

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4554086号
(P4554086)

(45) 発行日 平成22年9月29日(2010.9.29)

(24) 登録日 平成22年7月23日(2010.7.23)

(51) Int.Cl.	F 1		
C09B 67/22	(2006.01)	C09B 67/22	A
B41J 2/01	(2006.01)	B41J 3/04	101Y
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00	E
C09B 33/06	(2006.01)	C09B 33/06	
C09B 67/44	(2006.01)	C09B 67/44	A

請求項の数 13 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-608693 (P2000-608693)	(73) 特許権者	506139635 フジフィルム・イメージング・カラランツ ・リミテッド 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, ヘキサゴン・タ ワー, ピー・オー・ボックス 42
(86) (22) 出願日	平成12年3月24日 (2000.3.24)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(65) 公表番号	特表2002-540281 (P2002-540281A)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(43) 公表日	平成14年11月26日 (2002.11.26)	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(86) 國際出願番号	PCT/GB2000/001123	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(87) 國際公開番号	W02000/058407		
(87) 國際公開日	平成12年10月5日 (2000.10.5)		
審査請求日	平成19年3月26日 (2007.3.26)		
(31) 優先権主張番号	9907270.4		
(32) 優先日	平成11年3月30日 (1999.3.30)		
(33) 優先権主張国	英國 (GB)		
(31) 優先権主張番号	60/144,061		
(32) 優先日	平成11年7月16日 (1999.7.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

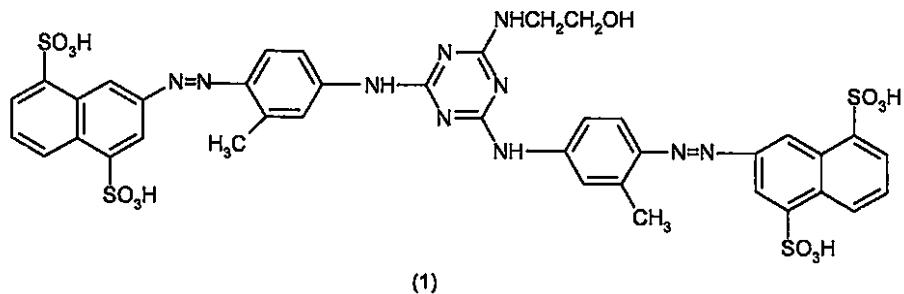
(54) 【発明の名称】耐光堅牢度の高い黄色組成物

(57) 【特許請求の範囲】

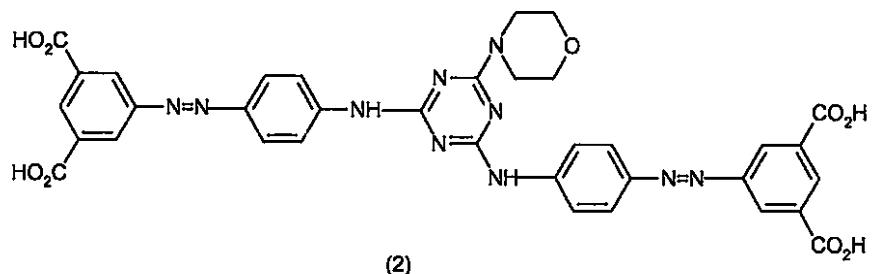
【請求項 1】

式(1)の化合物及び式(2)の化合物またはその塩：

【化1】



10



20

[式中、式(1)の化合物対式(2)の化合物の重量比は1:3.9~1:1である]を含む組成物。

【請求項2】

式(1)の化合物対式(2)の化合物の重量比が1:3~1:1である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

請求項1または2に記載の組成物及び液体媒体を含む液体組成物。

【請求項4】

(a) 請求項1または2に記載の組成物0.01~30部；及び

(b) 液体媒体70~99.9部

を含む、請求項3に記載の液体組成物。

【請求項5】

前記液体媒体が水と有機溶媒との混合物を含む、請求項3または4に記載の液体組成物。

【請求項6】

10 μm未満の平均孔径をもつフィルターを通して濾過した請求項4または5に記載の液体組成物。

【請求項7】

20~200cp未満の粘度をもつ、請求項4~6のいずれか1項に記載の液体組成物。

【請求項8】

上記組成物の製造前または製造後のいずれかで、式(1)及び(2)の化合物が、逆浸透、限外濾過、イオン交換またはその組合せによって精製される、請求項1~7のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】

