

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C09B 47/06 (2006.01)  
C09B 47/26 (2006.01)  
C09B 67/22 (2006.01)  
C09D 11/00 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0059258  
(43) 공개일자 2006년06월01일

(21) 출원번호 10-2006-7001238

(22) 출원일자 2006년01월18일

번역문 제출일자 2006년01월18일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2004/002855

(87) 국제공개번호 WO 2005/014725

국제출원일자 2004년07월02일

국제공개일자 2005년02월17일

(30) 우선권주장 0316854.9 2003년07월18일 영국(GB)  
0317413.3 2003년07월25일 영국(GB)

(71) 출원인 아베시아 잉크젯 리미티드  
영국 맨체스터 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤 타워 피오 박스 42

(72) 발명자 파텔 프러캐쉬  
영국 맨체스터 엠9 8제트에스 블랙클리 헥사곤 하우스 피.오.박스42

(74) 대리인 리엔목특허법인

심사청구 : 없음

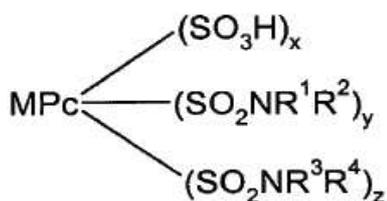
(54) 프탈로시아닌 및 그의 잉크젯 프린터에서의 용도

요약

(a) 화학식 1 및 그 염의 프탈로시아닌 염료의 혼합물인 주 염료 성분; 및

(b) 물 및 유기 용매 또는 물이 없는 유기 용매를 포함하는 액체 매체를 포함하는 조성물이 제공된다:

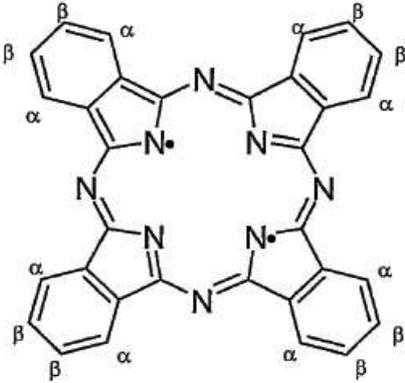
<화학식 1>



상기 식에서,

M은 Cu 또는 Ni이고;

Pc는 화학식:



의 프탈로시아닌 핵을 나타내고;

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 C<sub>1-4</sub> 알킬이고;

R<sup>3</sup>은 H 또는 선택적으로 치환된 하이드로카빌이고; 및

R<sup>4</sup>는 선택적으로 치환된 하이드로카빌이고; 또는

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 지방족 또는 방향족 고리계를 나타내고;

x는 0.1 내지 3.8이고;

y는 0.1 내지 3.8이고;

z는 0.1 내지 3.8이고;

(x + y + z)의 합은 4이며; 및

x, y 및 z에 의해 표시되는 치환체는 프탈로시아닌 고리 상의 β-위치에만 부착된다. 또한, 신규한 염료, 잉크젯 프린팅 방법, 인쇄된 화상 및 카트리지가 제공된다.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 신규한 조성물, 염료, 프린팅 방법, 인쇄된 기재 (substrate) 및 잉크젯 프린터 카트리지에 관한 것이다.

### 배경기술

잉크젯 프린팅은 노즐이 기재와 접촉되지 않으면서, 잉크 방울이 미세 노즐을 통하여 기재 위로 분사되는 비충격 (non-impact) 프린팅 기술이다.

컬러 잉크젯 프린터는 통상적으로 상이한 색조의 마젠타, 옐로우, 시안 및 블랙의 네 가지 잉크를 사용한다. 이들 이외의 색상은 이들 잉크의 상이한 조합을 사용하여 얻을 수 있다. 따라서, 최적의 질의 인쇄를 위해서는 사용되는 착색제는 특정의 정확한 색조를 형성할 수 있어야 한다. 이는 착색제들을 혼합하여 얻을 수 있으나, 바람직하게는 원하는 정확한 색조를 갖는 단일 착색제를 사용하여 얻는다.

고해상도의 디지털 카메라 및 잉크젯 프린터의 출현으로, 잉크젯 프린터를 사용한 사진을 인화하는 것이 점차 일반화되어 가고 있다. 이로써, 통상적인 할로겐화는 사진기술의 비용이 회피되면서, 인화를 신속하고 편리하게 제공한다.

잉크젯 프린터는 다른 프린팅 및 화상 현상 (development)의 유형들에 비하여 많은 장점을 갖는 반면, 짙고 넘어가야 할 기술적 과제가 여전히 남아 있다. 예를 들면, 잉크 매체 내에 용해되면서, 또한, 종이 위에 인쇄되었을 때 과도하게 흐르거나 얼룩이 지지 않아야 하는 상반된 요구를 만족시키는 잉크 착색제를 제공할 것이 요구된다. 잉크가 인쇄된 후에 낱장의 종이들이 서로 붙지 않게 하게 위해서 잉크는 신속하게 건조되어야 할 필요가 있으나, 프린터 내의 미세한 노즐 위에서 응고물을 형성하지 않아야 한다. 프린터에서 사용되는 미세한 노즐을 막을 수 있는 입자 형성을 막기 위해서는 저장 안정성 또한 중요하다. 또한, 바람직하게는, 결과적인 화상은 빛 또는 오존과 같은 혼한 산화 기체 (oxidising gas)에 노출될 때 빨리 바래게 (fade) 되지 않아야 한다.

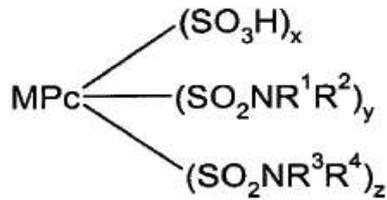
잉크젯 프린팅에서 사용되는 대부분의 시안 착색제는 프탈로시아닌계인데, 이러한 분류의 염료에서는 오존과 접촉되는 경우 페이드 (fade) 및 색조 변화의 문제점이 있다.

**발명의 상세한 설명**

따라서, 본 발명을 (a) 화학식 1 및 그 염의 프탈로시아닌 염료의 혼합물인 주 염료 성분; 및

(b) 물 및 유기 용매 또는 물이 없는 유기 용매를 포함하는 액체 매체를 포함하는 조성물을 제공한다.

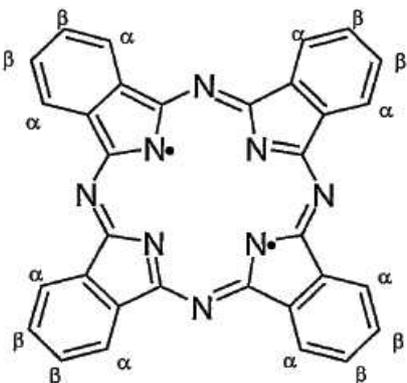
화학식 1



상기 식에서,

M은 Cu 또는 Ni이고;

Pc는 화학식:



의 프탈로시아닌 핵을 나타내고;

$R^1$  및  $R^2$ 는, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된  $C_{1-4}$  알킬이고;

$R^3$ 은 H 또는 선택적으로 치환된 하이드로카빌이고; 및

$R^4$ 는 선택적으로 치환된 하이드로카빌이고; 또는

$R^3$  및  $R^4$ 는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 지방족 또는 방향족 고리계를 나타내고;

x는 0.1 내지 3.8이고;

y는 0.1 내지 3.8이고;

z는 0.1 내지 3.8이고;

(x + y + z)의 합은 4이며; 및

x, y 및 z에 의해 표시되는 치환체는 프탈로시아닌 고리 상의  $\beta$ -위치에만 부착된다.

