

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-533516

(P2009-533516A)

(43) 公表日 平成21年9月17日(2009.9.17)

(51) Int.Cl.

C09B 67/22 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01)
C09B 47/24 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01)

F 1

C09B 67/22
C09D 11/00
C09B 67/20
C09B 47/24
B41M 5/00

F
G
E

テーマコード(参考)

2 C 056
2 H 186
4 J 039

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-504801 (P2009-504801)
(86) (22) 出願日 平成19年3月30日 (2007.3.30)
(85) 翻訳文提出日 平成20年11月28日 (2008.11.28)
(86) 國際出願番号 PCT/GB2007/001154
(87) 國際公開番号 WO2007/116203
(87) 國際公開日 平成19年10月18日 (2007.10.18)
(31) 優先権主張番号 0607176.5
(32) 優先日 平成18年4月11日 (2006.4.11)
(33) 優先権主張国 英国(GB)
(31) 優先権主張番号 0607179.9
(32) 優先日 平成18年4月11日 (2006.4.11)
(33) 優先権主張国 英国(GB)
(31) 優先権主張番号 0607177.3
(32) 優先日 平成18年4月11日 (2006.4.11)
(33) 優先権主張国 英国(GB)

(71) 出願人 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
(74) 代理人 100140109
弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人 100089705
弁理士 社本 一夫
(74) 代理人 100075270
弁理士 小林 泰
(74) 代理人 100080137
弁理士 千葉 昭男

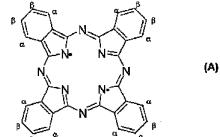
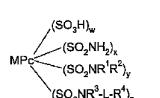
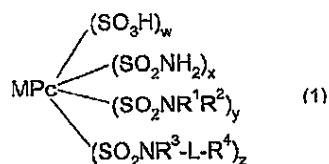
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フタロシアニン及びそのインクジェット印刷への使用

(57) 【要約】

【課題】インクジェットプリンターでの使用に適したイ
ンクを製造する。

【解決手段】式(1)の化合物およびその塩の混合物：



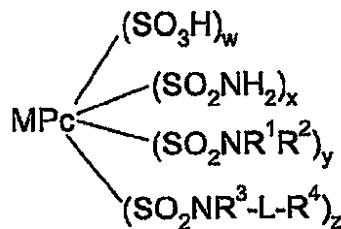
式中、Mは、2H、Si、金属、オキシ金属基、ヒドロ
キシ金属基またはハロ金属基であり；Pcは、式(A)
のフタロシアニン核

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1) 化合物；

【化1】



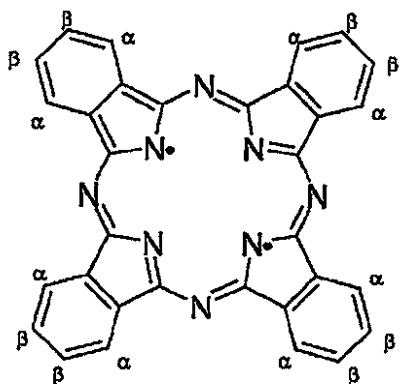
10

式(1)

[式中、Mは、2H、Si、金属、オキシ金属基、ヒドロキシ金属基またはハロ金属基であり；

Pcは、式のフタロシアニン核を表す；

【化2】



20

R¹は、Hまたは任意的に置換されてよいC₁₋₄アルキルであり；

R²は、任意的に置換されてよいアルキルであり；

R³は、Hまたは任意的に置換されてよいC₁₋₄アルキルであり；

R⁴は、任意的に置換されてよいヘテロシクリルである成分を含む基であり；

Lは、直接共有結合または二価結合基であり；

w、x、yおよびzは、それぞれ独立に0より大きく；

yおよびzによって表される置換基は異なっており；さらに

w+x+y+zの合計は、2~4の範囲である。]

およびその塩の混合物。

【請求項 2】

MがCuである、請求項1記載の化合物の混合物

30

【請求項 3】

R¹がHまたはメチルである、請求項1又は2に記載の化合物の混合物。

【請求項 4】

R²が任意的に置換されてよいC₁₋₁₂アルキルである、請求項1~3のいずれか一項に記載の化合物の混合物。

【請求項 5】

R²が任意的に置換されてよいC₁₋₄アルキルである、請求項4記載の化合物の混合物。

【請求項 6】

R²が、-OH、-CO₂H、-SO₃Hおよび-PO₃H₂から選択される1又は2の水溶性基で置換されたC₁₋₄アルキルである、請求項5記載の化合物の混合物。

40

50

【請求項 7】

R^2 が、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ および $-PO_3H_2$ より選択される1又は2の水溶性基を有するフェニル置換基を有する C_{1-4} アルキルである、請求項5記載の化合物の混合物。

【請求項 8】

R^2 が、 $-OH$ 、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ および $-PO_3H_2$ から選択される2以上の水溶性基で置換された C_{1-8} アルキルである、請求項4記載の化合物の混合物。

【請求項 9】

R^2 が $-CH_2CH_2OH$ である、請求項6記載の化合物の混合物。

【請求項 10】

R^3 がH又はメチルである、請求項1～9のいずれか一項に記載の化合物の混合物。 10

【請求項 11】

R^4 が任意的に置換されてよいトリアジニルを含む、請求項1～10のいずれか一項に記載の化合物の混合物。

【請求項 12】

R^4 が少なくとも1個の置換基を有するトリアジニルであって、該置換基が、アミノ、又は、1個あるいは2個の、任意的に置換されてよいアルキルまたは任意的に置換されてよいアリール基で置換されたアミノのいずれかである、請求項11記載の化合物の混合物。

【請求項 13】

R^4 が、アミノまたはジメチルアミノのいずれかである1個の置換基およびフェニルアミノである、別の1個の置換基を有するトリアジニルであり、該フェニルアミノ中、フェニル部分が $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ および $-PO_3H_2$ から選択される1以上の水溶性基を有する、請求項11又は12に記載の化合物の混合物。 20

【請求項 14】

Lが、所望により1個以上のヘテロ原子が挿入された任意的に置換されてよい C_{1-12} アルケニルである、請求項1～13のいずれか一項に記載の化合物の混合物。

【請求項 15】

Lが、任意的に置換されてよい C_{1-4} アルケニルである、請求項14記載の化合物の混合物。

【請求項 16】

Lが $-CH_2CH_2NH-$ である、請求項14又は15に記載の化合物の混合物。 30

【請求項 17】

wが0.1～1.0の範囲内の値を有する、請求項1～16のいずれか一項に記載の化合物の混合物。

【請求項 18】

xが0.1～1.0の範囲内の値を有する、請求項1～17のいずれか一項に記載の化合物の混合物。

【請求項 19】

yが1.0～3.0の範囲内の値を有する、請求項1～18のいずれか一項に記載の化合物の混合物。

【請求項 20】

zが1.0～3.0の範囲内の値を有する、請求項1～19のいずれか一項に記載の化合物の混合物。 40

【請求項 21】

w+x+y+zが4である、請求項1～20のいずれか一項に記載の化合物の混合物。

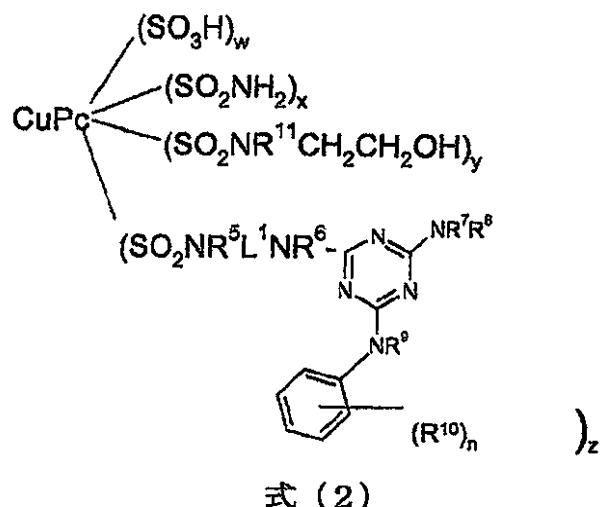
【請求項 22】

R^2 および/または R^4 が、 $-OH$ 、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ および $-PO_3H_2$ からなる基から選択される置換基を1個以上有する、請求項1記載の化合物の混合物。

【請求項 23】

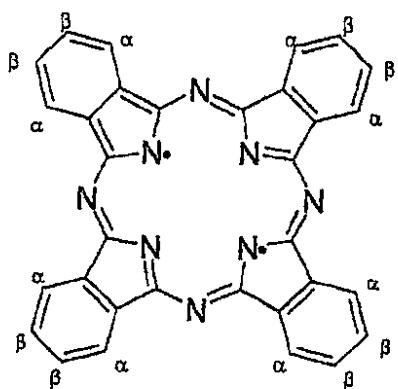
式(2)：

【化3】



[式中、Pcは、式のフタロシアニン核をあらわし；

【化4】

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹およびR¹¹は、独立にHまたはメチルであり；R¹⁰は、-CO₂H、-SO₃Hおよび-PO₃H₂であり；L¹は、任意的に置換されてよいC_{1~4}アルケニルであり；

w、x、yおよびzは、それぞれ独立に0より大きく；さらに、

nは、1、2または3である。]