黄色である、請求項4~8のいずれか1項に記載の液体組成物。

【請求項10】

請求項4~9のいずれか1項に記載の組成物を被印刷物上に適用することを含む、被印刷物上に耐光堅牢度の高い画像を印刷するプロセス。

【請求項11】

前記被印刷物が光沢フィルムである、請求項10に記載のプロセス。

【請求項12】

40

50

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物を含有する、場合により補充可能なインクジェットプリンタ・カートリッジ。

【請求項 13】

請求項 4 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の液体組成物を含有するインクジェットプリンタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、耐光堅牢度 (light-fastness) の高い黄色組成物及びインクジェット印刷 (IJP) におけるそれらの使用に関する。IJP は、被印刷物にノズルを接触させることなく被印刷物 (substrate) 上に細いノズルから着色液滴を放出する、非-衝撃印刷法 (non-impact printing techniques) である。
10

【0002】

IJP は、電子カメラ、スキャナ及びインターネットなどのデジタル情報源から得られる写真などの多色画像を記録する比較的安価な方法である。家庭でまたはオフィス環境でカラー画像を印刷するのにインクジェットプリンタを使用するのは、いまや当たり前となりつつある。しかしながら、IJP は、得られた画像が日常の自然光で急激に退色するという点で、慣用のハロゲン化銀の写真撮影術と比較して非常に都合が悪い。時間の経過に連れて画像が消失または変色するのを防ぐために、印刷物の耐光堅牢度特性を改良する必要がある。

【0003】

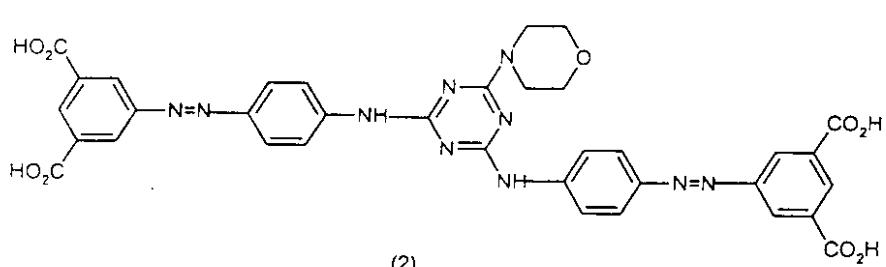
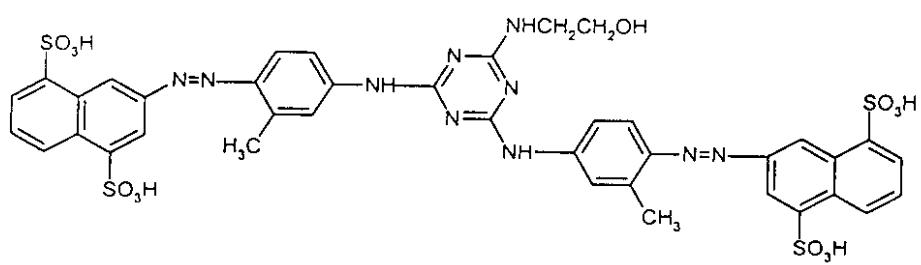
本出願人は、Seiko Epson 社製の市販の光沢フィルム上に印刷したときに、以下に定義する 2 種類の特定の黄色染料を特定の割合の範囲で含む組成物がそれ自身の染料と比較して優れた耐光堅牢度を持つことを見出した。その耐光堅牢度はハロゲン化銀写真撮影術と同程度に優れてはいないが、本発明の組成物は優れた耐光堅牢度への道を開く一歩になっている。
20

【0004】

本発明の第一の側面では、式 (1) の化合物及び式 (2) の化合物またはその塩：

【0005】

【化 2】



【0006】

[式中、式 (1) の化合物対式 (2) の化合物の重量比は 1 : 4 ~ 1 : 1 である]を含む組成物を提供する。

好みしくは、式 (1) の化合物対式 (2) の化合物の重量比は 1 : 3 . 9 ~ 1 : 1 であり、より好みしくは 1 : 3 . 5 ~ 1 : 1 であり、特に 1 : 3 ~ 1 : 1 である。
50

【0007】

式(1)の染料はC.I.Direct Yellow 86として公知であり、Avecia Limitedなどのカラーインデックスに列記されている多くの供給元から市販品を入手することができる。

【0008】

式(2)の染料は、米国特許第5,268,459号、実施例6に記載の方法により製造することができる。

好ましい塩は、アルカリ金属塩、特にリチウム、ナトリウム及びカリウム塩、アンモニウム及び置換アンモニウム塩である。特に好ましい塩は、アンモニア、有機アミンまたは四級アミン[たとえば、 $(CH_3)_4N^+$]との塩がある。この染料は、公知の方法を使用して塩に転化することができる。たとえば、染料のアルカリ塩は、水中に染料のアルカリ金属塩を溶解し、鉛酸で酸性化し、この溶液のpHをアンモニアまたはアミンでpH 9~9.5に調節し、次いで透析によってこのアルカリ金属カチオンを除去することによって、アンモニアまたはアミンとの塩に転化することができる。