술포 및 술폰아미드 및 치환된 술폰아미드 치환체를 갖는 프탈로시아닌 안료는 프탈로시아닌 안료를 술포화 (sulfonating) 하고 염소화 (chlorination)한 후, 이어서 아미노화 (amination)/아미드화 (amidation)하여 일반적으로 제조된다. 이러한 반응 산물은 임의의 수용가능한 위치에 술포 및 술폰아미드 및 치환된 술폰아미드 치환체를 갖는 복합체 혼합물이다 (예를 들면, Schofield, J 및 Asaf, M에 의한 Journal of Chromatography, 1997, 770, pp 345-348 참조).

프탈로시아닌 고리 상의  $\beta$ -위치에 술포 및 술폰아미드 치환체가 부착된 화학식 1의 프탈로시아닌 염료는 당업계에서 공지된 임의의 방법으로 제조될 수 있고, 특히, 적당한 질소 공급원 (필요한 경우),  $CuCl_2$ 와 같은 구리 또는 니켈염 및 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU)와 같은 염기의 존재 하에서, 적당한  $\beta$ -술포 치환된 프탈산, 프탈로니트릴, 이미노이소인돌린, 프탈산 무수물, 프탈이미드 또는 프탈아미드의 고리화 반응 (cyclisation) 및 이후의 염소화 반응, 아미노화/아미드화 반응에 의할 수 있다.

바람직하게는, 프탈로시아닌 고리 상의  $\beta$ -위치에 술포, 술폰아미드 및 치환된 술폰아미드 치환체가 부착된 화학식 1의 프탈로시아닌 염료는 요소와 같은 질소 공급원,  $CuCl_2$ 와 같은 구리 또는 니켈염 및 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]운데크-7-엔 (DBU)와 같은 염기의 존재 하에서 4-술포-프탈산을 고리화 반응시켜 프탈로시아닌  $\beta$ -테트라술폰산을 얻음으로써 제조된다. 이어서, 프탈로시아닌  $\beta$ -테트라술폰산을 염소화하고, 이렇게 형성된 술포닐 클로라이드기를  $HNR^1R^2$  및  $HNR^3R^4$ 의 화학식을 갖는 화합물과 반응시킨다. 상기 식에서,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$ 는 전술하여 정의된 바와 같다. 이러한 반응은, 바람직하게는 7 이상의 pH를 갖는 물에서 수행된다. 통상적으로, 반응은 30 내지 70 °C의 온도에서 수행되고, 일반적으로 24 이하의 시간 내로 완결된다.  $HNR^1R^2$  및  $HNR^3R^4$ 의 화학식은 혼합물로서 사용될 수 있거나, 순차적으로 첨가될 수 있다.

화학식  $HNR^1R^2$  및  $HNR^3R^4$ 의 화합물을 다수 상업적으로 구입할 수 있는데, 예를 들면, 암모니아 및 메타닐산 (metanilic acid)을 들 수 있고, 다른 것들도 당업계에 공지된 방법으로 당업자에 의해 용이하게 제조될 수 있다.

사용된 염소화제 (chlorinating agent)의 성질 및 함량, 사용된 화학식  $HNR^1R^2$  및  $HNR^3R^4$ 의 화합물의 상대적 함량 및 두 개의 반응에서의 반응 조건을 변화시킴으로써, 술폰아미드 치환체들에 대한 술포의 비율을 변화시킬 수 있다.

당업자라면, 이러한 반응들의 산물은 분산된 혼합물이며, 따라서, x, y 및 z의 값은 혼합물 내에 존재하는 기의 평균을 나타내는 것을 이해할 것이다.

프탈로시아닌 테트라술폰산이 화학식 1의 염료에 대한 경로의 중간체인 경우, 이를 임의의 적당한 염소화제와 반응시켜 염소화할 수 있다.

염소화 반응은, 바람직하게는 티오닐 클로라이드, 설퍼릴 클로라이드, 포스포러스 펜타클로라이드, 포스포러스 옥시클로라이드 및 포스포러스 트리클로라이드와 같은 산 할라이드의 존재 하에서, 프탈로시아닌 테트라술폰산을 클로로술폰산으로 처리함으로써 바람직하게 수행된다.

M은, 바람직하게는 Cu이다.

바람직한 제1 구현예에서,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은, 각각 독립적으로, 바람직하게는, H 또는 메틸, 더욱 바람직하게는,  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은 모두 H이고,  $R^4$ 는 선택적으로 치환된 아릴, 특히 선택적으로 치환된 페닐 또는 나프틸이다. 더욱 바람직하게는,  $R^4$ 는 선택적으로 치환된 페닐, 특히 적어도 하나의 술포, 카르복시 또는 포스파토 치환체를 포함하고, 선택적인 치환체들을 더 포함하는 페닐이다.  $R^4$ 는 하나의 술포, 카르복시 또는 포스파토 치환체를 포함하는 페닐, 특히 하나의 술포 치환체를 포함하는 페닐인 것이 특히 바람직하다.

바람직한 제2 구현예에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는, 독립적으로, H 또는 메틸이고, 더욱 바람직하게는  $R^1$  및  $R^2$ 는 모두 H이고,  $R^3$  및  $R^4$ 는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 모노, 바이 또는 트리시클릭 지방족 또는 방향족 고리를 나타낸다. 더욱 바람직하게는,  $R^3$  및  $R^4$ 는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 3 내지 8원 지방족 또는 방향족 고리를 나타낸다.  $R^3$  및  $R^4$ 는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 5- 또는 6-원 지방족 또는 방향족 고리를 나타내는 것이 특히 바람직하다. 함께 부착된 질소 원자를 갖는  $R^3$  및  $R^4$ 에 의해 형성된 선택적으로 치환된 지방족 또는 방향족 고리는 적어도 하나의 헤테로 원자를 더 포함할 수 있다. 바람직한 고리계의 예로서, 이미다졸, 피라졸, 피롤, 벤즈 이미다졸, 인돌, 테트라히드로(이소)퀴놀린, 데카히드로(이소)퀴놀린, 피롤리딘, 피롤린, 이미다졸리딘, 이미다졸린, 피라졸리딘, 피라졸린, 피페리딘, 피페라진, 인돌린, 이소인돌린, 티아졸리딘 및 몰폴린이 포함된다.

바람직한 제3 구현예에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는, 독립적으로, H 또는 메틸, 더욱 바람직하게는  $R^1$  및  $R^2$ 는 모두 H이다;  $R^3$ 은 H 또는 선택적으로 치환된 알킬, 바람직하게는 선택적으로 치환된  $C_{1-8}$ 알킬, 더욱 바람직하게는 선택적으로 치환된  $C_{1-4}$ 알킬이고,  $R^4$ 는 선택적으로 치환된 알킬, 바람직하게는 선택적으로 치환된  $C_{1-8}$ 알킬, 더욱 바람직하게는 선택적으로 치환된  $C_{1-4}$ 알킬이다.

바람직한 제3 구현예에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 H이고,  $R^3$ 은 H 또는  $-SO_3H$ ,  $-COOH$  및  $-PO_3H_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산 치환체를 갖는  $C_{1-4}$ 알킬이고,  $R^4$ 는  $-SO_3H$ ,  $-COOH$  및  $-PO_3H_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산 치환체를 갖는  $C_{1-4}$ 알킬인 것이 특히 바람직하다.