の請求項1記載の化合物およびその塩の混合物。

【請求項24】

w、x、yおよびzで表される置換基が、フタロシアニン環上の1位を通じてのみフタロシアニン環と結合している、請求項1~23のいずれか一項に記載の化合物の混合物。

【請求項25】

請求項1~24のいずれか一項に記載の式(1)の化合物及びその塩の混合物並びに液体媒体を含む組成物。

【請求項26】

(a) 請求項1~24のいずれか一項に記載の式(1)の化合物及びその塩の混合物を0.01~30重量部；並びに

(b) 液体媒体を70~99.99重量部；

を含む：

請求項25記載の組成物。

【請求項27】

インクジェットプリンターでの使用に適したインクである、請求項25又は26に記載の

10

20

30

40

50

組成物。

【請求項 28】

インクジェットプリンターでの使用に適した請求項27に記載のインクを、インクジェットプリンターを用いて基板上に適用することを含む、該基板上に像を形成させる方法。

【請求項 29】

請求項1～24のいずれか一項に記載の式(1)の化合物及びその塩の混合物を用いて、又は、請求項25～27のいずれか一項に記載の組成物を用いて、又は、は請求項28記載の方法によって印刷された材料。

【請求項 30】

請求項28記載の方法を用いて印刷した写真品質紙上の印刷である、請求項29記載の材料。

10

【請求項 31】

インク室、及び、インクジェットプリンターでの使用に適した、請求項27に記載のインクを含み、該インクが該インク室内にある、インクジェットプリンターカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、化合物、組成物およびインク、印刷方法、印刷基板、ならびにインクジェットプリンターカートリッジに関する。

20

【背景技術】

【0002】

インクジェット印刷は、ノズルを基板と接触させることなく微細ノズルを通して基板上にインクの液滴を放出する、非衝撃式の印刷技術である。本技術に用いられるインクのセットには、イエロー、マジエンタ、シアンおよびブラックのインクが含まれる。

【0003】

高解像デジタルカメラおよびインクジェットプリンターの出現に伴い、一般的に、インクジェットプリンターを用いて写真をプリントする消費者が増えている。このことが、従来のハロゲン化銀写真の経費および不便さを除き、迅速かつ便利に印刷を提供する。

【0004】

インクジェットプリンターは、他の方式の印刷および現像以上に多くの長所を持つが、依然として技術的な課題が存在する。例えば、インク媒体に可溶でありながら、紙上に印刷する場合に過度に流れたり又はにじんだりしないインク着色料を提供するという矛盾した要求がある。インクは、印刷後、紙がくっつくことをさけるために、迅速に乾燥させる必要があるが、プリンター内で用いられる微細ノズル上にクラストを形成してはならない。特に、消費者はインクジェットインクカートリッジを数ヶ月間保有する可能性があるため、プリンター内に用いられる微細ノズルを詰まらせる可能性のある粒子形成を回避するために、貯蔵安定性もまた重要である。さらに、写真品質再生を有することが特に重要なことに加えて、得られた像は、光またはオゾンのような一般的な酸化性ガスに曝露することにより急速に色あせしてはならない。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

インクジェットプリンターに用いられている大部分のシアン着色料は、フタロシアンを基本としており、露光およびオゾンとの接觸による色あせおよび色合いの変化の問題は、このクラスの染料で特に激しい。

【課題を解決するための手段】

【0006】

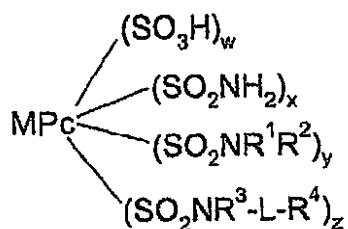
本発明は、式(1)の化合物：

【0007】

40

50

【化1】



式(1)

10

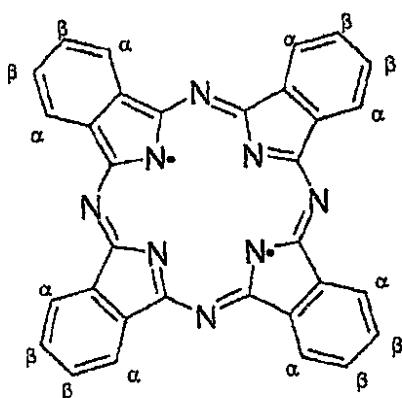
【0008】

式中；Mは、2H、Si、金属、オキシ金属(oxymetal)基、ヒドロキシ金属(hydroxymeta l)基またはハロ金属(halometal)基であり；

Pcは、式のフタロシアニン核を表し；

【0009】

【化2】



20

【0010】

R¹は、Hまたは任意的に置換されてよいC₁₋₄アルキルであり；

R²は、任意的に置換されてよいアルキルであり；

R³は、Hまたは任意的に置換されてよいC₁₋₄アルキルであり；

R⁴は、任意的に置換されてよいヘテロシクリルである成分を含む基であり；

Lは、直接共有結合または二価の結合基であり；

w、x、yおよびzは、それぞれ独立に0より大きく；

yおよびzによって表わされた置換基は、異なり；さらに、

w+x+y+zの合計は、2から4の範囲内である；

およびその塩の混合物を提供する。

【0011】

Mは、好ましくは、2Li、2Na、2K、Mg、Ca、Ba、Al、Si、Sn、Pb、Rh、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、AlX、GaX、InXまたはSiX₂であり、式中Xは、OHまたはCl、より好ましくはSc、Ti、Va、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、NiおよびCu、特にCuまたはNi、とりわけ特にCuである。

【0012】

好ましくは、R¹は、H；非置換のC₁₋₄アルキル（特にメチル）；または、1個あるいは2個、特に1個の水溶性基、特に-OH、-CO₂H、-SO₃Hおよび-PO₃H₂から選択された水溶性基で置換されたC₁₋₄アルキル；である。より好ましくは、R¹は、Hまたはメチルである。

【0013】

40

50

好ましくは、R²は、任意的に置換されてよいC₁₋₁₂アルキルである。

【0014】

一つの好ましい実施態様では、R²は、任意的に置換されてよいC₁₋₄アルキル、特には1個または2個、特に1個の水溶性基、特に-OH、-CO₂H、-SO₃Hおよび-PO₃H₂から選択された水溶性基で置換されたC₁₋₄アルキルである。R²が、-CH₂CH₂OH、-CH₂CH₂SO₃Hまたは-CH₂CHOHCH₂OHであることが特に好ましい。

【0015】

もう一つの好ましい実施態様では、R²は、アリール、特にフェニル、または1個あるいは2個、特に2個の水溶性基、特別には-CO₂H、-SO₃Hおよび-PO₃H₂から選択された水溶性基を持つヘテロシクリル置換基を有するC₁₋₄アルキルである。

10

【0016】

第三の好ましい実施態様では、R²は、2個以上の水溶性基、特に-OH、-CO₂H、-SO₃Hおよび-PO₃H₂から選択された水溶性基で置換されたC₁₋₈アルキルである。第三の好ましい実施態様では、R²は、2個以上、好ましくは4個以上の-OH基、および任意的にその他の置換基、特に-CO₂H、-SO₃Hおよび-PO₃H₂からなる基より選択された置換基で置換されたC₁₋₈アルキルであることが、特に好ましい。

【0017】

好ましくは、R³は、H；非置換C₁₋₄アルキル(特にメチル)；または1あるいは2、特に1個の水溶性基、特に-OH、-CO₂H、-SO₃Hおよび-PO₃H₂から選択される水溶性基で置換されたC₁₋₄アルキル；である。より好ましくは、R³は、H又はメチルである。

20

【0018】

好ましくは、R⁴は、任意的に置換されてよいトリアジニルを含む基である。

【0019】

R⁴の任意的に置換されてよいトリアジニル成分は、好ましくは、少なくとも1個、好ましくは2個の置換基を持ち、該置換基は、アミノ、または1個あるいは2個の任意的に置換されてよいアルキル又は任意的に置換されてよいアリール基で置換されたアミノのいずれかである。R⁴は、アミノまたはジメチルアミノのいずれかである1個の置換基、およびアリールアミノ、特にフェニルアミノである他の置換基を有するトリアジニルであって、前記アリール部分、特にフェニル部分は、-CO₂H、-SO₃Hおよび-PO₃H₂、特に-SO₃Hから選択される1個以上の水溶性基を有するトリアジニルであることが好ましい。。

