10.8	90	5						5	4		
40	10.0	80	2	6	2	5					4	
41	1.8	80		5					1		15	
42	2.6	84			11						5	
43	3.3	80	2			10				2		6
44	12.0	90				7	0.3		3			
45	5.4	69	2	20	2	1					3	3
46	6.0	91			4						5	

TABLE VIII

Compound	Dye Content	Water	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	P12
47	3.0	80	15			0.2					5	
48	9.0	90		5						1.2		5
49	1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2				
30	2.5	90		6	4					0.12		
31	3.1	82	4	8		0.3						6
27	0.9	85		10					5	0.2		
33	8.0	90		5	5			0.3				
34	4.0	70		10	4				1		4	11
35	2.2	75	4	10	3				2		6	
36	10.0	91			6						3	
27	9.0	76		9	7		3.0			0.95	5	
38	5.0	78	5	11							6	
39	5.4	86									7	
46	2.1	70	5	5	5	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
41	2.0	90		10								
27	2	88						10				
28	5	78			5			12			5	
27	8	70	2		8			15			5	
27	10	80						8			12	
27	10	80		10								

1 Abstract

A process for printing an image on a substrate comprising applying thereto by means of an ink jet printer an ink containing a metal chelate compound of the Formula (1) and salts thereof:



Formula (1)

wherein:

one of A and B is OH and the other is an azotriazole group;

each W independently is a carboxy or carbonamido group;

each X independently is a substituent other than H, sulphonamido, carboxy, sulphonyl and carbonamido;

J is a sulphonamido group;

M is a metal or boron;

a, p, q and n are each independently 0, 1, 2, 3 or 4; and

(p+q+a+n) is 0, 1, 2, 3 or 4.

Also claimed are compounds of Formula (1), compositions and inks containing a compound of Formula (1) and an ink jet printer cartridge containing the ink.

2 Representative Drawings

none