$R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$  (바람직한 제1 구현예에서) 및  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  및  $R^4$  (바람직한 제3 구현예에서) 상에 존재할 수 있는 바람직한 선택적인 치환체는, 독립적으로: 선택적으로 치환된 알콕시 (바람직하게는  $C_{1-4}$ -알콕시), 선택적으로 치환된 아릴 (바람직하게는 페닐), 선택적으로 치환된 아릴옥시 (바람직하게는 페녹시), 선택적으로 치환된 복소환기, 폴리알킬렌 옥사이드 (바람직하게는 폴리에틸렌 옥사이드 또는 폴리프로필렌 옥사이드), 카르복시, 포스파토, 술포, 니트로, 시아노, 할로, 우레이도,  $-SO_2F$ , 히드록시, 에스테르,  $-COR^a$ ,  $-CONR^aR^b$ , 카르복시에스테르, 술포 및  $SO_2NR^aR^b$ 에서 선택되고, 상기 식에서,  $R^a$  및  $R^b$ 는, 각각 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 알킬 (특히  $C_{1-4}$ -알킬)이다.  $R^a$  및  $R^b$ 에 대한 선택적 치환체는  $R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 에 대하여 설명된 치환체로부터 선택될 수 있다.

바람직한 제1 구현예에서  $R^4$  상에, 또는 바람직한 제2 구현예에서 함께 부착된 질소 원자를 갖는  $R^3$  및  $R^4$ 에 의해 형성된 고리 상에 존재할 수 있는 바람직한 선택적인 치환체는, 독립적으로: 선택적으로 치환된 알킬 (바람직하게는  $C_{1-4}$ -알킬), 선택적으로 치환된 알콕시 (바람직하게는  $C_{1-4}$ -알콕시), 선택적으로 치환된 아릴 (바람직하게는 페닐), 선택적으로 치환된 아릴옥시 (바람직하게는 페녹시), 선택적으로 치환된 복소환기, 폴리알킬렌 옥사이드 (바람직하게는 폴리에틸렌 옥사

이드 또는 폴리프로필렌 옥사이드), 카르복시, 포스파토, 술폰, 니트로, 시아노, 할로, 우레이도,  $-SO_2F$ , 히드록시, 에스테르,  $-NR^aR^b$ ,  $-COR^a$ ,  $-CONR^aR^b$ ,  $-NHCOR^a$ , 카르복시에스테르, 술폰 및  $SO_2NR^aR^b$ 에서 선택될 수 있고, 상기 식에서,  $R^a$  및  $R^b$ 는, 각각 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 알킬 (특히  $C_{1-4}$ -알킬)이다.  $R^a$  및  $R^b$ 에 대한 선택적 치환체는  $R^4$ 에 대하여 설명된 치환체로부터 선택될 수 있다.

바람직하게는 x는 0.5 내지 3.5의 값을 갖는다.

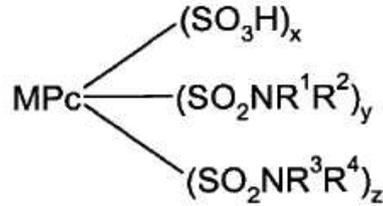
바람직하게는 y는 0.5 내지 3.5의 값을 갖는다.

바람직하게는 z는 0.5 내지 3.5의 값을 갖는다.

화학식 1의 염료에서, x는 0.5 내지 3.5의 값을 갖고, y는 0.5 내지 3.5의 값을 갖고, z는 0.5 내지 3.5의 값을 갖는 것이 특히 바람직하다.

바람직한 제1 구현예에서 화학식 1의 염료의 바람직한 혼합물은 화학식 2 및 그 염이다:

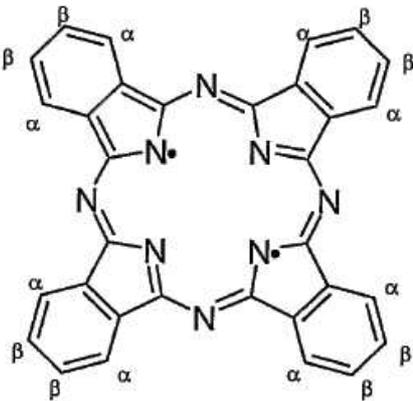
화학식 2



상기 식에서,

M은 Cu이고;

Pc는 화학식:



의 프탈로시아닌 핵을 나타내고;

$R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은, 독립적으로, H 또는 메틸이고;

$R^4$ 는 적어도 하나의 술폰, 카르복시 또는 포스파토 치환체를 포함하고, 아미노 또는 치환된 아미노 이외의 선택적인 치환체들을 더 포함하는 페닐이고;

x는 0.5 내지 3.5이고;

y는 0.5 내지 3.5이고;

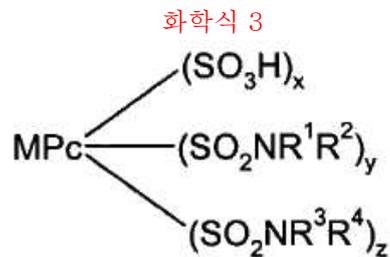
z는 0.5 내지 3.5이고;

(x+y+z)의 합은 4이며; 및

x, y 및 z에 의해 표시되는 치환체는 β-위치에만 부착된다.

화학식 2의 염료에서 R<sup>4</sup> 상에 존재할 수 있는 더 포함될 수 있는 선택적인 치환체는, 독립적으로, 화학식 1의 염료에서 R<sup>4</sup>에 대하여 상기의 목록으로부터 선택될 수 있다.

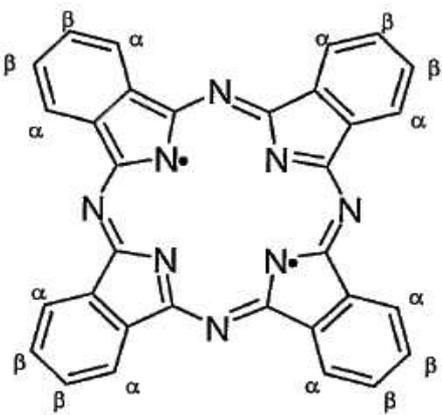
바람직한 제3 구현예에서, 화학식 1의 염료의 바람직한 혼합물은 화학식 3 및 그 염의 혼합물이다:



상기 식에서,

M은 Cu이고;

Pc는 화학식:



의 프탈로시아닌 핵을 나타내고;

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 독립적으로, H 또는 메틸이고;

R<sup>3</sup>은 H, 메틸 또는 -SO<sub>3</sub>H, -COOH 및 -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산 치환체를 갖는 C<sub>1-4</sub>알킬이고;

R<sup>4</sup>는, 독립적으로, -SO<sub>3</sub>H, -COOH 및 -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산 치환체를 갖는 C<sub>1-4</sub>알킬 이고;

x는 0.5 내지 3.5이고;

y는 0.5 내지 3.5이고;

z는 0.5 내지 3.5이고;

(x+y+z)의 합은 4이며; 및

x, y 및 z에 의해 표시되는 치환체는 프탈로시아닌 고리 상의 β-위치에만 부착된다.

화학식 1의 염료에서 프탈로시아닌 고리의 α-위치는, 바람직하게는 비치환되는데, 다시 말해서, 이들은 수소 치환체를 함유한다.