30

【0020】

R²および/またはR⁴は、-OH、-CO₂H、-SO₃Hおよび-PO₃H₂からなる基より選択される1以上の置換基を有することが、特に好ましい。

【0021】

Lは、好ましくは、任意的に1個以上のヘテロ原子が挿入された、任意的に置換されてよいC₁₋₁₂アルケニルであり、より好ましくは、Lは、任意的に置換されてよいC₁₋₈アルケニル、特に、任意的に置換されてよいC₁₋₄アルケニルである。Lは、-C₁₋₄アルケニル-NQ-であることが特に好ましく、式中、Qは、H、任意的に置換されてよいアルキル(特に任意的に置換されてよいC₁₋₄アルキル)、または任意的に置換されてよいアリール(特に任意的に置換されてよいフェニル)である。Lは-CH₂CH₂NH-であることが、特に好ましい。

40

【0022】

好ましくは、wは、0より大きく1.0までの範囲内、特に0より大きく0.25までの範囲内の値を有する。また、wは、0.1から1.0までの範囲内、より好ましくは0.1から0.25までの範囲内の値を有することが、好ましい。

【0023】

第二の実施態様では、wが1.0より大きいことが好ましい。

【0024】

50

好ましくは、 x は、0 より大きく 1.0 までの範囲内、特に 0 より大きく 0.25 までの範囲内の値を有する。また、 x は、0.1 から 1.0 までの範囲内、より好ましくは 0.1 から 0.5 までの範囲内、特に 0.1 から 0.25 までの範囲内の値を有することが好ましい。

【0025】

好ましくは、 y は、1.0 から 3.0 の範囲内の値を有する。

【0026】

好ましくは、 z は、1.0 から 3.0 の範囲内の値を有する。

【0027】

好ましくは、 $w + x + y + z$ は、3 から 4 の範囲内である。 $w + x + y + z$ が 4 であることが、特に好ましい。 10

【0028】

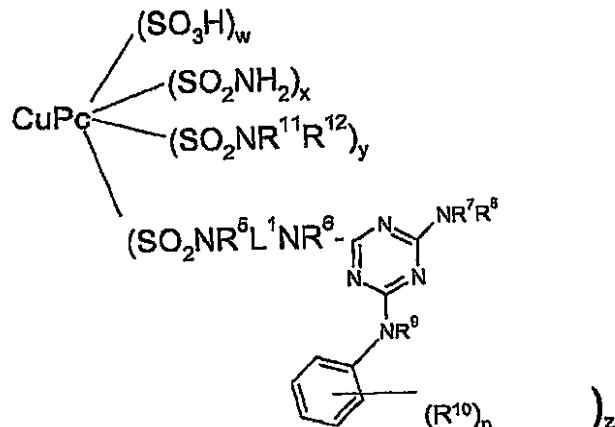
好ましい実施態様では、 w 、 x 、 y および z によって表される置換基は、フタロシアニン環上の 1 位を通じてのみフタロシアニン環に結合される。

【0029】

本発明の一つの好ましい実施態様は、式(2)の化合物：

【0030】

【化3】



式(2)

20

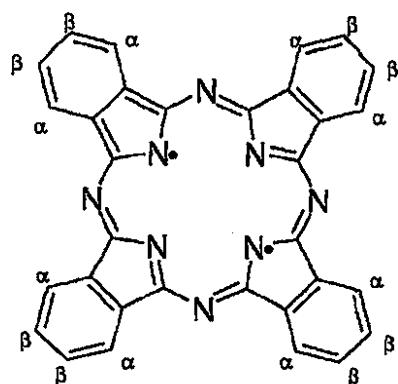
30

【0031】

式中、Pc は、式のフタロシアニン核を表す；

【0032】

【化4】



40

【0033】

R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{11} は独立に H またはメチルであり；

R^{10} は、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ および $-PO_3H_2$ であり；

50

R^{12} は、 $-CH_2CH_2OH$ 、 $-CH_2CH_2SO_3H$ または $-CH_2CHOHCH_2OH$ であり；
 L^1 は、任意的に置換されてよい C_{1-4} アルケニルであり；
 w 、 x 、 y および z は、それぞれ独立に0より大きく；
 $w + x + y + z$ の合計は3～4の範囲内であり；
 n は、1、2または3であり；
 R^{10} は、好ましくは $-CO_2H$ または $-SO_3H$ 、より好ましくは $-SO_3H$ であり；
 L^1 は、 $-CH_2CH_2-$ であることが好ましく；
 n は、好ましくは1または2であり、より好ましくは n は2である：
 およびその塩の混合物を提供する。

【0034】

10

w 、 x 、 y および z の選択ならびにこれら置換基の合計は、式(1)化合物について上記の通りである。

【0035】

好ましくは、 w 、 x 、 y および z で表される置換基は、フタロシアニン環の-位にのみ、結合している。

【0036】

20

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 L および L^1 (またはその中の好ましい基)の上に存在してよい好ましい任意的な置換基は、独立に；任意的に置換されてよいアルコキシ(好ましくは C_{1-4} アルコキシ)、任意的に置換されてよいアリール(好ましくはフェニル)、任意的に置換されてよいアリールオキシ(好ましくはフェノキシ)、任意的に置換されてよいヘテロ環、ポリアルキレンオキシド(好ましくはポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシド)、カルボキシ、ホスフェート、スルホ、ニトロ、シアノ、ハロ、ウレイド、 $-SO_2F$ 、ヒドロキシ、エステル、 $-NR^aR^b$ 、 $-COR^a$ 、 $-CONR^aR^b$ 、 $-NHCOR^a$ 、カルボキシエステル、スルホンおよび $-SO_2NR^aR^b$ ：から選択され、式中、 R^a および R^b はそれぞれ独立にH又は任意的に置換されてよいアルキル(特に C_{1-4} アルキル)である。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 がアリールである場合、該基は、さらに、任意的に置換されてよいアルキル(特に C_{1-4} -アルキル)置換基を有してよい。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 L および L^1 (またはその中の好ましい基)について記載されたすべての置換基の任意的な置換基は、同一リストの置換基から選択することができる。

【0037】

30

また、式(1)の化合物は、好ましくは纖維反応基を含まない。用語「纖維反応基」は、この技術分野で周知であり、例えば、EP 0 3 5 6 0 1 4 A 1に記載されている。纖維反応基は、適当な条件下で、セルロース纖維内に存在するヒドロキシル基、または天然纖維内に存在するアミノ基と反応し、纖維と染料の間に共有結合を形成できる。式(1)の化合物から除外される纖維反応基の例としては：硫黄原子に対して-位に硫酸エステルを含む脂肪族スルホニル基、例えば-スルフェファト-エチルスルホニル基；脂肪族カルボン酸の-、-不飽和アシルラジカル、例えばアクリル酸、-クロロ-アクリル酸、-ブロモアクリル酸、プロピオン酸、マレイン酸ならびにモノ-およびジ-クロロマレイン酸；また、アルカリ存在下でセルロースと反応する置換基を含む酸のアシルラジカル、例えば、クロロ酢酸、-クロロおよび-ブロモ-ブロピオン酸、ならびに-および-ジクロロ-およびジブロモ-ブロピオン酸、またはビニルスルホニル-あるいは-クロロエチルスルホニル-あるいは-スルフェートエチル-スルホニル-エンド-メチレンシクロヘキサンカルボン酸のような、ハロゲン化脂肪酸のラジカルを挙げることができる。セルロース反応基のその他の例としては、テトラフルオロシクロブチルカルボニル、トリフルオロ-シクロブテニルカルボニル、テトラフルオロシクロブチルエテニルカルボニル、トリフルオロ-シクロブテニルカルボニル；活性化ハロゲン化1,3-ジシアノベンゼンラジカル；ならびにヘテロ環内に1個、2個または3個の窒素原子、および環の炭素原子上に少なくとも一つのセルロース反応置換基を含むヘテロ環式ラジカル、例えばハロゲン化トリアジニルが挙げられる。

【0038】

40

50

式(1)の化合物上の酸性および塩基性基、特に酸性基は、塩の形であることが好ましい。このように、本明細書中に示された式には、塩の形の化合物が含まれる。

【0039】

好ましい塩は、アルカリ金属塩、特にリチウム、ナトリウムおよびカリウム；アンモニウムおよび置換アンモニウム塩($(CH_3)_4N^+$)などの第4級アミンを含む)ならびにその混合物である。特に好ましいのは、ナトリウム、リチウム、アンモニアおよび揮発性アミンを有する塩、とりわけ特にナトリウム塩である。式(1)の化合物を、既知の技術を用いて塩に転化しても良い。

