

TRISAZOVERBINDUNGEN FÜR DEN TINTENSTRAHLDRUCK

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Trisazoverbindungen und deren Salze, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Materialien, insbesondere zum Einsatz für den Tintenstrahl Druck.

- 5 Aus dem Stand der Technik sind bereits eine Reihe von schwarzen Farbstoffen für die Anwendung in Tintenstrahl Druckverfahren bekannt.

Im Bereich des industriellen Tintenstrahl Drucks werden beispielsweise die Farbstoffe C.I. Acid Black 1 oder C.I. Direct Black 19 häufig eingesetzt.

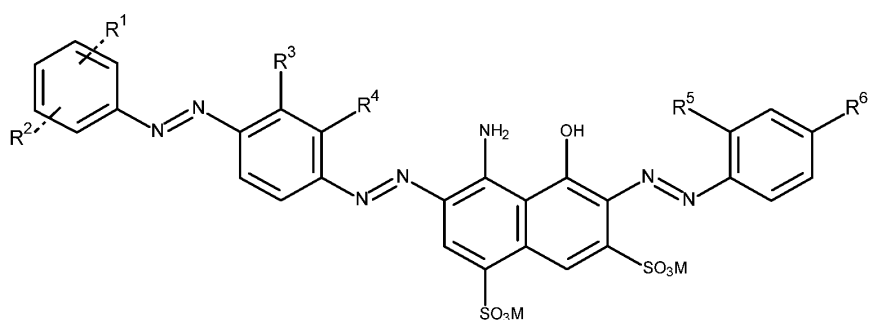
- 10 Weiterhin sind aus der EP-A 3 020 770 schwarze Trisazofarbstoffe für den Einsatz in Tintenstrahl Druckverfahren bekannt.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Farbstoffe sind jedoch in mancher Hinsicht noch verbesserungswürdig. Insbesondere besitzen die aus dem Stand der Technik bekannten Farbstoffe keine ausreichende Lagerstabilität was sich in einer Veränderung sowohl der Farbstärke als auch des Farbortes bei Lagerung der flüssigen Farbstofflösungen bemerkbar macht.

- 15 Es besteht daher weiterhin Bedarf an neuen Farbstoffen für den Tintenstrahl Druck, die die oben genannten Nachteile überwinden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung neuer Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von natürlichen und synthetischen Materialien in schwarzen Farbtönen, insbesondere zur Anwendung für den Tintenstrahl Druck.

- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Trisazoverbindungen der Formel (I)



(I)

worin

R¹ für SO₃M oder COOM steht, und

- 2 -

R^2 für Wasserstoff, SO_3M oder COOM steht,

mit der Maßgabe, dass R^1 für SO_3M steht falls R^2 für Wasserstoff steht, R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder CH_3 stehen,

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für SO_3M , COOM oder NO_2 stehen,

5 und

M für Wasserstoff, ein einwertiges Metallkation, für Ammonium oder für Alkylammonium, welches ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist, steht.

Bevorzugt sind Trisazoverbindungen der Formel (I), worin einer der Reste R^5 oder R^6 für NO_2 steht,

10 Als einwertige Metallkationen in der Bedeutung von M kommen beispielsweise Natrium-, Kalium-, oder Lithium-Ionen in Frage.

Als Alkylammonium welches ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist kommen beispielsweise Trimethylammonium, Triethylammonium, Triisopropylammonium, Tributylammonium, in Frage, vorzugsweise Triethylammonium und Triisopropylammonium.

15 Die Trisazoverbindungen der allgemeinen Formel (I) können als freie Säure oder in Form von anorganischen oder organischen Salzen. Bevorzugt liegen sie als Alkali- oder Ammoniumsalz, insbesondere als Natriumsalze vor.

M in den Bedeutungen SO_3M und COOM der Reste R^1 , R^2 , R^3 , R^5 und R^6 kann gleich oder verschieden sein. Vorzugsweise hat M in den Bedeutungen SO_3M und COOM der Resten R^1 , R^2 , R^3 ,
20 R^5 und R^6 jeweils die gleiche Bedeutung.

Bevorzugt sind Trisazoverbindungen der Formel (I)

worin

R^1 für SO_3M oder COOM steht, und

R^2 für Wasserstoff, SO_3M oder COOM steht,

25 mit der Maßgabe, dass R^1 für SO_3M steht falls R^2 für Wasserstoff steht,

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder CH_3 stehen, und

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für SO_3M , COOM oder NO_2 stehen,

mit der Maßgabe, dass einer der Reste R^5 oder R^6 für NO_2 steht,

und

M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium, oder Alkylammonium, welches ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C_1 - C_2 -Alkyl substituiert ist, steht.

5 Besonders bevorzugt sind Trisazoverbindungen der Formel (I),

worin

R^1 für SO_3M oder $COOM$ steht, und

R^2 für Wasserstoff, SO_3M oder $COOM$ steht,

10 mit der Maßgabe, dass R^1 für SO_3M steht falls R^2 für Wasserstoff steht, R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder CH_3 stehen, und

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für SO_3M , $COOM$ oder NO_2 stehen,

mit der Maßgabe, dass einer der Reste R^5 oder R^6 für NO_2 steht,

und

15 M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium, Trimethylammonium oder Triethylammonium steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Trisazoverbindungen der Formel (I),

worin

R^1 für SO_3M oder $COOM$ steht, und

R^2 für Wasserstoff, SO_3M oder $COOM$ steht,

20 mit der Maßgabe, dass R^1 für SO_3M steht falls R^2 für Wasserstoff steht, R^3 und R^4 für Wasserstoff oder CH_3 stehen,

mit der Maßgabe, dass R^3 und R^4 nicht beide gleichzeitig für Wasserstoff und nicht beide gleichzeitig für CH_3 stehen,

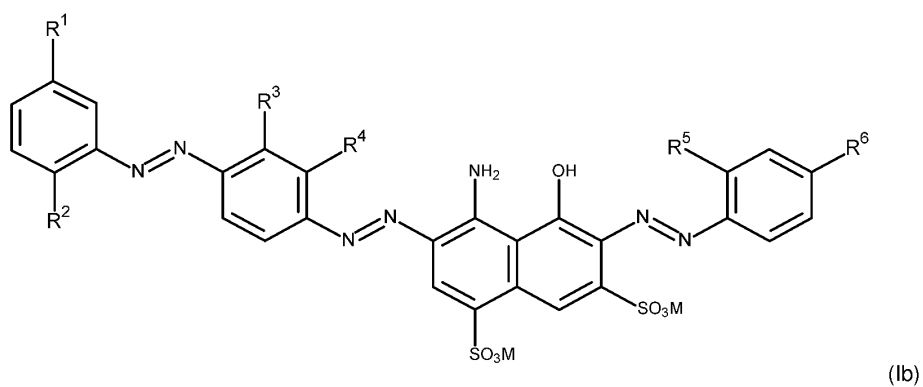
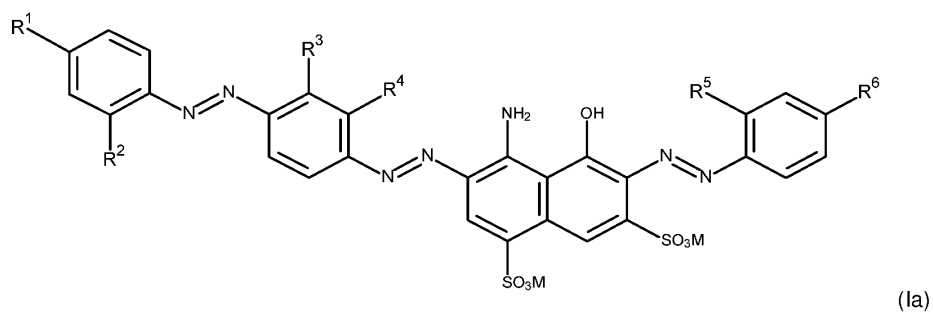
R^5 und R^6 für SO_3M , $COOM$ oder NO_2 stehen,

25 mit der Maßgabe, dass einer der Reste R^5 oder R^6 für NO_2 steht,

und

M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium, Trimethylammonium oder Triethylammonium steht.

- 5 Insbesondere bevorzugt sind solche Verbindungen der Formel (I), die den Formeln (Ia) oder (Ib)



- 10 entsprechen,

worin

R¹ für SO₃M oder COOM steht, und

R² für Wasserstoff, SO₃M oder COOM steht,

mit der Maßgabe, dass R^1 für SO_3M steht falls R^2 für Wasserstoff steht,

R^3 und R^4 für Wasserstoff oder CH_3 stehen,

mit der Maßgabe, dass R^3 und R^4 nicht beide gleichzeitig für Wasserstoff und nicht beide gleichzeitig für CH_3 stehen,

5 R^5 und R^6 für SO_3M , $COOM$ oder NO_2 stehen,

mit der Maßgabe, dass einer der Reste R^5 oder R^6 für NO_2 steht,

und

M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium, Trimethylammonium oder Triethylammonium steht

10 Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), (Ia) und (Ib),

worin

R^1 für SO_3M steht,

R^2 für SO_3M steht,

R^3 und R^4 für Wasserstoff oder CH_3 stehen,

15 mit der Maßgabe, dass R^3 und R^4 nicht beide gleichzeitig für Wasserstoff stehen und nicht beide gleichzeitig für CH_3 stehen,

R^5 und R^6 für SO_3M , $COOM$ oder NO_2 stehen,

mit der Maßgabe, dass einer der Reste R^5 oder R^6 für NO_2 steht,

und

20 M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium oder Triethylammonium steht.

Ebenfalls insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), (Ia) und (Ib),

worin

R^1 für $COOM$ steht,

R^2 für $COOM$ steht,

R^3 und R^4 für Wasserstoff oder CH_3 stehen,

mit der Maßgabe, dass R^3 und R^4 nicht beide gleichzeitig für Wasserstoff stehen und nicht beide gleichzeitig für CH_3 stehen,

R^5 und R^6 für SO_3M , $COOM$ oder NO_2 stehen,

- 5 mit der Maßgabe, dass einer der Reste R^5 oder R^6 für NO_2 steht,

und

M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium oder Triethylammonium steht.