화학식 1의 염료는 또한, 바람직하게는 섬유 반응성 기 (fibre reactive group)를 포함하지 않는다. 섬유 반응성 기라는 용어는 당업계에서 잘 알려져 있고, 예를 들면, EP 0356014 A1에서 설명되어 있다. 섬유 반응성 기는, 적당한 조건 하에서, 셀룰로오스 섬유에 존재하는 히드록실기 또는 천연 섬유에 존재하는 아미노기와 반응하여 섬유 및 염료 사이에 공유결합을 형성할 수 있다. 화학식 1의 염료에서 배제되는 섬유 반응성기의 예로서, 베타-술포토-에틸술포닐기와 같은 술포이트 에스테르기를 황 원자에 대하여 베타-위치에 포함하는 지방족 술포닐기; 예를 들어 아크릴산, 알파-클로로-아크릴산, 알파-브로모아크릴산, 프로피올산, 말레산 및 모노- 및 디클로로 말레산과 같은 지방족 카르복실산의 알파, 베타-불포화된 아실 라디칼; 또한, 예를 들어 클로로아세트산, 베타-클로로 및 베타-브로모프로피온산 및 알파, 베타-디클로로- 및 디브로모프로피온산과 같은 할로겐화된 지방산의 라디칼, 비닐술포닐-, 베타-클로로에틸술포닐- 또는 베타-술포토에틸-술포닐-엔도-메틸렌 시클로헥산 카르복실산의 라디칼과 같은, 알칼리의 존재 하에서 셀룰로오스와 반응하는 치환체를 포함하는 산의 아실 라디칼을 들 수 있다. 셀룰로오스 반응성 기의 다른 예로는 테트라플루오로시클로부틸 카르보닐, 트리플루오로-시클로부틸 카르보닐, 테트라플루오로시클로부틸에테닐 카르보닐, 트리플루오로-시클로부틸에테닐 카르보닐; 활성화된 할로겐화된 1,3-디시아노벤젠 라디칼; 및 예를 들어, 트리아지닐 할라이드와 같은, 복소환 고리 내의 1, 2 또는 3 개의 질소 원자 및 고리의 탄소 원자 상에 적어도 하나의 셀룰로오스 반응성 치환체가 포함되는 복소환 라디칼을 들 수 있다.

화학식 1의 염료 상의 산기 또는 염기, 특히 산기는, 바람직하게는 염의 형태이다. 따라서, 본 명세서에서 나타난 화학식들은 유리 산 및 그 염의 형태로서의 염료를 포함한다.

바람직한 염은 알칼리 금속염, 특히 리튬, 나트륨 및 칼륨, 암모늄 및 치환된 암모늄염 ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) 및 그 혼합물과 같은 4 차 아민 포함함)이다. 특히, 나트륨, 리튬, 암모니아 및 휘발성 아민이 바람직하고, 특히 나트륨염이 바람직하다. 염료는 공지의 기술을 사용하여 염으로 변환될 수 있다.

화학식 1의 염료는 본 명세서에서 나타난 형태 이외에도 토포머 (tautomer) 형태로 존재할 수 있다. 이러한 토포머는 본 발명의 범위 내에 포함된다.

상기에서 개시한 바와 같은 바람직한 경로가 화학식 1의 염료를 합성하는데 사용되면, 암모니아 염으로서 주로 형성된다. 그러나, 암모니아를 다른 양이온으로 교환하기 위해 임의의 공지 기술이 사용될 수 있는데, 예를 들면, 선택적으로 투석이 뒤따를 수 있는 산성화 반응을 들 수 있다. 결과적으로는 대체하는 양이온을 연속적으로 첨가함으로써 원래의 양이온을 제거한다 (예를 들면, 알칼리 금속 히드록사이드 암모늄염 또는 아민). 이온 교환 수지의 사용 및 역삼투법 (reverse osmosis)은 양이온을 다른 양이온으로 교환하는 잘 알려진 기술 중 하나이다.

액체 매체 (b)가 물 및 유기 용매의 혼합물을 포함하는 경우, 유기 용매에 대한 물의 함량비는, 바람직하게는 99:1 내지 1:99, 더욱 바람직하게는 99:1 내지 50:50 및 특히 95:5 내지 80:20이다.

물 및 유기 용매 내에 존재하는 유기 용매는 수-혼화성 (water-miscible) 유기 용매 또는 그러한 용매들의 혼합물인 것이 바람직하다. 바람직한 수-혼화성 유기 용매는 C<sub>1-6</sub>-알칸올, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 시클로펜탄올 및 시클로헥산올; 선형 아미드, 바람직하게는 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아미드; 케톤 및 케톤-알콜, 바람직하게는 아세톤, 메틸에테르케톤, 시클로헥산논 및 디아세톤 알콜; 수-혼화성 에테르, 바람직하게는 테트라히드로퓨란 및 디옥산; 디올, 바람직하게는 2 내지 12 탄소 원자를 갖는 디올, 예를 들어 펜탄-1,5-디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 펜틸렌글리콜, 헥실렌글리콜 및 티오디글리콜 및 올리고- 및 폴리-알킬렌글리콜, 바람직하게는 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜; 트리올, 바람직하게는 글리세롤 및 1,2,6-헥산트리올; 디올의 모노-C<sub>1-4</sub>-알킬에테르, 바람직하게는 2 내지 12 탄소 원자를 갖는 디올의 모노-C<sub>1-4</sub>-알킬에테르, 특히 2-메톡시에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 2-(2-에톡시에톡시)-에탄올, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에탄올, 2-[2-(2-에톡시에톡시)-에톡시]-에탄올 및 에틸렌글리콜 모노알킬에테르; 시클릭 아미드, 바람직하게는 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 카프로락탐 및 1,3-디메틸이미다졸리돈; 시클릭 에스테르, 바람직하게는 카프로락톤; 술폰사이드, 바람직하게는 디메틸술폰사이드 및 술폰란을 포함한다. 바람직하게는, 액체 매체는 물 및 2 이상, 특히 2 내지 8 가지의 수-혼화성 유기 용매를 포함한다.

특히 바람직한 수-혼화성 용매는 시클릭 아미드, 특히 2-피롤리돈, N-메틸-피롤리돈 및 N-에틸-피롤리돈; 디올, 특히 1,5-펜탄디올, 에틸렌글리콜, 티오디글리콜, 디에틸렌글리콜 및 트리에틸렌글리콜; 및 디올의 모노-C<sub>1-4</sub>-알킬 및 C<sub>1-4</sub>-알킬에테르, 더욱 바람직하게는 2 내지 12 탄소 원자를 갖는 디올의 모노-C<sub>1-4</sub>-알킬에테르, 특히 2-메톡시-2-에톡시-2-에톡시에탄올이다.

물 및 하나 이상의 유기 용매의 혼합물을 포함하는 더욱 적당한 액체 매체의 예는 US 4,963,189, US 4,703,113, US 4,626,284 및 EP-A-425,150에 설명되어 있다.

액체 매체가 물이 없는 (즉, 1 중량% 이하의 물을 포함하는) 유기 용매를 포함하는 경우, 용매는, 바람직하게는 30 내지 200 °C, 더욱 바람직하게는 40 내지 150 °C, 특히 50 내지 125 °C의 끓는점을 갖는다. 유기 용매는 수-비혼화성 (water-immiscible), 수-혼화성 또는 그러한 용매들의 혼합물일 수 있다. 바람직한 수-혼화성 유기 용매는 전술하여 설명된 임의의 수-혼화성 유기 용매 및 그 혼합물이다. 바람직한 수-비혼화성 용매는, 예를 들면, 지방족 탄화수소; 에스테르, 바람직하게는 에틸아세테이트; 염화 탄화수소, 바람직하게는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 및 에테르, 바람직하게는 디에틸에테르; 및 그 혼합물을 포함한다.

액체 매체가 수-비혼화성 유기 용매를 포함하는 경우, 바람직하게는 극성 용매가 포함되는데, 이는 액체 매체 내의 염료의 용해도를 향상시키기 때문이다. 극성 용매의 예에는 C<sub>1-4</sub>-알콜이 포함된다.

전술한 바와 같이, 액체 매체가 물이 없는 유기 용매인 것이 바람직하다는 관점에서 볼 때, 액체 매체는 케톤 (특히, 메틸 에틸 케톤) 및/또는 알콜 (특히, C<sub>1-4</sub>-알콜, 더욱 특히, 에탄올 또는 프로판올)을 포함한다.