【0040】

式(1)の化合物は、本明細書中に示した形とは別に、互変異性の形で存在してよい。該互変異性体は、本発明の範囲内に含まれる。

【0041】

式(1)の化合物は、本技術分野で既知の任意の方法によって製造できる。

【0042】

好ましくは、式(1)の化合物を、塩化スルホニル基およびアンモニアを有する硫酸基を持つフタロシアニンと、式 HNR^1R^2 および $HN(R^3)-L-R^4$ の化合物(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および L は以前に定義したとおりである)を縮合することにより製造する。式 HNR^1R^2 の多くの化合物は、例えばエタノールアミンとして市販されており、その他は、当業者らによって容易に製造できる。 $HN(R^3)-L-R^4$ の化合物は、当業者らによって、例えば塩化シアヌルを適当なアミンと反応させることによって、容易に製造される。縮合は、好ましくは水中、7より上のpHで行われる。典型的には、縮合は、30-70の温度で行われ、通常24時間以内に完了する。アンモニアならびに式 HNR^1R^2 および $HN(R^3)-L-R^4$ の化合物を混合物として用いることができ、または、該フタロシアニン化合物と順次、縮合することができる。

【0043】

塩化スルホニル基および硫酸基を有するフタロシアニンを、例えば、クロロスルホン酸および所望によりクロル化剤(例えば、 $POCl_3$ 、 PCl_5 、 PCl_3 または塩化チオニル)を用いて、フタロシアニン顔料をクロロスルホン化することによって製造できる。

【0044】

w、x、yおよびzによって表される置換基が-位を通じてのみフタロシアニン環と結合しなければならない場合、スルホン化フタロシアニンは、4-スルホフタル酸またはその適当なスルホン化類似体の環化を含む方法によって入手できることが好ましい。フタル酸の好ましいスルホン化類似体には、フタロニトリル、イミノイソインドリン、無水フタル酸、フタルイミドまたはフタルアミドが含まれる。

【0045】

環化反応は、(必要であれば)好適なアンモニア源、および(必要であれば)適当な金属塩、例えば $CuCl_2$ 、および1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデク-7-エン(DBU)などの塩基の存在下で行われる。

【0046】

該環化反応によって形成された-テトラスルホフタロシアニンを、次に、クロロスルホン酸、 $POCl_3$ 、 PCl_5 または塩化チオニルの様な塩化剤と(単独または混合物として)反応させて、-スルホニルクロリド基および-スルホン酸基を有するフタロシアニンを得る。、次に、アンモニアならびに式 HNR^1R^2 および $HN(R^3)-L-R^4$ 化合物と上記の方法に従って反応させることによって、-位にのみ置換基を有する式(1)の化合物を生成させる。

【0047】

式(1)の化合物は、魅力的なシアンの色合いを持ち、インクジェット印刷インクの製造での使用に価値ある着色料である。該混合物には、溶解度、貯蔵安定性、ならびに、水、オゾンおよび光に対しての堅ろう度のバランスが良いという利点がある。

【0048】

10

20

30

40

50

本発明の第二の態様では、本発明の第一態様に記載された式(1)の化合物およびその塩の混合物、ならびに液体媒体を含む組成物が提供される。

【0049】

本発明の第二の態様による好ましい組成物には、

(a) 0.01 - 30部の本発明の第一態様に記載の式(1)の化合物およびその塩の混合物；ならびに、

(b) 70 - 99.99部の液体媒体；

が含まれる(部はいずれも重量部である。)。

【0050】

好ましくは、(a)+(b)の部の数は100である。

10

【0051】

成分(a)の部の数は、好ましくは0.1から20、より好ましくは0.5から15、特に1から10部である。成分(b)の部の数は、好ましくは80から99.9、より好ましくは85から99.5、特に95から99である。

【0052】

好ましくは、成分(a)は、成分(b)中に完全に溶解している。好ましくは、成分(a)は、成分(b)中に、20で少なくとも10%の溶解度を有する。このことは、より薄いインクを製造するために用いることができる液体染料濃縮物の製造を可能にし、液体媒体の保管中に蒸発が起こっても、染料の沈殿が生じる可能性を低くする。

【0053】

インクを、高濃度シアンインク、低濃度シアンインク、または高濃度および低濃度インクの両方として、インクジェットプリンター内に組み込むことができる。後者の場合、解像度および印刷像品質を向上させることができる。このように、本発明はまた、成分(a)が約2.5～7部、より好ましくは2.5～5部(高濃度インク)の量で存在する；または成分(a)が0.5～2.4部、より好ましくは0.5～1.5部(低濃度インク)の量で存在する；組成物(好ましくはインク)を提供する。

20

【0054】

好ましい液体媒体としては、水、水と有機溶媒の混合物、および水を含まない有機溶媒が挙げられる。好ましくは、液体媒体としては、水と有機溶媒の混合物または水を含まない有機溶媒が挙げられる。

30

【0055】

液体媒体(b)が水と有機溶媒の混合物を含む場合、有機溶媒に対する水の重量比は、好ましくは99:1から1:99、より好ましくは99:1から50:50、特に95:5から80:20である。

【0056】

水と有機溶媒の混合物に存在する有機溶媒は、水混和性有機溶媒またはそれらの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には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、シクロヘキサノールおよびシクロヘキサノール；直線状アミド、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；ケトンおよびケトン-アルコール、好ましくはアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサンおよ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およびジオキサン；ジオール、好ましくは2～12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、ヘキシレングリコールおよびチオジグリコール、ならびにオリゴ-およびポリ-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およびポリプロピレングリコール；トリオール、好ましくはグリセロールおよび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2～12個の炭素原子を有するジオールのモノ-C₁₋₄-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

40

50

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]-エタノールおよびエチレングリコールモノアリルエーテル；環状アミド、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、カプロラクタムおよび1,3-ジメチルイミダゾリドン；環状エステル、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；ならびにスルホン、好ましくはスルホランが含まれる。

【0057】

好ましくは、液体媒体には、水および2種類以上、特に2～8種類の水混和性有機溶媒が含まれる。

【0058】

特に好ましい水混和性有機溶媒は、環状アミド、特に2-ピロリドン、N-メチル-ピロリドンおよび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およびトリエチレングリコール；ならびに、ジオールのモノ-C₁₋₄-アルキル-およびC₁₋₄-アルキル-エーテル、より好ましくは2～12個の炭素原子を有するジオールのモノ-C₁₋₄-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。

【0059】

水および1種類以上の有機溶媒の混合物を含む更なる好適な液体媒体の例は、U.S. 4,963,189、U.S. 4,703,113、U.S. 4,626,284およびE.P.-A-425,150に記載されている。

10

20

【0060】

液体媒体が水を含まない有機溶媒を含んでなる（即ち水が1重量%より少ない）場合、該溶媒は、好ましくは、30～200の沸点、より好ましくは40～150、特に50～125の沸点を有する。有機溶媒は、水-非混和性、水混和性またはそれらの溶媒の混合物であつてよい。好ましい水混和性有機溶媒は、任意の前記水混和性有機溶媒およびその混合物である。好ましい水-非混和性溶媒には、例えば、脂肪族炭化水素；エステル、好ましくは酢酸エチル；塩素化炭化水素、好ましくはCH₂Cl₂；および、エーテル、好ましくはジエチルエーテル；ならびにその混合物、が含まれる。

【0061】

液体媒体が水-非混和性有機溶媒を含んでなる場合、液体媒体中のフタロシアニン染料の混合物の溶解性を高めるために、好ましくは極性溶媒を含む。極性溶媒の例としては、C₁₋₄-アルコールが含まれる。

30

【0062】

前記の好ましい例を考慮すると、液体媒体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）および/またはアルコール（特にC₁₋₄-アルカノール、とりわけ特にエタノールまたはプロパノール）を含むことが特に好ましい。

【0063】

水を含まない有機溶媒は、単一の有機溶媒または2種類以上の有機溶媒の混合物であつてよい。液体媒体が水を含まない有機溶媒である場合、該媒体は、2～5種類の異なる有機溶媒の混合物であることが好ましい。このことは、液体媒体がインクの乾性および保管安定性に都合のよい調整を行うことができるように選択されることを可能にする。

40

【0064】

水を含まない有機溶媒を含む液体媒体は、乾燥時間の早さが求められる場合、特に疎水性および非吸収性基板（例えばプラスチック、金属およびガラス）上に印刷する場合に、特に有効である。

【0065】

もちろん、液体媒体は、インクジェット印刷インクに慣用的に用いられている更なる成分、例えば粘性および表面張力調整剤、腐食抑制剤、殺生物剤、焦げ付き減少添加物ならびにイオン性または非イオン性の界面活性剤を含んでよい。

【0066】

50

通常必要であるわけではないが、更なる着色料をインクに添加して、シェードおよび性能を変更することができる。そのような着色料の例には、C. I. Direct Yellow 86、132、142および173；C. I. Direct Blue 307；C. I. Food Black 2；C. I. Direct Black 168および195；ならびにC. I. Acid Yellow 23が含まれる。

【0067】

本発明による組成物は、インクジェットプリンターでの使用に適したインクであることが好ましい。インクジェットプリンターでの使用に適したインクは、微細ノズルを詰まらせる原因となることなく、インクジェット印刷ヘッドを通して繰り返し噴出できるインクである。