Die erfindungsgemäßen Trisazoverbindungen der Formel (I) eignen sich hervorragend zum Färben und Bedrucken unterschiedlicher Materialien, insbesondere in schwarzen Farbtönen.

- 10 Die erfindungsgemäßen Trisazoverbindungen der Formel (I) eignen sich insbesondere zum Färben und Bedrucken von cellulosehaltigen Materialien, insbesondere Papier, Baumwolle, Leinen und Viskose, von tierischen Häuten und Haaren, insbesondere Leder und Wolle, von Eierschalen sowie nanoporösen Materialien und Metallen..

- Die erfindungsgemäßen Trisazoverbindungen können vorzugsweise zur Massen- oder Oberflächenfärbung von Papier eingesetzt werden. Die Farbstoffe können auch zum Färben von Garnen und Stückwaren aus Baumwolle, Viskose und Leinen im Ausziehverfahren aus einer langen Flotte oder im kontinuierlichen Verfahren verwendet werden.
- 15

- Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Trisazoverbindungen als Farbstoffe für wässrige und auf organischen Lösungsmitteln basierte Tinten, insbesondere als Aufzeichnungsflüssigkeiten für den Tintenstrahldruck (Ink-Jet Druck) sowie als Farbstoffe für Schreibvorrichtungen wie z.B. Stifte und Stempel. Insbesondere eignen sie sich für den Tintenstrahldruck auf porösen, insbesondere auf nanoporösen Aufzeichnungsblättern sowie auf Metallen, Papier und anderen cellulosehaltigen Materialien sowie Eierschalen.
- 20

- Nanoporöse Aufzeichnungsblätter sind beispielsweise Blätter aus nanoporösen anorganischen Verbindungen wie zum Beispiel Siliziumdioxid, Aluminiumoxid/Hydroxid, Aluminiumoxid oder deren Mischungen.
- 25

Die erfindungsgemäßen Trisazoverbindungen eignen sich insbesondere als Färbemittel für die Herstellung von flüssigen Formulierungen für den Tintenstrahldruck und für Schreibvorrichtungen. oder bei der Herstellung von Farbfiltern für optische und optoelektronische Anwendungen.

Die dabei erhaltenen Färbungen und Drucke entsprechen den höchsten qualitativen Anforderungen. Überraschender Weise zeichnen sich die erfindungsgemäßen Trisazoverbindungen der Formel (I) dadurch aus, dass sie in wässriger Lösung eine deutlich verbesserte Lagerstabilität aufweisen. Hierdurch ist es möglich die wässrigen Lösungen der erfindungsgemäßen Trisazoverbindungen über
5 längere Zeiträume zu lagern, ohne dass sich Farbstärke und Farbort der Lösungen verändern.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Formulierungen, insbesondere flüssige Formulierungen, enthaltend mindestens eine Trisazoverbindung der Formel (I) und die Verwendung dieser Formulierungen als Färbezusammensetzung für Färbe- und Druckanwendungen, insbesondere als Aufzeichnungsflüssigkeiten für den Tintenstrahldruck und für Schreibgeräte.

- 10 Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierung enthalten im Allgemeinen 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 2,0 bis 8,0 Gew.-% an mindestens einer Trisazoverbindung der Formel (I) bezogen auf die gesamte Formulierung.

Die erfindungsgemäßen Formulierung sind vorzugsweise wasserbasiert. Sie enthalten im Allgemeinen 40 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls einen
15 oder mehrere der folgenden Zusatzstoffe aus der Reihe N-Methyl-2-pyrrolidon, 2-Pyrrolidon, 2-Hexylpyrrolidon, Hydroxyethylpyrrolidon, 2-Propanol, Ethandiol, 1,2-Hexandiol, 1,2-Butandiol, Trimethylolpropan, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Glycerin, Butyllactat, Harnstoff, Sulfolan, Glycolether und Biozide, wobei die Gesamtmenge aller Zusatzstoffe 0.01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 20 Gew.-%()
20 bezogen auf die gesamte Formulierung beträgt.

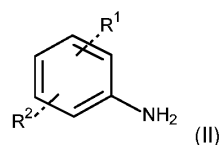
Die erfindungsgemäßen flüssigen Formulierungen können auch auf organischen Lösungsmitteln basiert sein. In diesem Fall enthalten die Formulierungen im Allgemeinen 40 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% an mindestens einem Lösungsmittel aus der Reihe N-Methyl-2-pyrrolidon, 2-Pyrrolidon, 2-Hexylpyrrolidon, Hydroxyethylpyrrolidon, 2-Propanol, Ethandiol, 1,2-Hexandiol, 1,2-Butandiol, Trimethylolpropan, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Glycerin, Butyllactat und
25 gegebenenfalls einen oder mehrere der folgenden Zusatzstoffe aus der Reihe Harnstoff, Sulfolan, Glycolether, Biozide, wobei die Gesamtmenge aller Zusatzstoffe 0.01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise
30 0.1 bis 20 Gew.-% bezogen auf die gesamte Formulierung beträgt.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können hergestellt werden indem man mindestens eine erfindungsgemäße Trisazoverbindung der Formel (I) mit Wasser und/oder mindestens einem organischen Lösungsmittel und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Zusatzstoffen mischt.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung einer erfindungsgemäßen Formulierung als Färbzusammensetzung, insbesondere Tinte, Aufzeichnungsflüssigkeit oder Textilfärbemittel.

Die erfindungsgemäßen Trisazoverbindungen der Formel (I) können hergestellt werden durch

- 5 Umsetzung mindestens einer Verbindung der Formel (II)

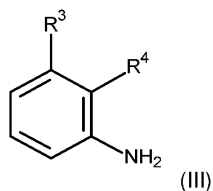


worin

R¹ und R² die für Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben,

- 10 mit einem Diazotierungsreagenz

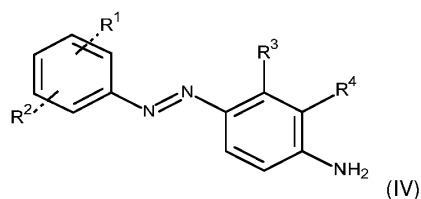
und anschließender Umsetzung der Reaktionsmischung mit mindestens einer Verbindung der Formel (III)



- 15 worin

R³ und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben,

zu dem Zwischenprodukt der (Formel IV)



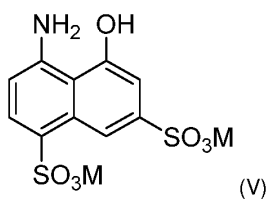
- 20

worin

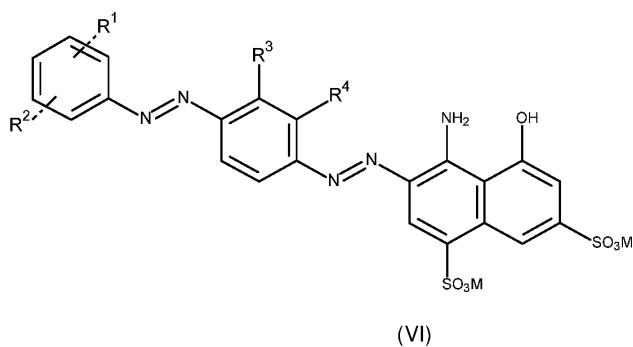
R¹, R², R³ und R⁴ die für Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben,

und weiterer Umsetzung des Zwischenprodukts der Formel (IV) mit einem Diazotierungsreagenz und anschließender Umsetzung der so erhaltenen Reaktionsmischung mit einer Verbindung der Formel (V)

5



unter Bildung des Zwischenprodukts der Formel (VI)

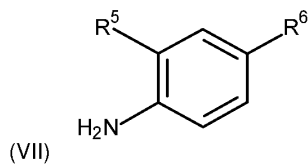


10

worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die für Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben,

15 nachfolgender Umsetzung des Zwischenprodukts der Formel (VI) mit dem Umsetzungsprodukt das erhältlich ist durch Umsetzung einer Verbindung der Formel (VII)



worin R^5 und R^6 die für Formel (I) angegebenen Bedeutungen haben,

20 mit einem Diazotierungsreagenz.

Als Diazotierungsreagenz eignen sich anorganische und organische Nitrite, Nitrosylschwefelsäure vorzugsweise Natriumnitrit oder Methylnitrit.

Die Durchführung der Diazotierungsschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in dem Fachmann bekannter Art und Weise. Der pH-Wert für die Diazotierungsschritte kann in einem weiten Bereich variiert werden. Üblicherweise kann der pH-Wert im Bereich von 0 bis 12 liegen.