물이 없는 유기 용매는 단일 유기 용매 또는 둘 이상의 유기 용매의 혼합물일 수 있다. 액체 매체가 물이 없는 유기 용매인 경우, 2 내지 5 가지의 상이한 유기 용매의 혼합물인 것이 바람직하다. 이로써, 액체 매체는 잉크의 건조 특성 및 저장 안정성이 우수하게 조절될 수 있도록 선택된다.

물이 없는 유기 용매를 포함하는 액체 매체는, 특히 소수성 및 비-흡수성 기재, 예를 들면, 플라스틱, 금속 및 유리 상으로 인쇄하는 경우 및 신속한 건조 시간이 요구될 때 특히 유용하다.

액체 매체는 통상적으로 잉크젯 프린팅 잉크에서 사용되는 부가적인 구성성분, 예를 들면, 점도 및 표면장력 개질제, 부식 방지제 (corrosion inhibitor), 살충제 (biocide), 코게이션 감소를 위한 첨가제 (kagation reducing additive) 및 이온성 또는 비-이온성일 수 있는 계면활성제를 당연히 포함할 수 있다.

비록 일반적으로 필요한 것은 아니지만, 색조 및 성능 특성을 개질하기 위해 잉크에 착색제를 더 첨가할 수 있다. 그러한 착색제의 예로서 C.I. Direct Yellow 86, 132, 142 및 173; C.I. Direct Blue 307; C.I. Food Black 2; C.I. Direct Black 168 및 195; C.I. Acid Yellow 23; 및 Seiko Epson Corporation, Hewlett Packard Company, Canon Inc. 및 Lexmark International에 의해 시판되는 임의의 잉크젯 프린터용 염료가 포함된다.

본 발명의 조성물이 화학식 1이 아닌 프탈로시아닌 염료를 포함한다면, 프탈로시아닌 염료의 전체 함량 중에서, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 80 중량%, 특히 적어도 90 중량%, 더욱 특히 적어도 95 중량% 및, 더욱 특히 적어도 99 중량%는 x, y 및 z에 의해 표시되는 치환체가 프탈로시아닌 고리의 β-위치에 부착된 것을 특징으로 하는 화학식 1이다.

바람직하게는, 본 발명에 따른 조성물은 잉크젯 프린터용으로 적당한 잉크이다. 잉크젯 프린터용으로 적당한 잉크는 미세한 노즐을 막히지 않게 하면서 잉크젯 프린팅 헤드를 통하여 반복적으로 토출될 수 있는 잉크이다.

잉크젯 프린터용으로 적당한 잉크는 25 °C에서, 바람직하게는 20 cP 이하의 점도, 더욱 바람직하게는 10 cP 이하, 특히 5 cP 이하이다.

상기 잉크의 표면 장력은, 바람직하게는 20-65 dyne/cm의 범위이고, 더욱 바람직하게는 30-60 dyne/cm의 범위이다.

잉크젯 프린터용으로 적당한 잉크는 2가 (화학식 1의 착색제 또는 임의의 기타 잉크의 구성성분에 인접하는 임의의 2가 및 3가 금속 이온이 아닌) 및 3가 금속 이온의 전체 중에서, 바람직하게는 500ppm 이하, 더욱 바람직하게는 250ppm 이하, 특히 100ppm 이하, 더욱 특히 10ppm 이하를 포함한다.

바람직하게는, 잉크젯 프린터용으로 적당한 잉크는 10 μm 이하, 더욱 바람직하게는 3 μm 이하, 특히 2 μm 이하, 더욱 특히 1 μm 이하의 평균 공극 크기를 갖는 필터를 통하여 여과된 것이다. 여과하지 않을 경우 미립자 물질이 미세한 노즐을 막을 수 있다는 것이 많은 잉크젯 프린터에서 보여졌는데, 이러한 여과는 상기 미립자 물질을 제거한다.

바람직하게는, 잉크젯 프린터용으로 적당한 잉크는, 특히 클로라이드인 할라이드 이온 전체 중에서, 바람직하게는 500ppm 이하, 더욱 바람직하게는 250ppm 이하, 특히 100ppm 이하, 더욱 특히 10ppm 이하를 포함한다.

바람직한 조성물은:

- (a) 화학식 1의 염료 0.01 내지 30 중량부; 및
- (b) 액체 매체 70 내지 99.99 중량부를 포함한다.

바람직하게는, 중량부의 합 (a) + (b) = 100이다.

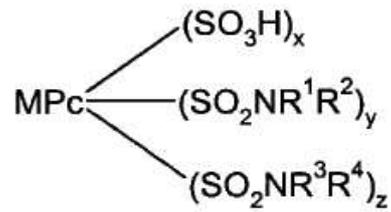
구성성분 (a)의 중량부는, 바람직하게는 0.1 내지 20, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 15 및, 특히 1 내지 5 중량부이다. 구성성분 (b)의 중량부는, 바람직하게는 99.9 내지 80, 더욱 바람직하게는 99.5 내지 85 및, 특히 99 내지 95 중량부이다.

바람직하게는, 구성성분 (a)는 구성성분 (b)에 완전히 용해된다. 바람직하게는, 구성성분 (a)는 20 °C에서 구성성분 (b)에 적어도 10% 용해된다. 이는 더욱 희석된 잉크를 제조하는데 사용할 수 있고, 저장하는 동안 액체 매체가 증발하여 발생하는 염료의 침전 가능성을 감소시킬 수 있는 액체 농축액의 제조를 가능하게 한다.

이러한 잉크는 고농도 시안 잉크, 저농도 시안 잉크 또는 고농도 및 저농도 양쪽 모두의 잉크로서 잉크젯 프린터 내에 포함될 수 있다. 후자의 경우, 인쇄된 화상의 해상도 및 질을 개선할 수 있다. 따라서, 본 발명은, 또한, 구성성분 (a)가 2.5 내지 7 중량부, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 5 중량부의 함량 (고농도 잉크)으로 존재하거나, 또는 구성성분 (a)가 0.5 내지 2.4 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량부의 함량 (저농도 잉크)으로 존재하는 조성물 (바람직하게는 잉크)을 제공한다.

본 발명의 제2 태양은 화학식 4의 염료 및 그 염의 혼합물을 제공한다:

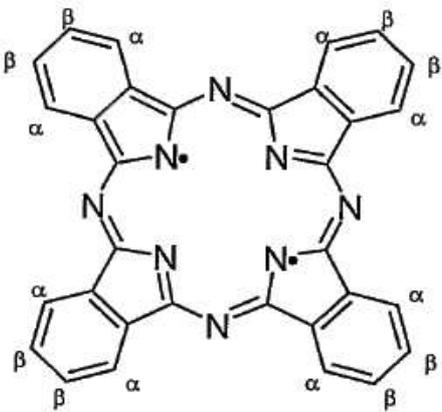
화학식 4



상기 식에서,

M은 Cu 또는 Ni이고;

Pc는 화학식:



의 프탈로시아닌 핵을 나타내고;

R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된 C<sub>1-4</sub> 알킬이고;

R<sup>3</sup>은 H 또는 선택적으로 치환된 C<sub>1-8</sub> 알킬이고;

R<sup>4</sup>는, 독립적으로, 선택적으로 치환된 C<sub>1-8</sub> 알킬 또는 적어도 하나의 술포, 카르복시 또는 포스파토 치환체를 포함하고 또한 아미노 또는 치환된 아미노 이외의 선택적인 치환체를 더 포함하는 페닐이거나; 또는

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 5- 또는 6-원 지방족 또는 방향족 고리를 나타내고;

x는 0.1 내지 3.8이고;

y는 0.1 내지 3.8이고;

z는 0.1 내지 3.8이고;

(x+y+z)의 합은 4이며; 및

x, y 및 z에 의해 표시되는 치환체는 프탈로시아닌 고리 상의 β-위치에만 부착된다.