10

【0068】

インクジェットプリンターでの使用に適したインクは、25で、好ましくは20cPより小さい、より好ましくは10cPより小さい、特に5cPより小さい粘度を有する。

【0069】

インクジェットプリンターでの使用に適したインクは、総量で、好ましくは、500ppm未満、より好ましくは250ppm未満、特に100ppm未満、とりわけ特に10ppm未満の二価および三価の金属イオン（インク中に加えられた、式（1）の着色料又いは任意のその他の着色料若しくは添加剤物に結合した任意の二価および三価の金属イオンを除く）を含有する。

20

【0070】

好ましくは、インクジェットプリンターでの使用に適したインクを、10μm未満、より好ましくは3μm未満、特に2μm未満、とりわけ特に1μm未満の平均ポアサイズを有するフィルターを通じてろ過した。このろ過は、（裸眼では見えないこともあるが）ろ過していない溶液中には常に存在し、多くのインクジェットプリンター内で認められる微細ノズルを詰まらせる可能性のある微細粒子物質を除去する。

【0071】

好ましくは、インク-ジェットプリンター内での使用に適したインクは、総量で500ppm未満、より好ましくは250ppm未満、特に100ppm未満、とりわけ特に10ppm未満のハロゲン化物イオンを含有する。

30

【0072】

本発明の第三の態様は、基板上に像を形成するための方法を提供し、該方法は、本発明の第二の態様に従って、イオンジェットプリンタの手段によって、インクジェットプリンター内の使用に適したインクを基板上に塗布することを含む。

【0073】

インクジェットプリンターは、好ましくは、小さいオリフィスを通して基板上に噴出する液滴の形で、基板上にインクを塗布する。好ましいインクジェットプリンターは、圧電インクジェットプリンターおよびサーマルインクジェットプリンターである。サーマルインクジェットプリンターでは、オレフィスに隣接した抵抗器によって、プログラムされた熱パルスをリザーバー内のインクに付加し、それによって、基板とオレフィスの間に相対変動が起こる間に、インクをオレフィスから液滴の形で基板に向かって噴出させる。圧電インクジェットプリンターでは、小結晶の振動がオレフィスからインクを噴出させている。これらとは別に、例えば国際特許出願WO00/48938および国際特許出願WO00/55089に記載のように、インクを、可動パドル（paddle）またはプランジャー（plunger）に接続した電気機械アクチュエーターによって噴出させることもできる。

40

【0074】

基板は、好ましくは、紙、プラスチック、織物、金属またはガラス、より好ましくは、紙、オーバーヘッドプロジェクタースライドまたは織物素材、特に、紙である。

【0075】

好ましい紙は、普通紙、または酸、アルカリあるいは中性の処理紙である。光沢紙が特に好ましい。写真品質紙は、特に好ましい。写真品質紙は、典型的にはハロゲン化銀写真

50

印刷で見られるのと類似の仕上がりが得られる高光沢紙である。

【0076】

本発明の第四の態様は、本発明の第一態様に記載の式(1)の化合物およびその塩の混合物によって、又は、本発明の第二の態様による組成物によって、又は本発明の第三の態様による方法で印刷された、素材、好ましくは、紙、プラスチック、織物、金属またはガラス、より好ましくは紙、オーバーヘッドプロジェクタースライドまたは織物素材、特には、紙、とりわけ特に、普通紙、コート紙または処理紙を提供する。

【0077】

本発明の第四の実施態様の印刷された素材は、本発明の第三の態様による方法を用いて印刷された写真品質紙上の印刷であることが、特に好ましい。

10

【0078】

本発明の第五の態様は、インクジェットプリンターでの使用に適した容器およびインクを含むインクジェットプリンターカートリッジを提供する。このカートリッジにおいて、インクは容器内にあり、該インクは本発明の第二の実施態様に記載したインクである。カートリッジは、別々のチャンバー内に、本発明の第二の態様に記載の高濃度インクおよび低濃度インクを含んでいてもよい。

【0079】

さらに、本発明は、以下の実施例によって説明される。また、実施例中の部および%はすべて、特に記載しない限り、重量に基づく。

20

【実施例】

【0080】

式(1)の化合物の分析

以下の全実施例において、フタロシアニンは、4-スルホフタル酸の環化によって形成され、以下の全実施例において、生成物が4種類の置換基(即ち、 $w + x + y + z = 4$)を有することを、マススペクトルで確認した。 w 、 x 、 y および z の比率は、反応混合物の組成を基に予想した量として与えられるか、または元素分析により決定したかのいずれかである。元素分析によって得られた結果では、 $w + x + y + z$ は正確には4にならない場合がある。当業者らはこれに驚くことはなく、この矛盾は不純物の存在によるものであることを知っている。これらの不純物の存在ならびに x 、 y および z の概算値への不純物の影響は、当業者には周知のことであり、当業者は $x + y + z$ の値が4を越えるべきでないと予想し、且つ、基の比率の指標として x 、 y および z の実験定量値を取り扱うであろう。また、本発明によるいくつかの化合物と共に、本方法を用いて、スルホアミド置換基の相違を識別することはできない。これらの例では、 x 、 y および z は、識別できない全スルホニアミド基の合計、例えば($x + y + z$)または($y + z$)、として用いられる。元素分析によって化合物を分析することができない場合でも、 w 、 x 、 y および z の予想値は得られる。

30

【0081】

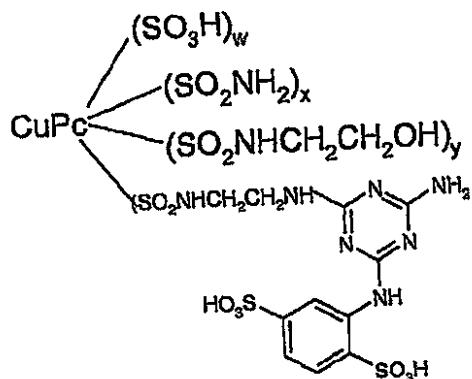
実施例1

下式の化合物の混合物の製造

【0082】

40

【化5】



10

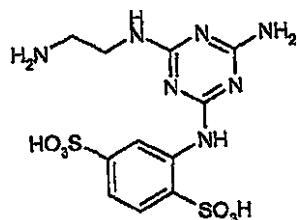
【0083】

段階1

下式の化合物の製造

【0084】

【化6】



20

【0085】

アセトン (150ml) 中に溶解した塩化シアヌル (27.68g) を、氷 / 水 (100g / 150ml) のスラリーに 0 ~ 5 度加えた。水 (150ml) 中の 2,5-ジスルホアニリン (41.4g) 溶液 pH 4 ~ 5 を、攪拌しながら懸濁液に滴下して加えた。次に、反応物を、5 度以下、pH 4 ~ 5 で 2 時間攪拌した。2 時間攪拌後、2M 水酸化ナトリウム溶液で pH を 7 に、温度を 20 ~ 25 度に上げ、1 時間置いた。次に、アンモニア (9.1ml) を加え、pH を 2M 水酸化ナトリウムで 9 ~ 9.5 に調整し、反応物をその後室温で一晩攪拌した。次の日、反応混合物を 80 度で 1 時間加熱し、エチレンジアミン (99ml) を加え、反応混合物を 80 度で 2 時間加熱した。次に、反応混合物を 40 度に冷却し、塩化ナトリウムを加えて、20% 溶液を得た。その後、反応混合物の pH を、濃 HCl で 1 に下げ、沈殿した固体をろ過で集め、20% 塩化ナトリウム溶液で洗浄した。次に、粗生成物を、メタノール中 60 度でスラリーにし、ろ過し乾燥させると、生成物 (56.1g) が得られた。

30

【0086】

段階2

40

4-スルホフタル酸カリウム (56.8g)、尿素 (120g)、CuCl₂ (6.9g)、モリブデン酸アンモニウム (1.2g) および 1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン (DBU) (7.5g) を、反応容器中で混合した。次に、混合物をステージ中、130 / 30 分間、150 / 30 分間、180 / 30 分間、さらに 220 度で 2 時間以上暖め、形成された融解物を 220 度でさらに 2 時間攪拌した。形成された固体を温水 (4 × 200ml) で 4 回抽出し、抽出物をろ過して不溶性物質を取り除いた。得られたろ液を、60 ~ 70 度の間で攪拌し、次に充分な塩化ナトリウムを加え、7% の食塩水を得た。攪拌を継続し、沈殿した固体をろ過し、10% 食塩水 (200ml) で洗浄し、真空により吸引乾燥した。得られた湿気のある固体 (77.6g) をアセトン中でスラリーにし、ろ過し、最初に室温で、次に 50 度で、乾燥した。

50

【0087】

段階3

塩化ホスホリル(POCl_3) (7.2ml)をクロロスルホン酸(67ml)に5~10分以上かけて滴下して加え、その間温度を30より低く保った。 POCl_3 をすべて加えたら、段階2の生成物(22g)を数回に分けて加え、その間反応温度を65より低く保った。その後、反応混合物の温度を徐々に138~140に上げ、反応物をこの温度に5.5時間保ち、その後室温で一晩攪拌した。次の日、反応混合物を水/氷(100g/300g)に加えた。沈殿した固体をろ過し、氷冷水で洗浄し、真空ポンプを用いて吸引乾燥した。