10

【0009】

この染料は、本明細書中に示されている以外の互変異性型(tautomeric forms)で存在することができる。これらの互変異性体(tautomers)は、本発明の請求の範囲内に含まれる。

【0010】

本発明の第二の側面により、式(1)の化合物、式(2)の化合物及び液体媒体を含む液体組成物を提供する。好ましい側面では、この液体組成物は、

20

(a)式(1)の化合物及び式(2)の化合物を含む組成物0.01~30部；並びに
(b)液体媒体70~99.99部

を含み、全ての部は重量であり、(a)+(b)の部数=100である。

【0011】

成分(a)の部数は、好ましくは0.1~20部であり、より好ましくは0.5~15部であり、特に1~5部である。成分(b)の部数は、好ましくは99.9~80部、より好ましくは99.5~85部であり、特に99~95部である。

【0012】

化合物(1)と(2)の好ましい重量比は、本発明の第一の側面について記載したとおりである。

30

好ましくは、成分(a)は、成分(b)に完全に溶解させる。成分(a)は20において少なくとも10%の溶解性を持つのが好ましい。これによって、より希薄なインキを製造するのに使用し得る濃縮物を製造することができ、貯蔵時に液体媒体が蒸発しても染料が沈澱する可能性が減少する。

【0013】

好ましい液体媒体としては、水、水と有機溶媒との混合物、及び水を含まない有機溶媒が挙げられる。

この液体媒体が水と有機溶媒との混合物を含むとき、水対有機溶媒の重量比は好ましくは99:1~1:99であり、より好ましくは99:1~50:50であり、特に95:5~80:20である。

40

【0014】

水と有機溶媒との混合物中に配合する有機溶媒は、水-混和性有機溶媒またはそのような溶媒の混合物であるのが好ましい。好ましい水混和性の有機溶媒としては、C_{1~6}アルカノール類、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ンノール；線状アミド類、好ましくはジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミド；ケトン類及びケトン-アルコール類、好ましくは、アセトン、メチルエーテルケトン、シクロヘキサンノン及びジアセトンアルコール；水-混和性エーテル類、好ましくはテトラヒドロフラン及びジオキサン；ジオール類、好ましくは2

50

～12個の炭素原子を持つジオール類、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、ベ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類、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；トリオール類、好ましくはグリセロール及び1,2,6-ヘキサントリオール；ジオール類のモノ- C_{1-4} アルキルエーテル類、2～12個の炭素原子を持つジオール類のモノ- C_{1-4} アルキルエーテル類、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-エトキシエトキシ)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；環式アミド類、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；環式エステル類、好ましくはカプロラクトン；スルホキシド類、好ましくはジメチルスルホキシド及びスルホランが挙げられる。好ましくは、この液体媒体は水と、2種以上、特に2～8種の水溶性有機溶媒とを含む。

【0015】

水と一種以上の有機溶媒との混合物を含む好適なインキ媒体のさらなる例は、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号及び欧州特許第4,251,50A号に記載されている。

【0016】

この液体媒体が水を含まない(即ち、1重量%未満)有機溶媒を含む場合、この溶媒は好ましくは30～200、より好ましくは40～150、特に50～125の沸点を持つ。この有機溶媒は、水-非混和性、水-混和性またはそ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、上記の水-混和性有機溶媒とその混合物の任意のものである。好ましい水-非混和性溶媒としては、たとえば、脂肪族炭化水素類；エステル類、好ましくは酢酸エチル；塩素化炭化水素類、好ましくは CH_2Cl_2 ；及びエーテル類、好ましくはジエチルエーテル；並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0017】

この液体媒体が水-非混和性有機溶媒を含むとき、極性溶媒が液体媒体における染料の溶解性を促進するので、極性溶媒を加えるのが好ましい。極性溶媒の例としては、 C_{1-4} アルコール類が挙げられる。上記の好ましい例を考慮すると、この液体溶媒が水を含まない有機溶媒である場合、ケトン(特にメチルエチルケトン)及び/またはアルコール(特に、 C_{1-4} アルカノール、特にエタノールまたはプロパノール)を含むのが特に好ましい。

【0018】

水を含まない有機溶媒は一種類の有機溶媒であるか、二種類以上の有機溶媒の混合物であることができる。この媒体が水を含まない有機溶媒であるとき、2～5種類の異なる有機溶媒の混合物であるのが好ましい。これによって、インキの乾燥特性及び貯蔵安定性をより制御できる媒体を選択することができる。