화학식 4의 염료에서, 프탈로시아닌 고리 상의 α-위치는 치환되지 않는데, 다시 말해서, H를 갖는다.

M, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, x, y 및 z는 모두 전술한 바와 같고, 본 발명의 제1 태양에서 화학식 1의 염료에 대하여 바람직하다.

화학식 4의 염료의 바람직한 혼합물은 본 발명의 제1 태양에서 정의되고 선호된 바와 같이, 화학식 2 또는 화학식 3 및 그 염의 혼합물이다.

본 발명의 제1 태양에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 독립적으로, H 또는 메틸이고, 더욱 바람직하게는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 모두 H이고, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 모노, 바이 또는 트리시클릭 지방족 또는 방향족 고리를 나타내는 것을 특징으로 하는 바람직한 제2 구현예에서 설명된 염료의 혼합물이 또한 바람직하다. 더욱 바람직하게는, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 3 내지 8원 지방족 또는 방향족 고리를 나타낸다. R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 5- 또는 6-원 지방족 또는 방향족 고리를 나타내는 것이 특히 바람직하다.

바람직하게는, 화학식 2에서 R<sup>4</sup>는 하나의 술포 치환체를 포함하는 페닐이다.

화학식 2의 염료에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>는 모두 H이고, R<sup>4</sup>는 연결하는 (bridging) 술포아미드에 대해 메타 위치에 치환된 하나의 술포 치환체 (single sulfo substituent)인 것이 특히 바람직하다.

R<sup>4</sup>에 있어서, 더 포함할 수 있는 선택적인 치환체는 상기 R<sup>4</sup>에 대하여 바람직한 치환체의 목록에서 선택될 수 있다.

바람직하게는, 화학식 4의 염료의 혼합물은 섬유 반응성 기를 포함하지 않고, 섬유 반응성 기는 본 발명의 제1 태양에서 설명한 바와 같다.

화학식 4의 염료는 매력적이고, 강렬한 시안 색조를 갖고, 잉크젯 프린팅 잉크 제조용으로 매우 가치있는 착색제이다. 이는 가용성, 저장 안정성, 수 견뢰도 및 광 견뢰도 (fastness to water and light) 및 특히 오존 견뢰도의 우수한 조화에서 얻어진 잇점들이다.

본 발명의 제3 태양은 본 발명의 제2 태양에서 정의된 바와 같은 화학식 4 및 그 염의 프탈로시아닌 염료의 혼합물인 주 염료 성분 및 물을 포함하는 조성물을 제공한다.

바람직하게는, 본 발명의 제3 태양에 따른 조성물은 잉크젯 프린터용으로 적당한 잉크이다. 그러한 잉크는 본 발명의 제1 태양에서 설명된 바와 같다.

본 발명의 제3 태양에 따른 잉크는 통상적으로 잉크젯 프린팅 잉크에서 사용되는 추가적인 구성성분, 예를 들면, 점도 및 표면장력 개질제, 부식 방지제 (corrosion inhibitor), 살충제 (biocide), 코게이션 감소를 위한 첨가제 (kagation reducing additive) 및 이온성 또는 비-이온성일 수 있는 계면활성제를 포함할 수 있다.

비록 일반적으로 필요한 것은 아니지만, 색조 및 성능 특성을 개질하기 위해 본 발명의 제3 태양의 잉크에 착색제를 더 첨가할 수 있다. 그러한 착색제의 예로서 C.I. Direct Yellow 86, 132, 142 및 173; C.I. Direct Blue 307; C.I. Food Black 2; C.I. Direct Black 168 및 195; C.I. Acid Yellow 23; 및 Seiko Epson Corporation, Hewlett Packard Company, Canon Inc. 및 Lexmark International에 의해 시판되는 임의의 잉크젯 프린터용 염료가 포함된다.

본 발명의 제3 태양에 따른 조성물이 화학식 4가 아닌 프탈로시아닌 염료를 포함한다면, 프탈로시아닌 염료의 전체 함량 중에서, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 더욱 바람직하게는 적어도 80 중량%, 특히 적어도 90 중량%, 더욱 특히 적어도 95 중량% 및, 더더욱 특히 적어도 99 중량%는 x, y 및 z에 의해 표시되는 치환체가 프탈로시아닌 고리의 β-위치에 부착된 것을 특징으로 하는 화학식 1이다.

본 발명의 제4 태양은, 본 발명의 제1 또는 제3 태양에서 설명된 바와 같은, 잉크젯 프린터용으로 적당한 잉크를 잉크젯 프린터에 의해서 기재로 도포하는 단계를 포함하는, 기재 상에 화상을 형성하는 방법을 제공한다.

잉크젯 프린터는, 바람직하게는 작은 구멍을 통하여 분사된 방울 (droplet) 형태로 기재 위에 잉크를 가한다. 바람직한 잉크젯 프린터는 압전 방식 잉크젯 프린터 또는 열 방식 잉크젯 프린터이다. 열 방식 잉크젯 프린터의 경우, 상기 구멍에 인접한 저항기 (resistor)에 의하여 저장고 내의 잉크에 프로그램된 열 펄스가 가해져서 기재와 상기 구멍 사이의 상대적인

운동 동안에 잉크가 작은 방울 형태로 기재를 향하여 분사되도록 한다. 압전 방식 잉크젯 프린터의 경우, 작은 결정의 진동 (oscillation)이 상기 구멍으로부터 잉크가 분사되도록 한다. 대안으로, 잉크는 이동가능한 패들 (paddle) 또는 플런저 (plunger)에 연결된 전자기계적 (electromechanical) 구동기 (actuator)에 의해서 토출될 수 있는데, 이는, 예를 들면, 국제특허출원 WO 00/48938 및 국제특허출원 WO 00/55089에서 설명된 바와 같다.

상기 기재는, 바람직하게는 종이, 플라스틱, 섬유, 금속 또는 유리, 더욱 바람직하게는 종이, 오버헤드 프로젝터 슬라이드 또는 섬유 재료, 특히 종이이다.

바람직한 종이는 보통 종이 또는 처리된 종이 (treated paper)인데 이들은 산성, 알칼리성 또는 중성 특성을 가질 수 있다. 광택 나는 종이 (glossy paper)가 특히 바람직하다.

본 발명의 제5 태양은, 본 발명의 제1 또는 제3 태양에서 따른 조성물 또는본 발명의 제3 태양에 따른 염료로 인쇄되거나, 또는 본 발명의 제4 태양에 따른 방법에 의해 인쇄된 재료를 제공하는데, 바람직하게는 종이, 플라스틱, 섬유, 금속 또는 유리, 더욱 바람직하게는 종이, 오버헤드 프로젝터 슬라이드 또는 섬유 재료, 특히 종이, 더욱 특히 보통의 종이, 코팅된 종이 또는 처리된 종이이다.

본 발명의 제5 태양의 인쇄된 물질은 본 발명의 제4 태양에 따른 방법에 의해서 인쇄된 사진인 것이 특히 바람직하다.