【0088】

10

段階4

段階3で得た湿潤ペーストの半分(100ml水中)を、エタノールアミン(1.22g)、段階1の生成物(9.26g)および水(100ml)の混合物に、0~5で加え、pHを5Mアンモニア溶液で9.5に調整した。この混合物を0~10(pH 9.5)で2時間、室温で一晩、さらに40、pH 9~9.5で2時間攪拌した。反応温度を80に上げ、pHをNaOH溶液で12に調整し、その後、混合物をさらに2時間攪拌した。終了時に反応混合物を室温まで冷却し、pHをHCl溶液で9に下げた。その後、塩化ナトリウムを加えて20%溶液を得、pHをHCl溶液で2に下げた。沈殿した固体をろ過し、水に溶解し、透析し、乾燥すると、9.51gの表題生成物($w = 0.8$ 、 $x = 0.5$ および $y + z = 2.6$)が得られた。

20

【0089】

実施例2

実施例2の化合物を、実施例1と同様の手順で製造したが、段階4では、エタノールアミン(0.61g)および段階1の生成物(4.63g)を用いて、8.65gの生成物($w = 1.4$ 、 $x = 1.1$ および $y + z = 1.6$)を得た。

【0090】

実施例3

実施例3の化合物を実施例1と同様の手順で製造したが、段階4では、エタノールアミン(0.61g)および段階1の生成物(9.26g)を用いて、10.33gの生成物($w = 1.2$ 、 $x = 0.1$ 、および $y + z = 2.6$)を得た。

30

【0091】

実施例4

実施例1の化合物を実施例1と同様の手順で製造したが、段階4では、エタノールアミン(1.22g)および段階1の生成物(2.32g)を用いて、7.72gの生成物($w = 1.6$ 、 $x = 1.0$ 、および $y + z = 1.2$)を得た。

40

【0092】

実施例5

実施例1の化合物を実施例1と同様の手順で製造したが、段階4では、エタノールアミン(1.22g)および段階1の生成物(9.07g)を用いて、9.51gの生成物を得た。用いた反応物の比率および反応条件から、 w は0~0.1の間であり、 x は1.0であり、 y は2であり z は1であるはずであると予想される。

【0093】

実施例6

実施例1の化合物を実施例1と同様の手順で製造したが、段階4では、エタノールアミン(0.61g)および段階1の生成物(2.27g)を用いて、8.19gの生成物を得た。用いた反応物の比率および反応条件から、 w は0~0.1の間であり、 x は0.1であり、 y は1であり、 z は2.8であるはずであると予想される。

【0094】

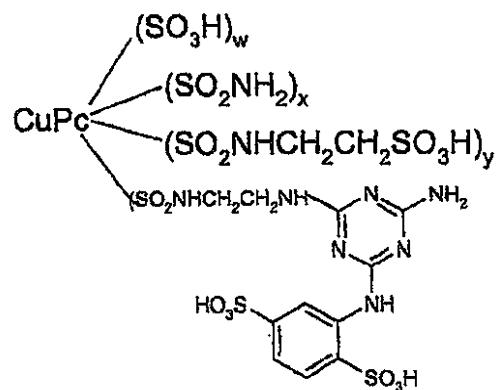
実施例7

下式の化合物の混合物の製造：

50

【0095】

【化7】



10

【0096】

(式中、置換基はすべて -位を通じて結合している。)

段階1～3を、実施例1に記載の通りに行った。

【0097】

段階4

段階3で得た湿潤ペーストの半分(150ml水中)を、タウリン(2.2g)、段階1の生成物(7.85g)、1M塩化アンモニウム溶液(2.5ml)および水(100ml)の混合物に0～5で加え、pHをNaOH溶液で9～9.5に調整した。本混合物を0～10で2時間、室温で一晩、次に40～50で2時間攪拌し、pHを9～9.5の範囲内に保った。次に、反応温度を70～80に上げ、pHをNaOH溶液で12に調整した。次に、混合物をさらに2時間攪拌した。終了時に、反応混合物を室温に冷却し、pHをHCl溶液で9.5に下げた。その後、反応混合物を脱イオン水で透析し、次に、乾燥させると、生成物12.8gが得られた。用いた反応物の比率および反応条件から、wは0.25であり、xは0.25であり、yは1.75であり、zは1.75であるはずであると予想される。

20

【0098】

実施例8

実施例8の化合物を、実施例7と同様の手順で製造したが、段階4では、タウリン(2.4g)、実施例1段階1の生成物(8.53g)および1M塩化アンモニウム溶液(1ml)を、タウリン(2.2g)、実施例1段階1の生成物(7.85g)および1Mアンモニア溶液(2.5ml)の代わりに用いて、生成物12.9gを得た。用いた反応物の比率および反応条件から、wは0.1であり、xは0.1であり、yは1.9であり、zは1.9であるはずであると予想される。

30

【0099】

実施例9段階1

塩化ホスホリル(5.8ml)をクロロスルホン酸(54ml)に5～10分かけて滴下で加え、その間温度を30より低く保った。全POCl₃を加えたならば、実施例1段階2の生成物(17.3g)を部分分割して加え、その間反応温度を65より低く保った。その後、反応混合物の温度を徐々に138～140に上げ、この温度で5.5時間、反応を行い、その後室温で一晩攪拌した。次の日、反応混合物を水/氷(100g/300g)に加えた。沈殿した固体をろ過し、氷冷水で洗浄し、真空ポンプを用いて吸引乾燥した。

40

【0100】

段階2

段階1の湿潤ペーストの半分(水150ml中)を、タウリン(1.76g)、実施例

50

1段階1の生成物(6.3g)、1M塩化アンモニウム溶液(2ml)および水(100ml)の混合物に、0~5で加え、pHを2Mアンモニア溶液で9に調整した。この混合物を0~10(pH9)で2時間、室温で一晩、次に40~50で3時間、pHをアンモニア溶液で9~9.2の範囲内に保ちながら、攪拌した。反応温度を70~80

に上げ、pHをNaOH溶液で12に調整し、反応混合物をさらに2時間攪拌した。終了後、反応混合物を室温に冷却し、pHを濃HCl溶液で9に下げた。次に、反応混合物を脱イオン水で透析し、その後乾燥させると、8.4gの生成物(w=0.2、x=0.9およびy+z=2.8)が得られた。

【0101】

実施例10

実施例10の生成物を、実施例9と同様の手順で製造したが、タウリン(1.76g)、実施例1段階1の生成物(6.3g)および1M塩化アンモニウム溶液(2ml)の代わりに、タウリン(1.92g)、実施例1段階1の生成物(6.82g)および1M塩化アンモニウム溶液(0.8ml)を用いて、9.5gの生成物(w=0.2、x=1.1、およびy+z=2.6)が得られた。

【0102】

実施例11

段階1

塩化ホスホリル(7.2ml)をクロロスルホン酸(67ml)に5~10分かけて滴下で加え、その間温度を30より低く保った。全POCl₃を加えたならば、実施例1の段階2の生成物(22g)を部分分割して加え、その間反応温度を65より低く保った。その後、反応混合物の温度を徐々に138~140に上げ、この温度で5.5時間、反応を行い、その後室温で一晩攪拌した。次の日、反応混合物を水/氷(100g/300g)に加えた。沈殿した固体をろ過し、氷冷水で洗浄し、真空ポンプを用いて吸引乾燥した。

【0103】

段階2

段階1の生成物の半分(水150ml中)を、タウリン(2.5g)、実施例1段階1の生成物(9.26g)および水(100ml)の混合物に、0~5で加え、pHを28%水酸化アンモニウムア溶液で9.5に調整した。この混合物を0~10(pH9~9.5)で2時間、室温で一晩、次に40~50、pH9~9.5で2時間、攪拌した。反応温度を70~80に上げ、pHをNaOH溶液で12に調整し、混合物をさらに2時間攪拌した。終了後、反応混合物を室温に冷却し、pHをHCl溶液で9.5に下げた。次に、反応混合物を脱イオン水で透析し、その後乾燥させると、11.8gの生成物が得られた。反応物の比率および反応条件から、wはおよそ0.01、xはおよそ0.01、yはおよそ2、zはおよそ2であるはずであると予想される。

【0104】

実施例12

実施例12の生成物を、実施例11と同様の手順で製造したが、段階2で、タウリン(2.5g)および実施例1段階1の生成物(9.26g)の代わりに、タウリン(1.25g)および実施例1段階1の生成物(4.63g)を用いて、12.1gの生成物が得られた。反応物の比率および反応条件から、wはおよそ0.01、xはおよそ2、yはおよそ1、およびzはおよそ1であるはずであると予想される。