5

Das Diazotierungsreagenz kann einzeln oder in beliebiger Mischung untereinander eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Herstellverfahren wird üblicherweise in einem Temperaturbereich von -20°C bis +90°C, vorzugsweise von -10°C bis +60°C durchgeführt.

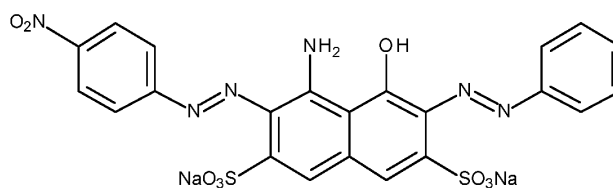
10 Zweckmäßigerweise werden die einzelnen Schritte des erfindungsgemäßen Verfahrens bei Umgebungsdruck vorgenommen, man kann die Umsetzung jedoch auch im Bereich von 1000 bis 10000 hPa, vorzugsweise 10 bis 5000 hPa durchführen. Unter Umgebungsdruck ist ein Luftdruck im Bereich von etwa 925 hPa bis 1070 hPa zu verstehen.

15 Die erfindungsgemäßen Trisazoverbindungen werden üblicherweise nicht isoliert, sondern direkt in der entstehenden, wässrigen Lösung weiterverwendet. Eine Aufreinigung der Produktlösung z.B. durch den Einsatz von Ionentauschern oder Druckpermeation ist möglich aber nicht zwingend notwendig. Zur Aufarbeitung und Isolierung der erfindungsgemäßen Trisazofarbstoffe ist es aber möglich diese mit Ethanol zu fällen und auf einer Filternutsche zu waschen.

20 Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Beispiele:Beispiel A

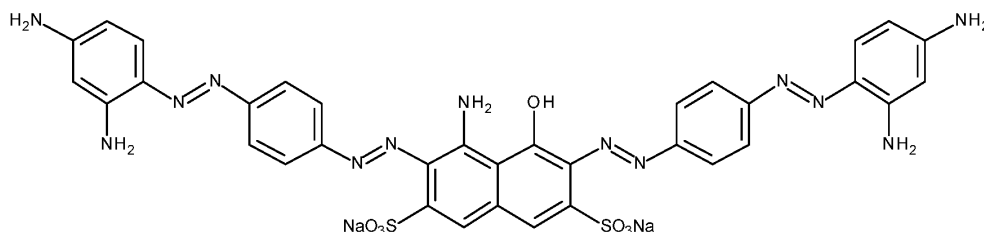
Beispiel A ist der nicht erfindungsgemäße Farbstoff C.I. Acid Black 1 entsprechend der Formel



- 5 Handelsprodukt der Firma TCI Chemicals.

Beispiel B

Beispiel B ist der nicht erfindungsgemäße Farbstoff C.I. Direct Black 19 entsprechend der Formel



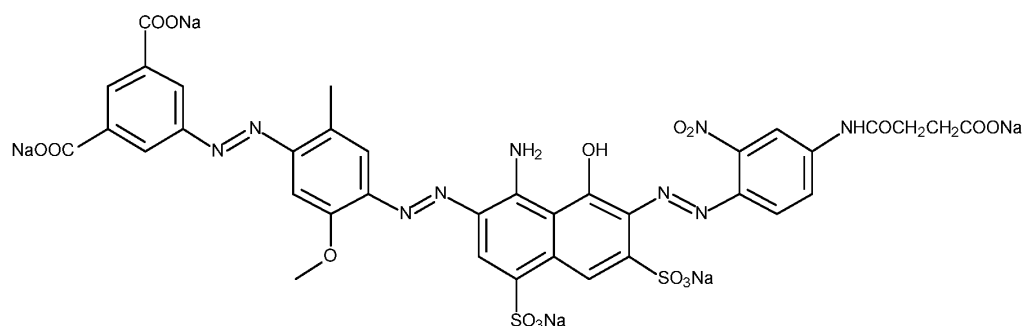
- 10 Handelsprodukt der Firma Dystar unter dem Handelsnamen Jettex Direct Black 19.

Beispiel 1:

- 1,00 mmol 5-Aminoisophtahlsäure wurden in 80 Äquivalenten Wasser suspendiert. Anschließend wurden 2,50 Äquivalente Salzsäure in Form einer 37%igen wässrigen Lösung hinzugefügt und das Reaktionsgemisch auf 2 °C abgekühlt. Eine 40%ige wässrige Natriumnitrit-Lösung wurde in äquimolarer Menge hinzugefügt und die Mischung 1 Stunde bei 3 °C gerührt. Der Nitrit Überschuss wurde durch Zugabe von Amidosulfonsäure entfernt. Anschließend wurde eine äquimolare Menge *m*-Toluidin in Wasser suspendiert und innerhalb von 60 Minuten zu dem Reaktionsgemisch hinzugefügt. Anschließend wurde der pH-Wert der Reaktionsmischung mit Salzsäure auf pH 1,8 eingestellt und für 30 Minuten gerührt. Der schwarze Niederschlag wurde durch Filtration isoliert und mit salzsaurem Wasser (1%ige wässrige HCl-Lösung) gewaschen.
- 20

- Der Filterkuchen wurde in 80 Äquivalenten Wasser suspendiert und bei 4 °C für 40 Minuten gerührt. Anschließend wurden 2,75 Äquivalente HCl zugegeben und anschließend über einen Zeitraum von 60 Minuten eine äquimolare Menge einer 40%igen wässrigen Natriumnitrit-Lösung zudosiert. Der Nitrit Überschuss wurde durch Zugabe von Amidosulfonsäure entfernt. Anschließend wurde eine äqui-
- 5 molare Menge 4-Amino-5-hydroxynaphthalin-1,7-disulfonsäure zugegeben und die Suspension für 2 Stunden gerührt. Die Suspension wurde auf 15 °C erwärmt und der pH-Wert durch Zugabe wässriger HCl Lösung auf 1,1 eingestellt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 12 Stunden gerührt und der pH-Wert mit einer wässrigen NaOH-Lösung auf 7,7 gestellt (Suspension 1). Eine äquimolaren Menge 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure wurde in 70 Äquivalenten Wasser suspen-
- 10 diert und 4 Äquivalente Salzsäure hinzugefügt. Anschließend wurde eine äquimolare Menge einer wässrigen Natriumnitrit-Lösung hinzugefügt. Der Nitrit Überschuss wurde durch Zugabe von Amidosulfonsäure entfernt. Zu dieser Suspension wurde die Suspension 1 bei einer Temperatur von 3 °C zudosiert. Der pH Wert wurde mit wässriger NaOH-Lösung auf 8,8 eingestellt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Zur weiteren Aufreinigung wurde über ein
- 15 SiO₂-Bett (Celite ®) filtriert.

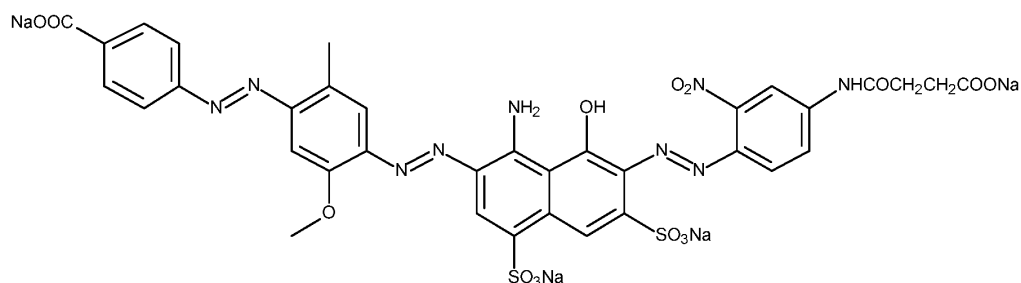
Es wurden 0.42 mmol des Farbstoffs der Formel



- 20 erhalten. Ausbeute: 42 %

Beispiel 2:

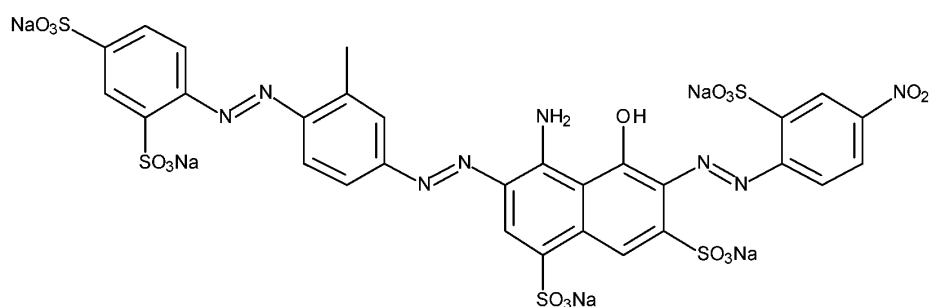
Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiels 2 erfolgte analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophtalsäure eine äquimolare Mengen p-Aminobenzoesäure eingesetzt wurden. Es wurden 0.44 mmol des Farbstoffes der Formel



erhalten. Ausbeute: 44 %

Beispiel 3:

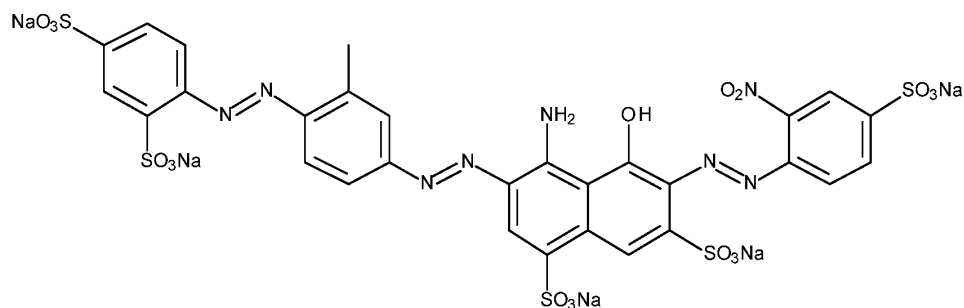
- 5 Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiels 3 erfolge analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophthalsäure eine äquimolare Menge Anilin-2,4-disulfonsäure und anstelle von 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure eine äquimolare Menge 4-Nitroanilin-2-sulfonsäure eingesetzt wurden. Es wurden 0.49 mmol des Farbstoffes der Formel



- 10 erhalten. Ausbeute 49%

Beispiel 4:

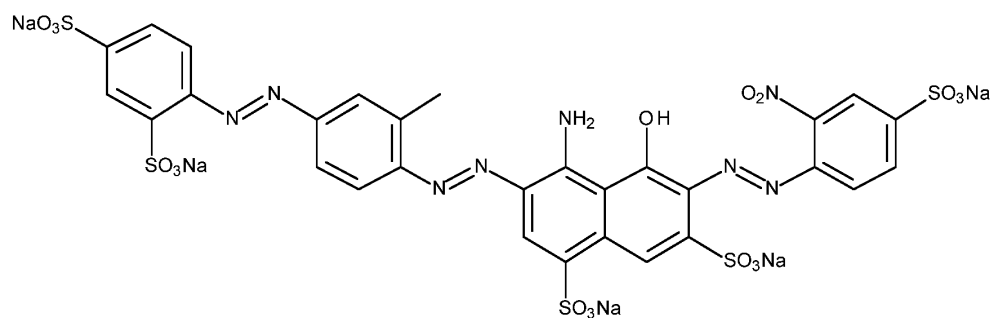
- Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiels 4 erfolge analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophthalsäure eine äquimolare Menge Anilin-2,4-disulfonsäure und anstelle von 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure eine äquimolare Menge 2-Nitroanilin-4-sulfonsäure eingesetzt wurden. Es wurden 0.50 mmol des Farbstoffes der Formel
- 15



erhalten. Ausbeute 50%

Beispiel 5:

- 5 Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiel 5 erfolge analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophthalsäure eine äquimolare Menge Anilin-2,4-disulfonsäure, anstelle von 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure eine äquimolare Menge 2-Nitroanilin-4-sulfonsäure und anstelle von *m*-Toluidin eine äquimolare Menge *o*-Toluidin eingesetzt wurde. Es wurden 0.53 mmol des Farbstoffes der Formel



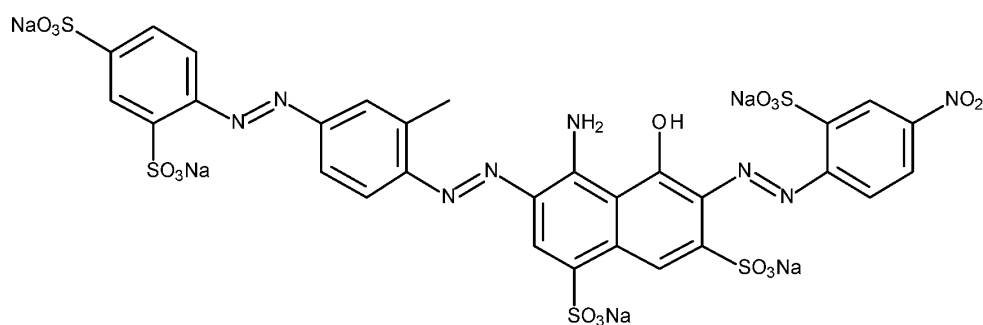
10

erhalten. Ausbeute 53%

Beispiel 6:

- 15 Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiels 6 erfolge analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophthalsäure eine äquimolare Menge Anilin-2,4-disulfonsäure, anstelle von 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure eine äquimolare Menge 4-Nitroanilin-2-

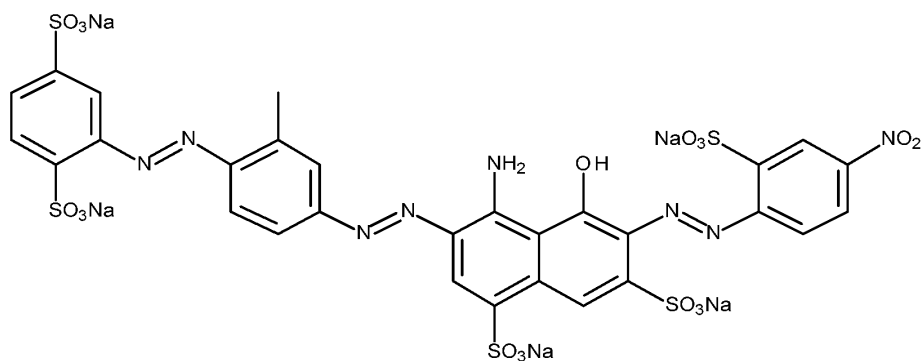
sulfonsäure und anstelle von *m*-Toluidin eine äquimolare Menge *o*-Toluidin eingesetzt wurde. Es wurden 0.48 mmol des Farbstoffes der Formel



erhalten. Ausbeute 48%

5 Beispiel 7:

Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiels 7 erfolge analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophthalsäure eine äquimolare Menge Anilin-2,5-disulfonsäure und anstelle von 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure eine äquimolare Menge 4-Nitroanilin-2-sulfonsäure eingesetzt wurde. Es wurden 0.42 mmol des Farbstoffes der Formel

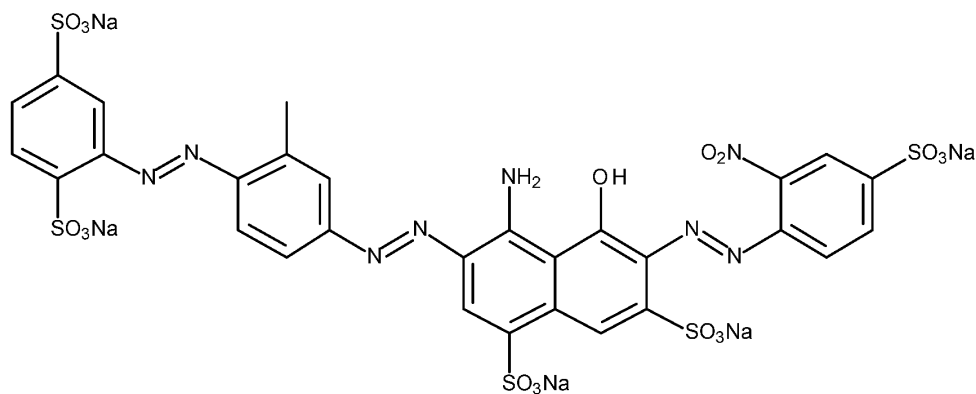


10

erhalten. Ausbeute 42%

Beispiel 8:

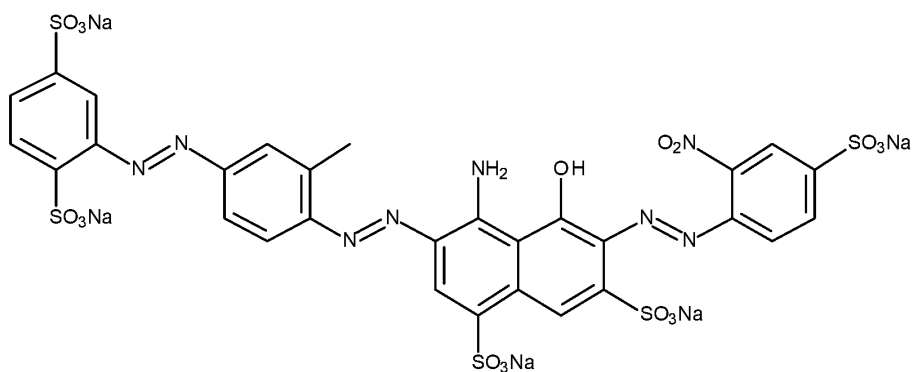
Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiels 8 erfolge analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophthalsäure eine äquimolare Menge Anilin-2,5-disulfonsäure und
15 anstelle von 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure eine äquimolare Menge 2-Nitroanilin-4-sulfonsäure eingesetzt wurde. Es wurden 0.49 mmol des Farbstoffes der Formel



erhalten. Ausbeute 49%

Beispiel 9:

- 5 Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiels 9 erfolge analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophthalsäure eine äquimolare Menge Anilin-2,5-disulfonsäure, anstelle von 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure eine äquimolare Menge 2-Nitroanilin-4-sulfonsäure und anstelle von *m*-Toluidin eine äquimolare Menge *o*-Toluidin eingesetzt wurde. Es wurden 0.53 mmol des Farbstoffes der Formel