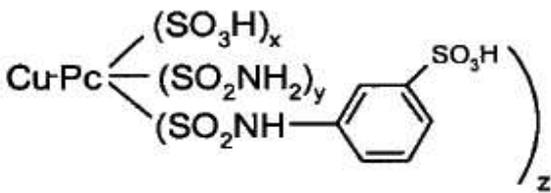
본 발명의 제6 태양은 챔버 및 잉크를 포함하는 잉크젯 프린터 카트리지를 제공하는데, 상기 잉크는 챔버 내에 있고, 상기 잉크는 본 발명의 제1 또는 제3 태양에서 정의된 바와 같이 잉크젯 프린터용으로 적합하다. 카트리지는 본 발명의 제1 태양에서 설명된 바와 같이, 다른 챔버 내에서 고농도의 잉크 및 저농도의 잉크를 포함할 수 있다.

본 발명은 하기 실시예에 의해서 예시되는데, 이하에서 모든 "부" 와 "%"는 달리 정의되지 않는 한 "중량부"와 "중량%"를 나타낸다.

**실시예**

실시예 1

x가 1.1이고, (y + z)는 3.2인, β-위치에서만 치환된 하기 염료의 제조:



화학식 1의 염료 분석

화학식 1의 염료 구조의 형태의 확인은 질량 분석기에 의한다. y + z에 대한 x의 비율을 결정하기 위해 원소 분석을 사용하였다. 따라서, x + y + z를 더한 합이 정확히 4가 아닌 경우, 이는 불순물이 존재하기 때문으로 생각된다. 이러한 불순물의 존재 및 x, y 및 z의 예측치에 대한 영향은 당업자라면 잘 알 수 있고, 당업자라면 x + y + z의 값이 4를 초과하지 않아야 한다는 것을 이해할 것이고, 실험적으로 결정된 x, y 및 z의 값을 상기 기 (groups)들의 실제 비율을 나타내는 표지로서 취급할 것이다. 또한, 본 발명에 따른 일부 염료의 경우, 이들 방법을 사용하여 다른 술폰아미드 치환체들을 구별하는 것은 불가능하다. 이러한 경우에서, x 및 y는 양 술폰아미드 기의 합, 즉, (y+z)으로서 나타내거나 또는 검출된 전체 술폰아미드의 절반으로서, 즉, y = 1.4av로서 나타내어지며, 후자의 경우, y 및 z는 항상 같은 값으로 주어질 것이다.

단계 1 - β-위치에서 치환된 4-SO<sub>3</sub>H기로 구리 프탈로시아닌의 제조

하기 구성성분; 포타슘 4-술포프탈산 (56.8g), 요소 (120g),  $\text{CuCl}_2$  (6.9g), 암모늄 폴리브텐산염 (1.2g) 및 1,8-디아자바 이시클로[5.4.0]온텍-7-엔 (DBU) (7.5g)을 반응 용기에서 혼합하였다.

이어서, 여러 단계 (130 °C/30분, 150 °C/30분, 180 °C/30분, 220 °C)에서 2 시간 넘게 가열하였고, 형성된 용융물을 220 °C에서 2 시간 넘게 교반하였다.

형성된 고체를 뜨거운 물 (4 × 200ml)로 4번 추출하였고, 상기 추출물을 여과하여 불용성 물질을 제거하였다.

결과적인 여과액을 60 °C 내지 70 °C에서 교반하였고, 이어서 염화나트륨을 충분하게 첨가하여 7%의 염수 (brine solution)를 얻었다. 계속 교반하였고, 침전된 고체를 여과하였고, 10% 염수 (200ml)로 세척하였고, 진공에서 건조하였다. 결과적인 습한 고체 (77.6g)를 아세톤에서 슬러리로 만들었고, 실온에서 먼저 건조한 후 이어서 50 °C에서 건조하였다. 분석 결과 프탈로시아닌 당 술포기 3.8로 나타났다.

단계 2 - β-위치에서 치환된 4-SO<sub>3</sub>H기로 치환된 구리 프탈로시아닌의 클로로술포화 반응:

포스포러스 옥시클로라이드 (6.99g)를 클로로술포산 (69.9g)에 28 °C에서 적가하였다. 이어서, 단계 1의 술포화된 프탈로시아닌 산물 (11.8g)을 상기 혼합물에 10 - 15분 이상 60 °C 이하의 온도를 유지하면서 첨가하였다. 이러한 반응 혼합물을 50 °C에서 15 - 20분 동안 교반하였고, 이어서, 천천히 120 °C 내지 125 °C로 가열하였고, 3 시간 동안 교반하면서, 이 온도를 유지하였다. 상기 시간이 다 되었을 때, 반응 혼합물을 냉각시켰고, 하룻밤 실온에서 교반하였다.

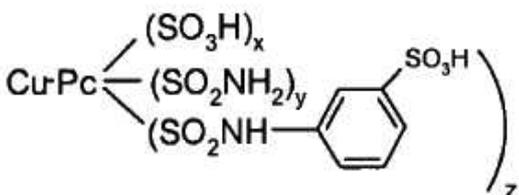
다음날, 반응-용융물을, 필요하다면 외부로부터 냉각하고, 얼음을 더 첨가하여 0 °C 이하의 온도를 유지하면서, 물/얼음/염/HCl (50ml/150g/10g/2.5ml)의 혼합물로 침지하였다. 결과적인 현탁액을 0 °C에서 30분 동안 교반하였고, 이어서 얼음 냉각 10% 염수 (100ml)의 산성화된 용액으로 세척하였고, 진공에서 건조하여 습한 페이스트를 얻었다.

단계 3 - 표제 산물의 제조

단계 2에서 제조된 습한 페이스트 (33g)를 0 내지 5 °C에서 10 내지 15분 넘게 메타닐산 (4.15g), 농축 암모니아 (0.8g) 및 냉각수 (200 ml)에 부분으로 나누어 첨가하였다. 결과적인 반응 혼합물을 0 내지 10 °C에서 30분 동안 교반하였는데, 이때 pH를 2M NaOH를 첨가함으로써 pH 8.5 이상으로 유지하였다. 상기 혼합물을 실온까지 가열되게 하고, pH 8.5에서 하룻밤 교반하였다. 이어서, 혼합물을 60 내지 70 °C로 가열하였고, 2M NaOH으로써 pH를 12로 조절하였고, 4 시간 30분 동안 교반하였다. 혼합물을 여과하였고, 여과액에 염화나트륨을 첨가하였고, 20%의 염 용액을 얻었고, 이어서, pH를 농축된 HCl을 사용하여 1 미만으로 조절하였다. 침전된 고체를 여과하였고, 산성화된 (즉, pH 1 이하) 20% 염화나트륨 용액 (200ml)으로 세척하였고, 진공 펌프로 건조하였다. 결과적인 습한 페이스트를 pH 8의 탈이온수에 용해시켰고, 낮은 전도성을 갖도록 투석하였다. 이어서, 산물을 여과하였고, 70 °C에서 건조하였다.

실시예 2

x가 1.5이고, (y + z)는 3.4인, β-위치에서만 치환된 하기 염료의 제조:



단계 1 및 2를 상기 실시예 1에서와 같이 수행하였다.