【0105】

実施例13

実施例13の生成物を、実施例11と同様の手順で製造したが、段階2で、タウリン(2.5g)および実施例1段階1の生成物(9.26g)の代わりに、タウリン(1.31g)および実施例1段階1の生成物(9.49g)を用いて、13.5gの生成物が得られた。反応物の比率および反応条件から、wはおよそ0.01、xはおよそ1、yはおよそ1、およびzはおよそ2であるはずであると予想される。

10

20

30

40

50

【0106】

実施例14

実施例8の化合物を、実施例11と同様の手順で製造したが、段階2では、タウリン(2.5g)および実施例1段階1の生成物(9.26g)の代わりに、タウリン(2.62g)および実施例1段階1の生成物(4.80g)を用いて、11.8gの生成物(w=0.2、x=1.2、およびy+z=2.4)が得られた。

【0107】

実施例15

実施例15の化合物を、実施例11と同様の手順で製造したが、段階2では、タウリン(2.5g)および実施例1段階1の生成物(9.26g)の代わりに、タウリン(2.5g)および実施例1段階1の生成物(2.3g)を用いて、8.79gの生成物(w=0.6、x=1.5、およびy+z=0.6)が得られた。

10

【0108】

実施例16

実施例16の化合物を、実施例11と同様の手順で製造したが、段階2では、タウリン(2.5g)および実施例1段階1の生成物(9.26g)の代わりに、タウリン(1.25g)および実施例1段階1の生成物(2.3g)を用いて、8.9gの生成物(w=0.1、x=1.5、およびy+z=1.4)が得られた。

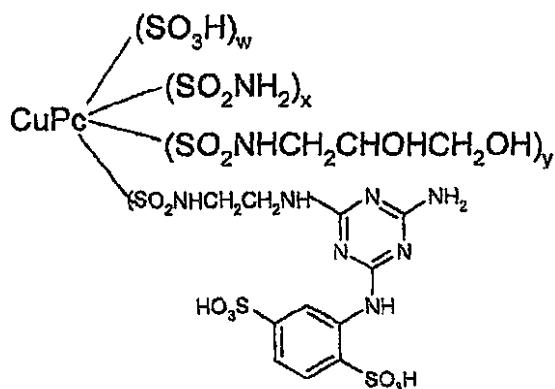
20

【0109】

実施例17下式の化合物の混合物の製造

【0110】

【化8】



30

【0111】

(式中、全置換基は、-位を通じて結合している。)

段階1-3は、実施例1に記載の方法に従って行った。

【0112】

段階4

段階3で作成した湿潤ペーストの半分(水100ml中)を、3-アミノプロパン-1,2-ジオール(0.91g)、段階1の生成物(4.54g)、水(60ml)および1M塩化アンモニウム溶液(20ml)の混合物に、0-5で加え、pHを5Mアンモニア溶液で9.5に調整した。混合物を0~10(pH9.5)で2時間、室温で一晩、さらに40、pH9-9.5で2時間攪拌した。反応温度を80に上げ、pHをNaOH溶液で12に調整し、混合物をさらに2時間攪拌した。終了後、反応混合物を室温に冷却し、pHをHCl溶液で9に下げた。次に、塩化ナトリウムを加え(20%)、pHをHCl溶液で2に下げた。沈殿した固体をろ過除去し、水に溶解し、透析し、乾燥すると、表題化合物(8.5g)が得られた。反応物の比率および用いた反応条件から、wはおよそ0.01、xはおよそ2、yはおよそ1、zはおよそ1であるはずであると予想される。

40

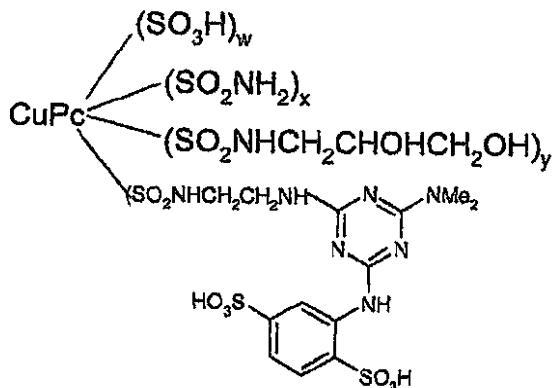
50

【0113】

実施例 1 8下式の化合物の混合物の製造

【0114】

【化9】



10

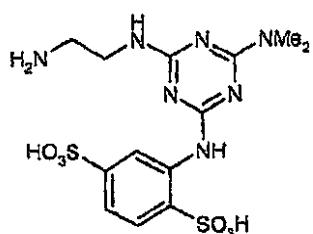
【0115】

段階 1下式の化合物の製造

20

【0116】

【化10】



30

【0117】

塩化シアヌル (9.23 g) を、氷 / 水 (200 g、0 - 5°、2 ~ 3 滴のカルソレン油を含む) 中で攪拌した。水 (50 ml) 中の 2,5-ジスルホアニリン (13.8 g) 溶液 pH 5 - 6 を攪拌しながら滴下で加えた。反応混合物を、5°以下、pH 5 ~ 6 で 2 時間攪拌した。次に pH を 2 M 水酸化ナトリウム溶液で 7 に、温度を 20 ~ 25°に上げ、反応混合物を 1 時間そのままにして置いた。40% ジメチルアミン (6.3 ml) を加え、pH を 8.5 ~ 9 に調整した。次に、反応混合物を、室温、pH 8.5 ~ 9 で 2 時間、さらに pH 8.5 ~ 9、60°で 1 時間、80°で 1 時間攪拌し、さらに冷却して一晩、置いた。エチレンジアミン (33 ml) を加え、反応物を 80°でさらに 2 時間攪拌した。容量をロータリーエバポレーターで 200 ml にし、NaCl (20 g) を加え、pH を濃 HCl で 1 まで下げた。形成された沈殿をろ過で集め、20% NaCl で洗浄し、メタノール (170 ml) および水 (9 ml) 中でスラリーにし、60°で 1 時間置いた。次に、固体をろ過で集め、メタノール (25 ml) で洗浄し、乾燥させると、生成物 (18.5 g) が得られた。

40

【0118】

段階 2

実施例 1 段階 3 で得た湿潤ペーストの半分 (水 100 ml 中) を、3-アミノプロパン-1,2-ジオールエタノールアミン (0.91 g)、段階 1 の生成物 (3.46 g)、水 (60 ml) および 1 M 塩化アンモニウム溶液 (20 ml) の混合物に、0 ~ 5°で加え、pH を 5 M アンモニア溶液で 9.5 に調整した。この混合物を 0 ~ 10°(pH 9.5) で 2

50

時間、室温で一晩、さらに、40、pH 9~9.5で2時間攪拌した。反応温度を80に上げ、pHをNaOH溶液で12に調整し、その後、混合物をさらに2時間攪拌した。終了後、反応混合物を室温に冷却し、pHをHCl溶液で9に下げた。次に、塩化ナトリウムを加え(20%)、pHをHCl溶液で3.5に下げた。沈殿した固体をろ過し、水に溶解し、透析し、乾燥させると、表題生成物(9g)が得られた。反応物の比率および反応条件から、wはおおよそ0.01、xはおおよそ2、yはおおよそ1、zはおおよそ1であるはずであると予想される。

【0119】

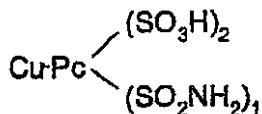
比較染料1

比較染料1は、式：

10

【0120】

【化11】



【0121】

の化合物の代わりとして、Avecia Ltd. から Pro-Jet(登録商標) Cyan 1として得られた C.I. Direct Blue 199 であった。C.I. Direct Blue 199は、もっとも広く用いられてきたシアンインクジェット染料であり、フタロシアニン顔料をスルホン化しアミン化することによって作られ、および位の両方が置換された染料を含む。

20

【0122】

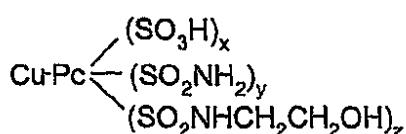
比較染料2

国際特許出願WO99/67334の実施例1と同様の手順に従って、フタロシアニン銅をスルホン化し、次にアミン化/アミド化し、結果として一般式：

【0123】

【化12】

30



【0124】

式中、置換基は、および位の両方にあり、xは2.7、yは0.5、およびzは0.8である：

の複合染料混合物を生ずる方法によって、比較染料2を製造した。

【0125】

インクの製造およびインクジェット印刷

40

インクは、実施例および比較実施例の染料3gを、5部の2-ピロリドン；5部のチオジエチレングリコール；1部のSurfynol(登録商標)465および89部の水からなる液体媒体97ml中に溶解し、水酸化ナトリウムでpHを8~9に調整することによって、製造した。Surfynol(登録商標)465は、Air Products社製の界面活性剤である。以下のインクを調製した。

【0126】

【表1】

実施例	実施例インク
実施例1	インク1
実施例2	インク2
実施例15	インク15
実施例16	インク16
実施例17	インク17
実施例18	インク18
比較実施例1	比較インク1
比較実施例2	比較インク2