10

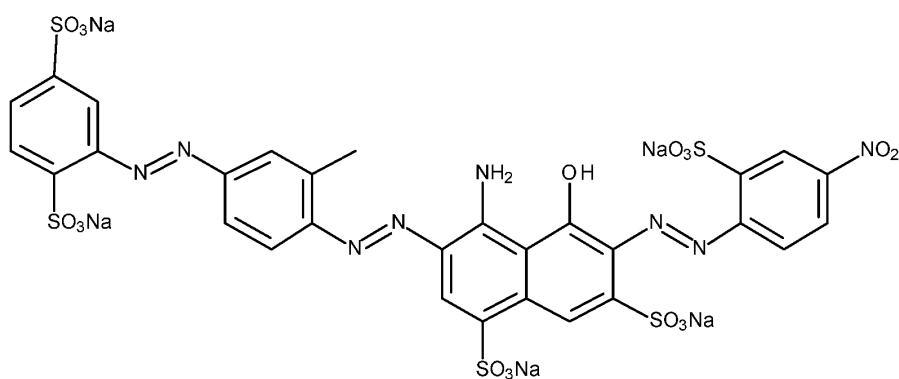
erhalten. Ausbeute 53%

Beispiel 10:

Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiels 10 erfolge analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophthalsäure eine äquimolare Menge Anilin-2,5-disulfonsäure, anstelle

- 17 -

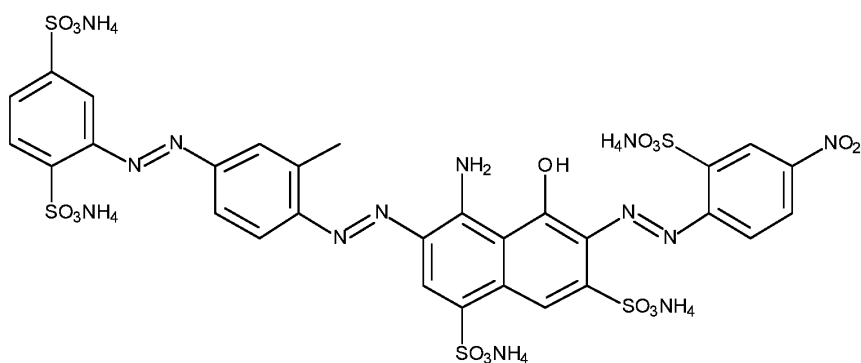
von 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure eine äquimolare Menge 4-Nitroanilin-2-sulfonsäure und anstelle von *m*-Toluidin eine äquimolare Menge *o*-Toluidin eingesetzt wurde. Es wurden 0.50 mmol des Farbstoffes der Formel



5 erhalten. Ausbeute 50%

Beispiel 11:

Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiels 11 erfolge analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophthalsäure eine äquimolare Menge Anilin-2,5-disulfonsäure, anstelle von 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure eine äquimolare Menge 4-Nitroanilin-2-sulfonsäure und anstelle von *m*-Toluidin eine äquimolare Menge *o*-Toluidin eingesetzt wurde. Im Anschluss an die Synthese werden 10.0 Äquivalente Ammoniumchlorid zugesetzt und das Reaktionsgemisch für 2h bei Raumtemperatur gerührt. Zur weiteren Aufreinigung wurde über ein SiO₂-Bett (Celite ®) filtriert. Es wurden 0.49 mmol des Farbstoffes der Formel

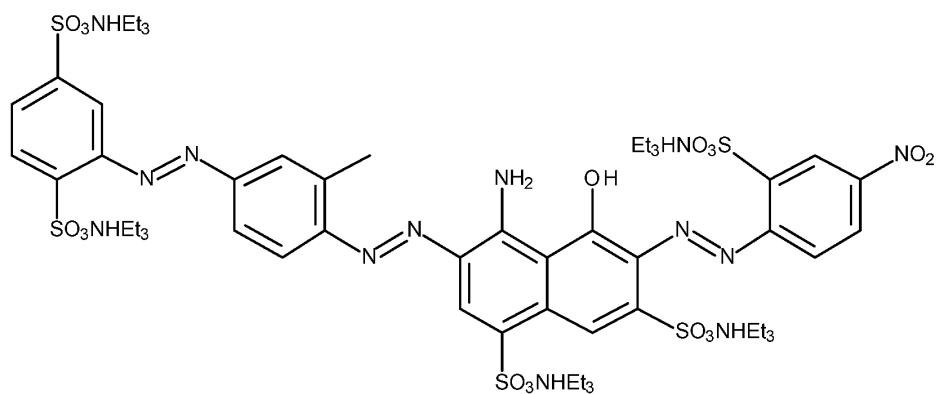


15

erhalten. Ausbeute 49%

Beispiel 12:

Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiels 11 erfolge analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophthalsäure eine äquimolare Menge Anilin-2,5-disulfonsäure, anstelle von 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure eine äquimolare Menge 4-Nitroanilin-2-sulfonsäure und anstelle von *m*-Toluidin eine äquimolare Menge *o*-Toluidin eingesetzt wurde. Im Anschluss an die Synthese werden 10.0 Äquivalente Triethylamin zugesetzt und das Reaktionsgemisch für 2h bei Raumtemperatur gerührt. Zur weiteren Aufreinigung wurde über ein SiO₂-Bett (Celite ®) filtriert. Es wurden 0.47 mmol des Farbstoffes der Formel



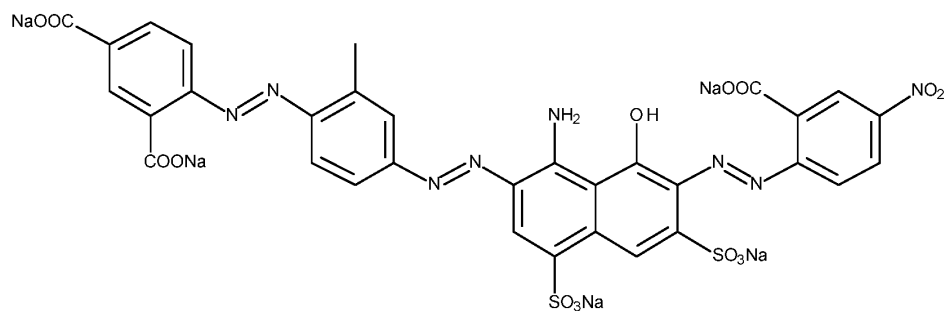
10

erhalten. Ausbeute 47%

Beispiel 13:

Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiels 13 erfolge analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophthalsäure eine äquimolare Menge 4-Aminophthalsäure und anstelle von 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure eine äquimolare Menge 2-Amino-4-nitrobenzoesäure eingesetzt wurden. Es wurden 0.50 mmol des Farbstoffes der Formel

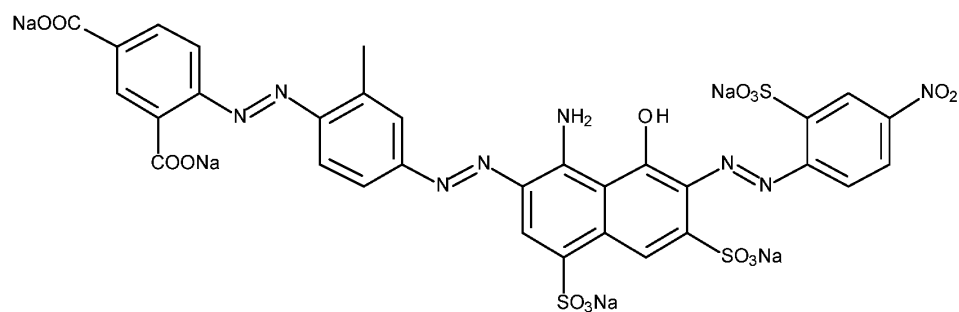
15



erhalten. Ausbeute 50%

Beispiel 14:

- 5 Die Herstellung des Farbstoffs des Beispiels 13 erfolge analog zu Beispiel 1, mit dem Unterschied, dass anstelle von 5-Aminoisophthalsäure eine äquimolare Menge 4-Aminophthalsäure und anstelle von 4-[(4-Amino-3-nitrophenyl)amino]-4-oxobutansäure eine äquimolare Menge 4-Nitroanilin-2-sulfonsäure eingesetzt wurden. Es wurden 0.52 mmol des Farbstoffes der Formel



- 10 erhalten. Ausbeute 52%

Bestimmung der Lagerstabilität einer wässrigen Farbstofflösung:

Der angegebene E1/1 Wert ist ein fiktiver Extinktionswert, den man erhalten würde, wenn man eine 1 gewichtsprozentige Lösung der jeweiligen Verbindung (gelöst in Wasser) in einer Küvette der Schichtdicke von 1 cm vermessen würde.

- 5 Die Veränderung des E1/1 Wertes, sowie die Änderung des $\lambda_{\max}$ Wertes dienen als Maß für die Lagerstabilität einer wässrigen Farbstofflösung. Zur Bestimmung der Lagerstabilität der erfindungsgemäßen und nicht erfindungsgemäßen Farbstoffe der Beispiele A und B sowie 1 bis 14 wurden jeweils wässrige Farbstofflösungen mit einer Konzentration von 19 Gew.-% hergestellt und diese Farbstofflösungen für 28 Tage bei 45 °C in einem geschlossenen Glasgefäß gelagert. Der E1/1
- 10 Wert wurde jeweils nach 0 Tagen und nach 28 Tagen entsprechend der oben beschriebenen Vorschrift gemessen. Die Veränderung des E1/1 Werts über diesen Zeitraum ergibt den Wert $\Delta E1/1 = E1/1 (28 \text{ Tage}) - E1/1 (0 \text{ Tage})$. Die Veränderung des $\lambda_{\max}$ Werts über diesen Zeitraum ergibt den Wert $\Delta \lambda_{\max} = \lambda_{\max} (28 \text{ Tage}) - \lambda_{\max} (0 \text{ Tage})$.