【0019】

この液体媒体が水を含まない有機溶媒であるとき、式(1)及び(2)の化合物は親油性アミンとの塩の形態であるのが好ましい。

成分(b)が水を含まない有機溶媒である液体組成物は、早い乾燥時間が必要な場合、特に疎水性で且つ非-吸着性の被印刷物、たとえばプラスチック、金属及びガラス上に印刷する際に特に有用である。

【0020】

本組成物は、インキジェット印刷用インキで慣用的に使用される追加の成分、たとえば粘度及び表面張力変性剤(surface tension modifiers)、腐蝕防止剤、殺生物剤(たとえば、Avecia Ltd製Proxel)、コゲーション減少剤(kogation reducing additive)並びに、イオン性または非-イオン性であり得る界面活性剤も含むことができる。

10

20

30

40

50

【0021】

この液体組成物は $10 \mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 未満、特に $2 \mu\text{m}$ 未満、さらに $1 \mu\text{m}$ 未満の平均孔径を持つフィルターを通して濾過したものであるのが好ましい。インキジェットプリンタで使用する微細ノズルを閉塞してしまう粒状物質はこのようにして除去する。

【0022】

好ましくは液体組成物は、 20 で、 20 c p 未満、より好ましくは 10 c p 未満、特に 5 c p 未満の粘度を持つ。

好ましくは、式(1)及び(2)の化合物は、本発明の組成物に配合する前またはその後のいずれかで、逆浸透(reverse osmosis)、限外濾過(ultrafiltration)、イオン交換またはこれらの組合せによって精製する。

【0023】

本発明の液体組成物は、染料の比が異なる組成物及び化合物をたった一種含有する組成物と比較して、Seiko Epson 製の光沢媒体上で画像を印刷するのに意外にも優れている。

【0024】

この液体組成物は黄色であるのが好ましい。

本発明のさらなる側面は、被印刷物に本発明の第二の側面に従う液体組成物をインキジェットプリンタによって適用することを含む、被印刷物上に耐光堅牢度の高い画像を印刷するプロセスを提供する。

20

【0025】

インキジェットプリンタは、被印刷物上に小さなオリフィスを通して放出される液滴の形態で上記組成物を被印刷物上に適用するのが好ましい。好ましいインキジェットプリンタは圧電インキジェットプリンタ及びサーマルインキジェットプリンタである。サーマルインキジェットプリンタでは、プログラムされた熱パルスがオリフィスに隣接するレジスタによってレザバー(reservoir)中の組成物に適用され、これによって被印刷物とオリフィスとの間を相対的に移動する間にその被印刷物に向かった小さな液滴の形態で組成物が放出される。圧電インキジェットプリンタでは、小さな結晶の振動によって、オリフィスから組成物が放出される。

【0026】

30

この被印刷物は、光沢フィルム、特に Seiko Epson 社製の光沢フィルムであるのが好ましい。

本発明のさらなる側面では、上記定義の組成物で印刷した光沢紙を提供する。

【0027】

本発明のさらなる側面では、本発明の液体組成物を含有する、場合により補充可能な、インキジェットプリンタ・カートリッジを提供する。

他に記載しない限り、全ての部、百分率及び割合が重量である、以下の実施例により本発明を詳細に説明する。

【0028】

【実施例】

40

実施例1

水(7.5 g)、ブチルカルビトール(1 g)、グリセロール(1 g)と $\text{S} \text{ Y } \text{S} \text{ u } \text{r } \text{f } \text{y}$ $\text{n } \text{o } \text{l}$ (登録商標) 465 (0.1 g)の混合物中で染料混合物 0.4 g を超音波処理により溶解させてインキを製造した。 NaOH を使用して pH を 9.5 に調節した。得られた混合物を $0.45 \mu\text{M}$ フィルタを通して濾過し、得られたインキを SEC トリチャンバ・インキジェットプリンタ・カートリッジの一つのチャンバに入れた。この染料混合物は、以下の表1に示される染料2:染料1の種々の割合を含んでいた。これらのインキをインキジェットプリンタカートリッジに入れ、そのカートリッジを SEC Stylos Pro インキジェットプリンタに装填した。このインキを SEC 光沢フィルム(SGF)に印刷した。乾燥する際に、それぞれの印刷物の半分を覆って、Atlas C 35 a

50

ウェザロメーターに据え付け、50時間照射した。印刷物を取り出し、X-Rite 938スペクトロデンシトメーターを使用して照射部分と非照射部分との間のE(色差)によって耐光堅牢度を決定した。Eの値が低いと、耐光堅牢度が高いことを示す。