10

【0127】

インクジェット印刷

上記の方法に従って製造したインクを、次に0.45ミクロンナイロンフィルターを通じてろ過し、シリングを用いて空のプリントカートリッジに入れた。

【0128】

これらのインクを、以下の媒体：

Epson Ultra Premium Glossy Photo Paper (SECPM) ;

Canon Premium PR101 Photo Paper (PR101) ;

Hewlett Packard Printing Paper (HPP) ; および

Hewlett Packard Advanced Photo Paper (HPA) ;

20

に印刷した。

【0129】

印刷評価

印刷を70%深度で形成させ、Hampden 903 Ozone キャビネット内、40%、50%相対湿度で24時間、1ppmオゾンにさらすことによってオゾン堅ろう度について試験した。

【0130】

30

印刷インクのオゾンに対する堅ろう度を、オゾンに曝露する前後の光学濃度の差異によって判断した。

【0131】

印刷した像の光堅ろう度を、印刷した像をAtlas Ci5000 Weatherometer中で100時間退色させ、その後光学濃度の変化を測定することによって、評価した。

【0132】

光学濃度測定を、Gretag スペクトロリノ分光光度計を用い、以下のようにパラメーターを設定して、行った：

測定偏心量 (Measuring Geometry) : 0° / 45°

40

スペクトル範囲 : 380 ~ 730 nm

スペクトル間隔 : 10 nm

照度 (Illuminant) : D 65

観測 (Observer) : 2° (CIE 1931)

濃度 : ANSI A

外部フィラー (external filler) : なし

日光およびオゾン堅ろう度を、プリントの光学濃度の%変化によって評価でき、その割合(%)で、より低い数字は、より高い堅ろう度および退色の程度を示している。退色の程度はEで表され、より低い数字は、より高い光堅ろう度を示している。Eは、印刷のCIE色座標L、a、bの全体的变化として定義され、方程式 E = (L² + a²

50

$+ b^2)^{0.5}$ によって表される。光およびオゾン堅ろう度についての結果を、以下に示す。

光堅ろう度

【0133】

【表2】

	ΔE HPP	%OD 減少 HPP	ΔE HPA	%OD 減少 HPA	ΔE SEC PM	%OD 減少 SEC PM	ΔE PR101	%OD 減少 PR101
インク 1	5	12	2	8	3	11	6	16
インク 2	7	12	2	10	4	6	5	12
インク 15	7	11	11	20	4	7	6	13
インク 16	6	10	2	7	4	5	5	12
インク 17	7	10	2	7	3	6	4	11
インク 18	5	4	2	4	3	4	5	11
比較								
インク 1	13	21	9	16	6	14	8	15
比較								
インク 2	13	20	9	19	6	16	9	19

【0134】

オゾン堅ろう度

【0135】

【表3】

	ΔE HPA	%OD 減少 HPA	ΔE SEC PM	%OD 減少 SEC PM	ΔE PR101	%OD 減少 PR101
インク 1	3	9	4	11	5	13
インク 2	4	10	3	8	4	9
インク 15	12	22	3	9	6	12
インク 16	4	10	4	10	5	11
インク 17	3	8	3	8	3	6
インク 18	3	8	3	7	3	5
比較:						
インク 1	27	51	29	60	40	61
比較						
インク 2	27	55	32	66	40	66

【0136】

本発明による染料は、明らかに、オゾン堅ろう度が強化され、および位の両方が置換された染料と比較して同等または優れた光堅ろう度を示す。

他のインク

表AおよびBに記載されたインクは、上記実施例に記載された化合物を用いて製造できる。引用した数字は、関連した成分の部の数字を示し、部はすべて重量に基づく。インクを、サーマルまたは圧電インクジェット印刷によって、紙に使用してよい。

【0137】

10

20

30

40

50

以下の省略形を、表AおよびBに用いている。

【0138】

P G = ポリエチレングリコール
D E G = ジエチレングリコール
N M P = N-メチルピロリドン
D M K = ジメチルケトン
I P A = イソプロパノール
M E O H = メタノール
2 P = 2-ピロリドン
M I B K = メチルイソブチルケトン
P 1 2 = プロパン-1,2-ジオール
B D L = ブタン-2,3-ジオール
C E T = セチルアンモニウムプロミド
P H O = Na₂HPO₄ および
T B T = tert-ブタノール
T D G = チオジグリコール

10

表A

【0139】

【表4】

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

【0 1 4 0】

未

【0 1 4 1】

10

20

30

40

【表5】

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

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/GB2007/001154
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09D11/00 C09B47/067		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09B C09D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 99/67334 A (AVECIA LTD [GB]; KENWORTHY MARK [GB]; ROBERTSON COLIN DICK [GB]) 29 December 1999 (1999-12-29) claims 1,3 -----	1-31
Y	WO 97/13811 A (ZENECA LTD [GB]; MISTRY PRAHALAD MANIBHAI [GB]; KENYON RONALD WYNFORD) 17 April 1997 (1997-04-17) page 1, line 3; claim 1 -----	1-31
Y	WO 98/49239 A (ZENECA LTD [GB]; CARR KATHRYN [GB]) 5 November 1998 (1998-11-05) claims 1,2 -----	1-31
Y	JP 61 002772 A (TAOKA CHEMICAL CO LTD; SUMITOMO CHEMICAL CO) 8 January 1986 (1986-01-08) claims; examples -----	1-31
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the International search report	
30 May 2007	05/06/2007	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-5016	Authorized officer E11rich, Klaus	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/GB2007/001154

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 418 792 A1 (CANON KK [JP]) 27 March 1991 (1991-03-27) claims 1,21 -----	1-31
P,X	WO 2006/114569 A (FUJIFILM IMAGING COLORANTS LTD [GB]; PATEL PRAKASH [GB]) 2 November 2006 (2006-11-02) claim 10 -----	1-31
P,A	WO 2006/061580 A (FUJIFILM IMAGING COLORANTS LTD [GB]; PATEL PRAKASH [GB]) 15 June 2006 (2006-06-15) claims -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2007/001154

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9967334	A	29-12-1999	AT	247693 T	15-09-2003
			AU	4278999 A	10-01-2000
			CN	1307617 A	08-08-2001
			DE	69910581 D1	25-09-2003
			DE	69910581 T2	24-06-2004
			EP	1093492 A1	25-04-2001
			HK	1039347 A1	16-04-2004
			JP	2002522561 T	23-07-2002
			MX	PA00011605 A	24-04-2002
			TW	538104 B	21-06-2003
WO 9713811	A	17-04-1997	AU	6993596 A	30-04-1997
			JP	11515047 T	21-12-1999
			US	6015896 A	18-01-2000
WO 9849239	A	05-11-1998	AU	6928398 A	24-11-1998
			DE	69809043 D1	05-12-2002
			EP	0979253 A1	16-02-2000
			JP	2001524148 T	27-11-2001
			US	6190422 B1	20-02-2001
JP 61002772	A	08-01-1986	NONE		
EP 0418792	A1	27-03-1991	AT	125854 T	15-08-1995
			DE	69021306 D1	07-09-1995
			DE	69021306 T2	25-01-1996
			JP	2942319 B2	30-08-1999
			JP	3185080 A	13-08-1991
			US	5123960 A	23-06-1992
WO 2006114569	A	02-11-2006	NONE		
WO 2006061580	A	15-06-2006	WO	2006061579 A2	15-06-2006

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 4 1 J 2/01 (2006.01) B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74) 代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74) 代理人 100139642

弁理士 相馬 貴昌

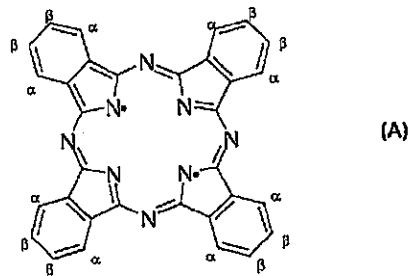
(72) 発明者 パテル, プラカシュ

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, ヘキサゴン・タワー, ピー・
オー・ボックス 42

F ターム(参考) 2C056 EA04 EA13 FC01

2H186 BA11 DA12 FA18 FB07 FB11 FB16 FB17 FB25 FB29 FB30
FB31 FB50 FB53
4J039 BC52 BC60 BE01 BE02 EA46 GA24

【要約の続き】



を表し；R¹は、Hまたは任意的に置換されてよいC₁₋₄アルキルであり；R²は、任意的に置換されてよいアルキルであり；R³は、Hまたは任意的に置換されてよいC₁₋₄アルキルであり；R⁴は、任意的に置換されてよいヘテロシリルである成分を含む基であり；Lは、直接共有結合または二価結合基であり；w、x、yおよびzは、それぞれ独立に0より大きく；yおよびzによって表される置換基は異なっており；さらにw+x+y+zの合計は、2~4の範囲である。

また、組成物およびインク、印刷方法、印刷される基板およびインクジェットプリンターカートリッジ。

【選択図】なし