- Die Veränderung des E1/1 Wertes ist dabei ein Maß für den Farbstärkeverlust über den
- 15 Lagerungszeitraum, die Veränderung des $\lambda_{\max}$ Wertes ist ein Maß für die Verschiebung des Farbortes über den Lagerungszeitraum.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

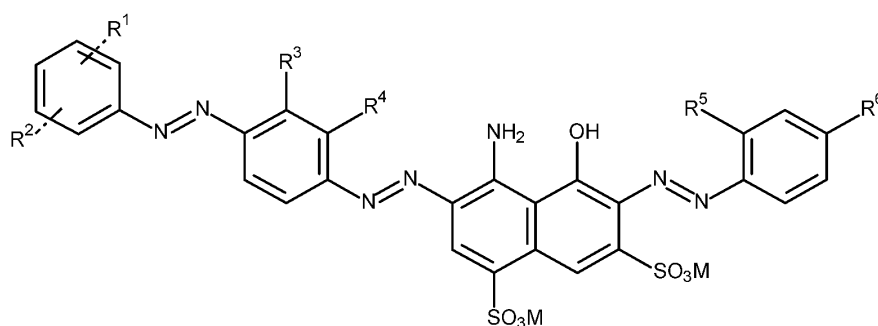
Beispiel	erfindungsgemäß	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\Delta E1/1$ bei $\lambda_{\max}$	$\Delta \lambda_{\max}$ [nm]
A	nein	619	-14	5
B	nein	618	-11	-6
1	nein	621	-7	-8
2	nein	622	-9	-5
3	ja	596	<-1	0
4	ja	615	-3	-1

5	ja	616	<-1	1
6	ja	595	-3	0
7	ja	596	<-1	1
8	ja	613	-3	-1
9	ja	613	-2	1
10	ja	598	-3	1
11	ja	598	-2	-1
12	ja	600	-2	0
13	ja	625	-3	1
14	ja	619	<-1	-1

- Fazit: Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist zeigen die wässrigen Lösungen der erfindungsgemäßen Trisazoverbindungen der Beispiele 3 bis 14 auch nach längerer Lagerung über einen Zeitraum von 28 Tagen bei einer erhöhten Temperatur von 45 °C eine deutlich geringere Veränderung der Extinktionswerte sowie der $\lambda_{\max}$ Werte gegenüber den nicht erfindungsgemäßen Farbstoffen der Beispiele A und B sowie 1 und 2 des Standes der Technik. Das bedeutet, bei den wässrigen Lösungen der erfindungsgemäßen Trisazoverbindungen bleiben Farbstärke und Farbort über einen Zeitraum von 28 Tagen nahezu unverändert, wo hingegen bei den nicht erfindungsgemäßen Farbstoffen deutliche Abweichungen feststellbar sind.

Patentansprüche:

1. Trisazoverbindungen der Formel (I)



(I)

5 worin

R¹ für SO₃M oder COOM steht, und

R² für Wasserstoff, SO₃M oder COOM steht,

- 10 mit der Maßgabe, dass R¹ für SO₃M steht falls R² für Wasserstoff steht, R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder CH₃ stehen,

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für SO₃M, COOM oder NO₂ stehen,

und

M für Wasserstoff, ein einwertiges Metallkation, für Ammonium oder für Alkylammonium,

- 15 welches ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, steht.

2. Trisazoverbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R¹ für SO₃M oder COOM steht,

und

- 20 R² für Wasserstoff, SO₃M oder COOM steht,

mit der Maßgabe, dass R¹ für SO₃M steht falls R² für Wasserstoff steht,

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder CH₃ stehen,

und

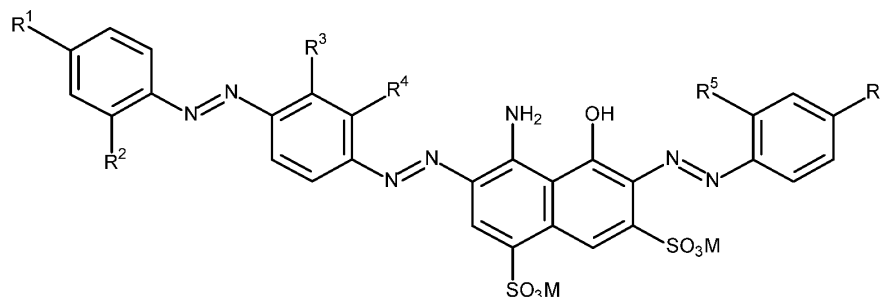
R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für SO₃M, COOM oder NO₂ stehen,

- 25 mit der Maßgabe, dass einer der Reste R⁵ oder R⁶ für NO₂ steht,

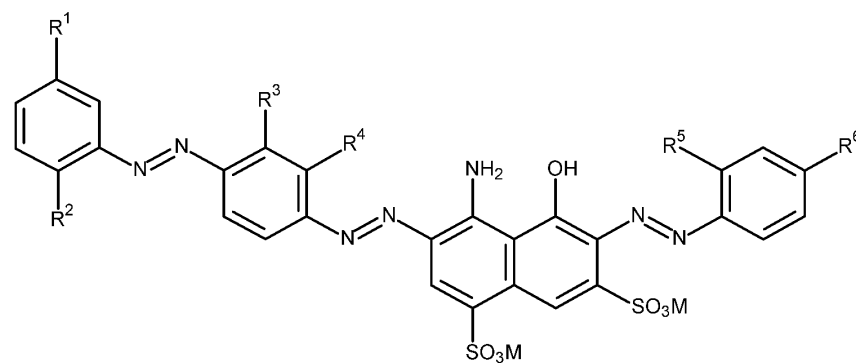
und

M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium, oder Alkylammonium, welches ein- oder mehrfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₂-Alkyl substituiert ist, steht.

3. Trisazoverbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5 R¹ für SO₃M oder COOM steht,
und
R² für Wasserstoff, SO₃M oder COOM steht,
mit der Maßgabe, dass R¹ für SO₃M steht falls R² für Wasserstoff steht, R³ und R⁴ unabhängig
voneinander für Wasserstoff oder CH₃ stehen,
- 10 und
R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für SO₃M, COOM oder NO₂ stehen,
mit der Maßgabe, dass einer der Reste R⁵ oder R⁶ für NO₂ steht,
und
M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium, Trimethylammonium oder
15 Triethylammonium steht.
4. Trisazoverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass
R¹ für SO₃M oder COOM steht,
und
- 20 R² für Wasserstoff, SO₃M oder COOM steht,
mit der Maßgabe, dass R¹ für SO₃M steht falls R² für Wasserstoff steht,
R³ und R⁴ für Wasserstoff oder CH₃ stehen,
mit der Maßgabe, dass R³ und R⁴ nicht beide gleichzeitig für Wasserstoff und nicht beide
gleichzeitig für CH₃ stehen,
- 25 R⁵ und R⁶ für SO₃M, COOM oder NO₂ stehen,
mit der Maßgabe, dass einer der Reste R⁵ oder R⁶ für NO₂ steht,
und
M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium, Trimethylammonium oder
Triethylammonium steht.
- 30
5. Trisazoverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
sie den Formeln (Ia) oder (Ib)



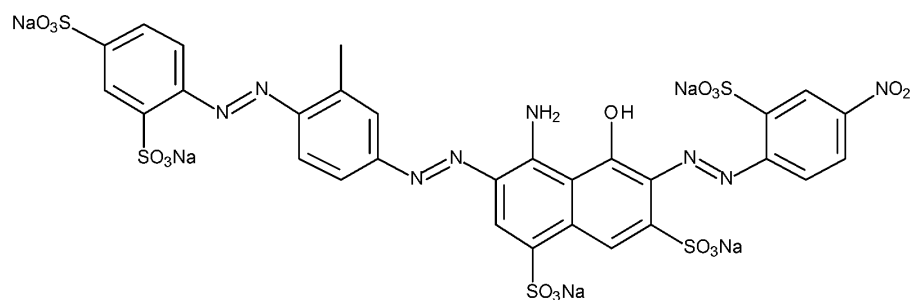
(Ia)