【0029】

印刷物を60で16時間、湿度の高い空気に暴露し、1~5(5=非常に良い、1=悪い)の等級を付けることによって、サンプルの耐湿度堅牢性を調査した。

【0030】

この結果を以下の表1に示す。表中、L、a、bは色座標(colour coordinates)を示し、Cは色度であり、Hは色調であり、RODは印刷物の光学密度である。DY132はC.I.Direct Yellow 132(比較例)である。

10

【0031】

【表1】

染料2:染料1の割合	被印刷物	ROD	L	A	B	C	H	AE 50時間
染料2(単独)	SGF	0.945	90	-11	96	96	96	11
染料1(単独)	SGF	1.683	82	13	115	116	83	9
DY132(単独)	SGF	1.347	87	-4	114	114	92	10
1/1	SGF	1.362	86	2	112	112	89	4
1.25/1	SGF	1.354	86	1	112	112	89	3
1.5/1	SGF	1.295	87	0	110	110	90	4
1.75/1	SGF	1.257	87	-2	109	109	91	4
2.0/1	SGF	1.248	87	-2	109	109	91	4
3.0/1	SGF	1.142	88	-4	105	105	92	5
4.0/1	SGF	1.129	89	-6	105	105	93	9
5.0/1	SGF	1.09	89	-7	104	104	94	9

【0032】

20

実施例2-さらなるインキ

表2及び3に記載のインキを製造することができる(表中、第一欄に記載の組成物は染料1:染料2の割合をもつ)。第二欄以降に引用された数は、関連する成分の部数を示し、全ての部及び割合は重量である。サーマルインキジェット印刷または圧電インキジェット印刷によってこのインキを紙に適用することができる。

【0033】

表1~3では、以下の略号を使用した: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、MIBK=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、CET=セチルアンモニウムプロミド、PHO=Na₂HPO₄及びTBT=三級ブタノール、TDG=尿素。

30

【0034】

【表2】

40

表2

染料1：染料2の割合	染料含有量	水	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	ステアリン酸Na	IPA	MEOH	2P	MIBK
1:2	2.0	80	5	6	4	0.2				5	1	1
1:3	3.0	90	5	5	3	3				5	1	1
1:1	10.0	85	3	3	3	3				9	5	4
1:4	2.1	91	8	9	0.5	0.5				10	6	6
1:2.5	1.1	81								10	4	5
1:2	2.5	60	4	15	3	3				6	6	5
1:3	5	65	20							5	4	5
1:4	2.4	75	5	4	5	6				1	15	4
1:1	3.2	65	5	4	6	5				2	5	6
1:4	10.0	80	2	6	2	5				3	3	3
1:2	1.8	80	5	11	10	11				4	6	6
1:3.5	2.6	84	2	2	1	0.3				3	3	3
1:2	3.3	80	2	20	2	1				5	5	5
1:2	12.0	90	2	7	1	4				2	2	2
1:3	5.4	69	2	20	2	1				3	3	3
1:3	6.0	91								5	5	5

【0035】
【端3】

表3

染料1：染料2の割合	組成物含有量	水	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	PI2
1:2	2.5	90	6	4	0.3				0.12			
1:1.8	3.1	82	4	8					5	0.2		6
1:2.2	0.9	85	10	5	5				1		4	
1:3	8.0	90	5	4	0.3				2		6	
1:3.1	4.0	70	10	3					1		4	11
1:3	2.2	75	4	10					2		6	
1:2.5	10.0	91	6	3					5		3	
1:1	9.0	76	9	7	0.3				2		0.95	
1:4	2.1	70	5	5	0.1				5	0.1	5	
1:3	2.0	90	10		0.2				10		5	
1:3	2	88							12		5	
1:3	5	78			5				15		5	
1:3.5	8	70	2		8				8		12	
1:2	10	80										
1:2.5	10	80	10									

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 D 11/00 (2006.01) C 0 9 D 11/00

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(72)発明者 ワイト, ポール

イギリス国マン彻スター 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 ブレスグレイブ, ジョン

イギリス国マン彻スター 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 ワトキンソン, ジャネット

イギリス国マン彻スター 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

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 国際公開第94/026828 (WO, A1)

国際公開第98/044053 (WO, A1)

特開平08-325493 (JP, A)

特開昭59-008775 (JP, A)

特開平04-233975 (JP, A)

特開昭60-243175 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 67/22

B41J 2/01

B41M 5/00

C09B 33/06

C09B 67/44

C09D 11/00

CA/REGISTRY(STN)