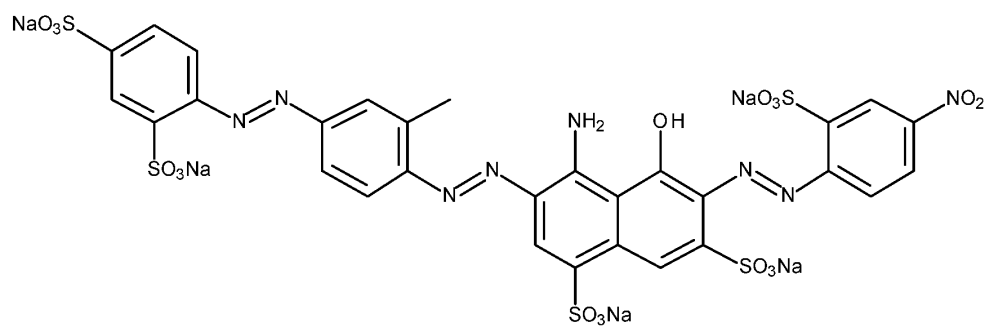
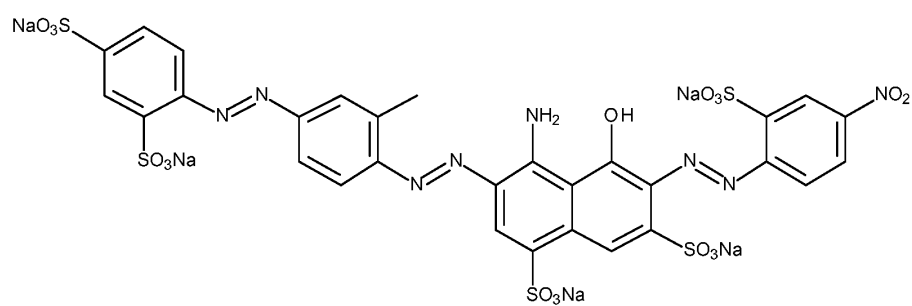
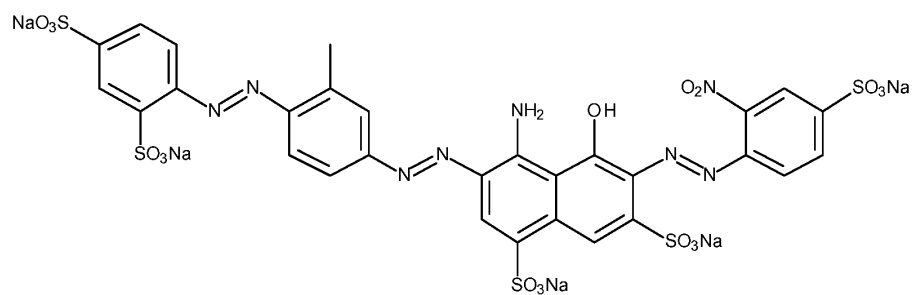


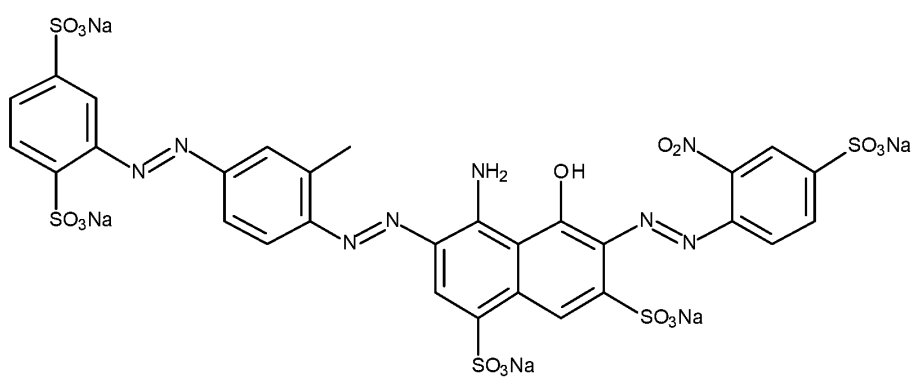
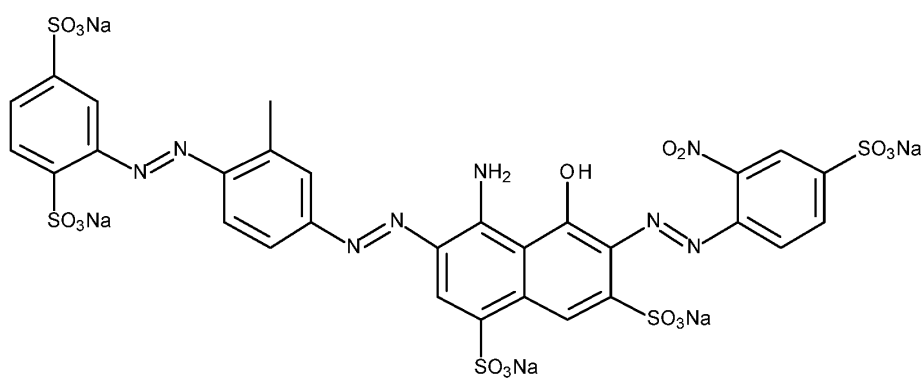
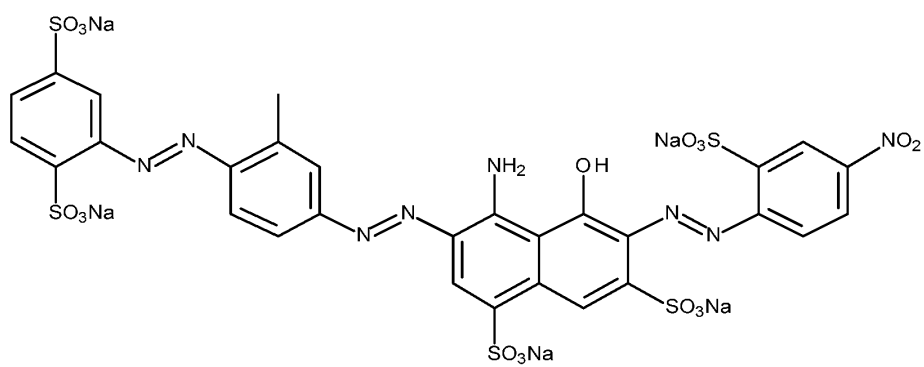
(Ib)

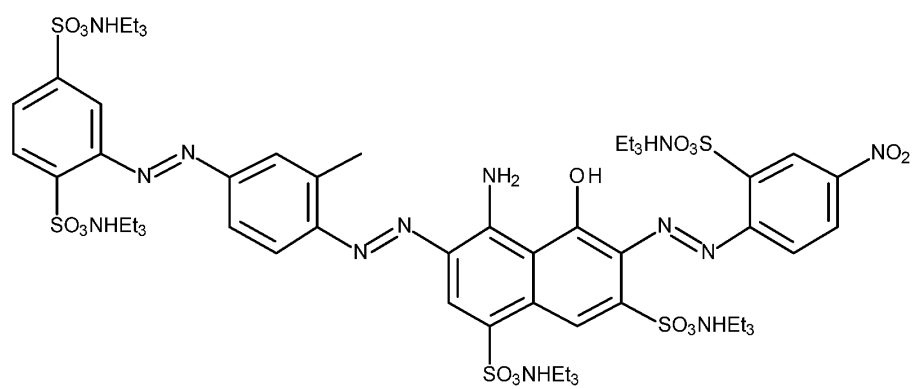
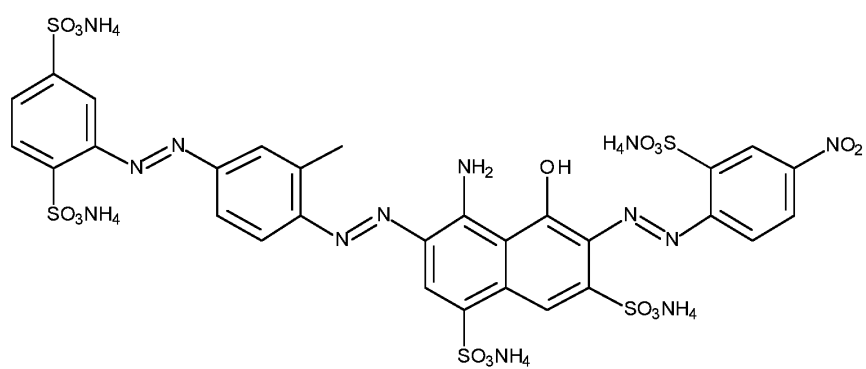
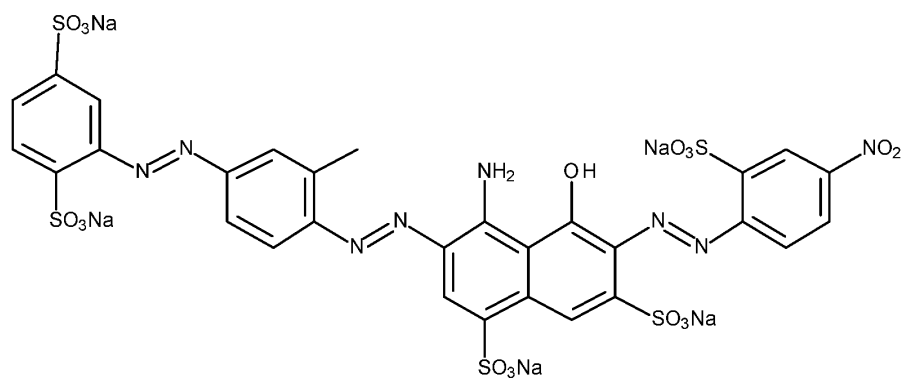
- 5 entsprechen,
- worin
- R^1 für SO_3M oder COOM steht,
- und
- R^2 für Wasserstoff, SO_3M oder COOM steht,
- 10 mit der Maßgabe, dass R^1 für SO_3M steht falls R^2 für Wasserstoff steht,
- R^3 und R^4 für Wasserstoff oder CH_3 stehen,
- mit der Maßgabe, dass R^3 und R^4 nicht beide gleichzeitig für Wasserstoff und nicht beide gleichzeitig für CH_3 stehen,
- R^5 und R^6 für SO_3M , COOM oder NO_2 stehen,
- 15 mit der Maßgabe, dass einer der Reste R^5 oder R^6 für NO_2 steht,
- und
- M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium, Trimethylammonium oder Triethylammonium steht.
- 20 6. Trisazoverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass

- R^1 für SO_3M steht,
 R^2 für SO_3M steht,
 R^3 und R^4 für Wasserstoff oder CH_3 stehen,
 mit der Maßgabe, dass R^3 und R^4 nicht beide gleichzeitig für Wasserstoff stehen und nicht
 beide gleichzeitig für CH_3 stehen,
 R^5 und R^6 für SO_3M , COOM oder NO_2 stehen,
 mit der Maßgabe, dass einer der Reste R^5 oder R^6 für NO_2 steht,
 und
 M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium oder Triethylammonium steht.
7. Trisazoverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
 R^1 für COOM steht,
 R^2 für COOM steht,
 R^3 und R^4 für Wasserstoff oder CH_3 stehen,
 mit der Maßgabe, dass R^3 und R^4 nicht beide gleichzeitig für Wasserstoff stehen und nicht
 beide gleichzeitig für CH_3 stehen,
 R^5 und R^6 für SO_3M , COOM oder NO_2 stehen,
 mit der Maßgabe, dass einer der Reste R^5 oder R^6 für NO_2 steht,
 und
 M für Wasserstoff, Natrium, Kalium, Lithium, Ammonium oder Triethylammonium steht.
8. Trisazoverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
 sie der Formel

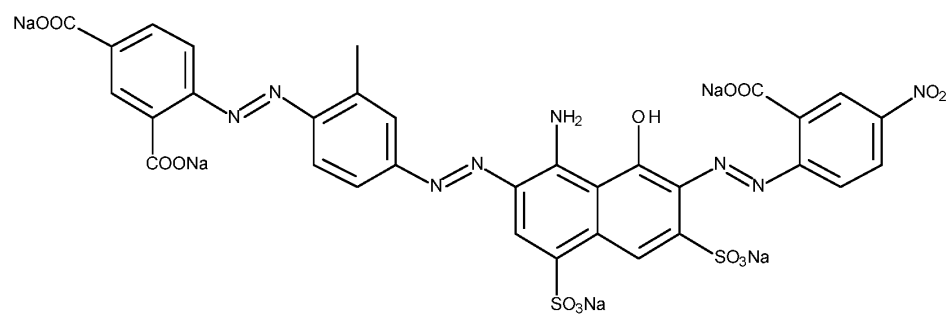




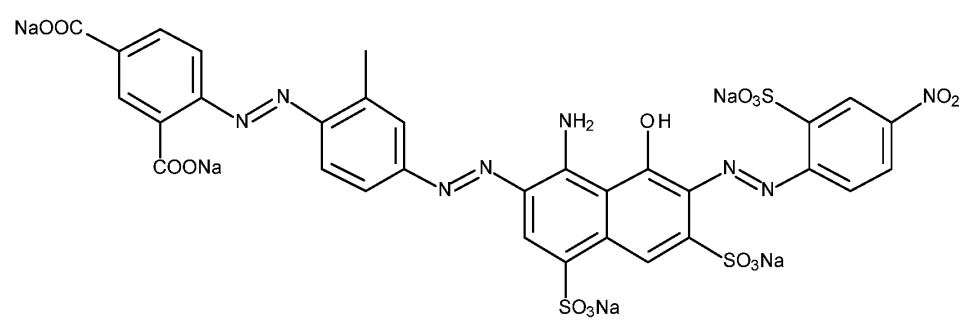




- 29 -



oder



5

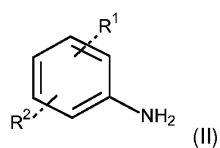
entsprechen.

9. Verfahren zum Färben und Bedrucken von cellulosehaltigen Materialien, tierischen Häuten, tierischen Haaren, Eierschalen, porösen Materialien und Metallen, dadurch gekennzeichnet, dass als Farbstoff mindestens eine Triazoverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 verwendet wird.
10. Formulierung enthaltend mindestens eine Trisazoverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8.
11. Formulierung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine flüssige Formulierung handelt.
12. Formulierung gemäß Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,5 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 1,0 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 2,0 bis 8,0 Gew.-% an mindestens einer Trisazoverbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, jeweils bezogen auf die gesamte Formulierung, enthält.
13. Formulierung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie 40 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls einen oder mehrere Zusatzstoffe aus der Reihe N-Methyl-2-pyrrolidon, 2-Pyrrolidon, 2-Hexylpyrrolidon, Hydroxyethylpyrrolidon, 2-Propanol, Ethandiol, 1,2-Hexandiol, 1,2-Butandiol, Trimethylolpropan, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Glycerin, Butyllactat, Harnstoff, Sulfolan, Glycolether und Biozide in einer Gesamtmenge von 0.01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0.1 bis 20 Gew.-% bezogen auf die gesamte Formulierung enthält.
14. Formulierung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie 40 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-% an mindestens einem Lösungsmittel aus der Reihe N-Methyl-2-pyrrolidon, 2-Pyrrolidon, 2-Hexylpyrrolidon, Hydroxyethylpyrrolidon, 2-Propanol, Ethandiol, 1,2-Hexandiol, 1,2-Butandiol, Trimethylolpropan, Diethylenglykol, Diethylenglykolmonobutylether, Triethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykolmonobutylether, Glycerin, Butyllactat und gegebenenfalls einen oder mehrere Zusatzstoffe aus der Reihe Harnstoff, Sulfolan, Glycolether, Biozide in einer Gesamtmenge von 0.01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 0.1 bis 20 Gew.-% bezogen auf die gesamte Formulierung enthält.

15. Verwendung einer Formulierung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14 als Aufzeichnungsflüssigkeit für den Tintenstrahldruck, als Färbemittel in Schreibvorrichtungen oder bei der Herstellung von Farbfiltren für optische und optoelektronische Anwendungen.

5

16. Verfahren zur Herstellung von Trisazoverbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Verbindung der Formel (II)

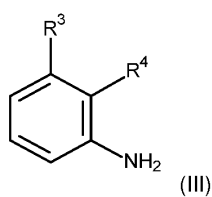


10

worin

R^1 und R^2 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

mit einem Diazotierungsreagenz umgesetzt wird und anschließend die erhaltene Reaktionsmischung mit mindestens einer Verbindung der Formel (III)

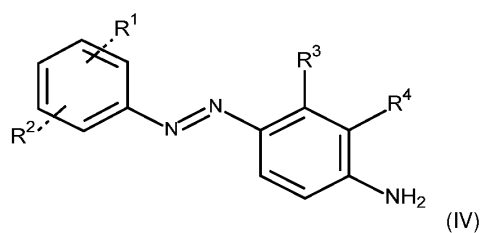


15

worin

R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

zu dem Zwischenprodukt der (Formel IV)



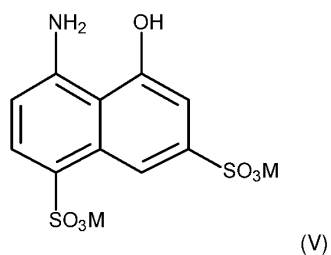
20

worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

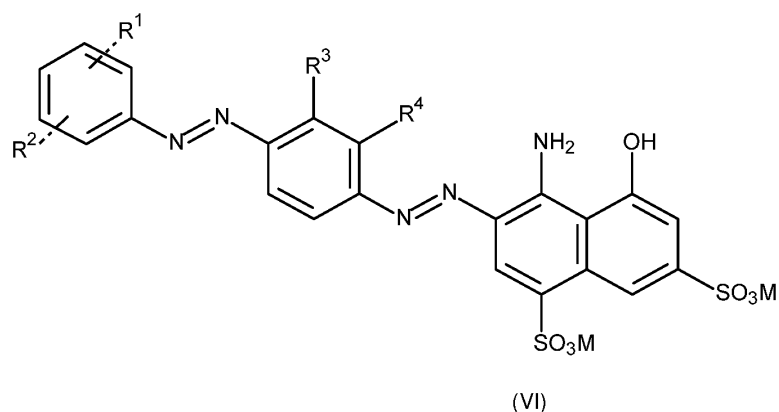
umgesetzt wird und anschließend das Zwischenprodukt der Formel (IV) mit einem Diazotierungsreagenz umgesetzt wird und dann die so erhaltene Reaktionsmischung mit einer Verbindung der Formel (V)

5



zu dem Zwischenprodukt der Formel (VI)

10



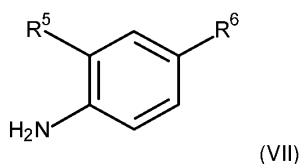
worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

umgesetzt wird und nachfolgend das Zwischenprodukt der Formel (VI) weiter umgesetzt wird mit dem Umsetzungsprodukt das erhältlich ist durch Umsetzung einer Verbindung der Formel

15

(VII)



worin

R^5 und R^6 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,

mit einem Diazotierungsreagenz und anschließend die gebildete Trisazoverbindung der Formel (I) durch Filtration der Reaktionsmischung isoliert wird.