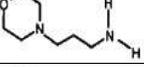
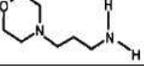
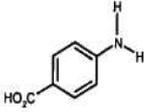
단계 3 - 표제 산물의 제조

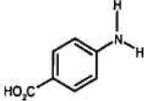
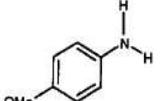
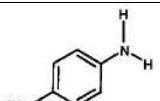
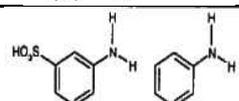
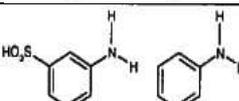
단계 2에서 제조된 습한 페이스트 (47g)를 냉각수 (5 °C) 200 ml에서 슬러리로 만들었다. pH 6.5 내지 7의 물 100ml 내의 메타닐산 (8.65g) 및 농축 암모니아 (S.G. 0.88, 0.34ml)의 용액을 상기 현탁액에 첨가하였고, 2 시간 동안 교반하여, 10 °C 이하의 온도를 유지하였고, 2M NaOH 용액으로써 약 7의 pH를 유지하였다. 이어서, 혼합물을 실온까지 가열하였고, pH 7.8에서 하룻밤 교반하였다. 다음날, 반응 혼합물을 40 °C까지 가열하였고, pH 7 내지 8에서 2 시간 동안 교반하였다. 상기 시간이 다 되었을 때, 반응 혼합물을 여과하였고, 염화나트륨을 여과액에 첨가하여 25%의 염 용액을 얻었다. 온도를 50 내지 60 °C까지 올리고, 교반하였고, 이어서, 농축 HCl로 pH를 1 미만으로 조절하였고, 5% 염화나트륨을 더 첨가하였고, 형성된 침전물을 여과하여 수집하여, 진공 펌프로 건조하였다. 상기 침전물을 pH 7에서 탈이온수에서 용해시켰고, 낮은 전도성을 갖도록 투석하였다. 이어서, 산물을 여과하였고, 50 내지 60 °C에서 건조하였다.

실시예 3 내지 23

단계 3에서 메타닐산을 대신하여 표 1에 나타난 아미노 화합물을 사용하였는데, 이때 아미노 화합물 및 암모니아의 몰 당량을 표 1에서 나타난 바와 같이 조절하였다는 점을 제외하고는 실시예 1에서 설명된 방법과 유사한 방법을 사용하여 실시예 3 내지 23을 제조하였다.

**[표 1]**

실시예	아민 R	아민의 몰당량	암모니아의 몰당량	산물		
				x	y	z
실시예 3		3.3	0.5	0.5	2av	2av
실시예 4		2.2	1.1	0.4	1.9av	1.9av
실시예 5		4	0.8	0	2.2av	2.2av
실시예 6		2.2	1.1	0.9	1.7av	1.7av
실시예 7	$H_2NCH_2CH_2SO_3H$	3.3	0.5	0.7	0.4	2.7
실시예 8	$H_2NCH_2CH_2SO_3H$	2.2	1.1	0.5	0.9	2
실시예 9	$H_2NCH_2CH_2CO_3H$	3.3	0.5	2.4	0.7	1.5
실시예 10	$H_2NCH_2CH_2CO_3H$	2.2	1.1	2.3	1.1	0.9
실시예 11	$HN(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$	2.2	1.1	1.3	0.9	1.8
실시예 12	$HN(CH_3)CH_2CH_2SO_3H$	3.3	0.5	1.4	0.7	2.4
실시예 13	$H_2NCH_2PO_3H_2$	2.2	1.1	1.2	0.3	2.7
실시예 14	$NH(CH_2CH_2SO_3H)(CH_2CH_2CONH_2)$	3.3	0.5	1.4	0.8	1.5
실시예 15	$NH(CH_2CH_2SO_3H)(CH_2CH_2CONH_2)$	2.2	1.1	1.2	1.0	1.3
실시예 16		3	0.5	0.1	2av	2av
실시예 17		2	1	0.5	1.8av	1.8av
실시예 18		2	1.1	1.3	0.7av	0.7av

실시예 19		3	0.5	1.3	0.7av	0.7av
실시예 20		2	1.1	1	1.5av	1.5av
실시예 21		3	0.55	0.4	1.9av	1.9av
실시예 22		1+1	1	0.6	1.4av	1.2av
실시예 23		1.5+1.5	0.5	0.5	0.8av	1.8av

실시예 24 및 25

단계 3에서 메타닐산을 대신하여 표 2에 나타난 아미노 화합물을 사용하였고, 암모니아를 대신하여 메틸아민을 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1에서 설명된 방법과 유사한 방법을 사용하여 실시예 24 및 25을 제조하였다. 또한, 표 2는 x, y 및 z로 나타내는 치환체들의 몰비를 보여준다.

**[표 2]**

실시예	아민	아민의 당량	메틸아민의 당량	x	y	z
실시예 24	$H_2NCH_2CH_2SO_3H$	3	0.5	0.2	0.6	2.9
실시예 25	$H_2NCH_2CH_2SO_3H$	2	1	ND	ND	ND

실시예 26

단계 3에서 메타닐산을 대신하여 표 3에 나타난 아미노 화합물을 사용하였고, 암모니아를 대신하여 디메틸아민을 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1에서 설명된 방법과 유사한 방법을 사용하여 실시예 26을 제조하였다. 또한, 표 3은 x, y 및 z로 나타내는 치환체들의 몰비를 보여준다.

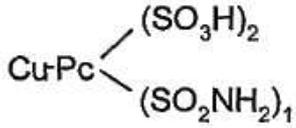
**[표 3]**

실시예	아민	아민의 당량	메틸아민의 당량	x	y	z
실시예 26	$H_2NCH_2CH_2SO_3H$	3	0.5	ND	ND	ND

표 2 및 3에서, ND는 결정되지 않음을 의미한다.

비교예 염료 1

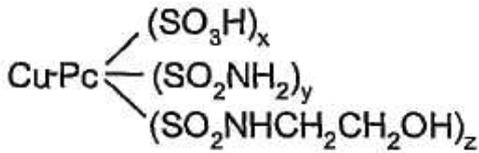
비교예 염료 1은 Avecia Ltd.에서 제조한 Pro-jet™ Cyan 1으로서 입수한 C.I. Direct Blue 199이었다. 이는 아래 화학식의 염료이다.



C.I. Direct Blue 199는 가장 널리 사용되는 시안 잉크젯 염료이고, 프탈로시아닌 안료의 술폰화 반응 및 아미노화 반응에 의해 제조되고, α 및 β 양 위치에서 치환된 염료를 포함한다.

비교예 염료 2

비교예 염료 2는 국제특허출원 WO 99/67334의 실시예 1에서와 같이 구리 프탈로시아닌 안료를 술폰화 반응시키고, 이어서 아미노화/아미드화 반응시켜서 얻은 것으로서, 다음 화학식의 복합 염료 혼합물이었다.



상기 식에서, 치환체는 α 및 β의 양 위치에 있고, x는 2.7이고, y는 0.5이며, z는 0.8이다.

실시예 27

잉크 1 및 2 및 비교예 잉크의 제조

실시예 1 및 2의 염료 및 비교예 1 및 비교예 2의 염료를 각 3g을:

티오디글리콜 5 중량%

2-피롤리돈 5 중량%

Surfynol™ 465 1 중량%

물 89 중량%

를 포함하는 액체 매체 100 ml에 용해하였고, 수산화나트륨으로 pH 8까지 잉크의 pH를 조절하여 잉크로 변환하였다. 이러한 조성의 잉크는 1 내지 3 cp의 점도를 갖는 것이 예측된다. Surfynol™ 465는 Air Products Ltd.에서 제조된 계면활성제이다.

잉크젯 프린팅

상기 잉크 및 비교예 잉크를 0.45 마이크론 나일론 필터를 통과하여 여과시켰고, 이어서, 시린지를 사용하여 빈 잉크젯 프린트 카트리지에 넣었다.

이어서, 상기 잉크를 Epson Premium Glossy Photopaper ("SEC PM") 및 Canon PR101 Photopaper("PR101") 상으로 인쇄하였다.

100%에서, 인쇄를 40 °C, 50% 상대 습도에서 24 시간 동안 Hampden 903 Ozone 캐비닛에서 1 ppm의 오존에 노출하여 오존 견뢰도에 대하여 평가하였다. 인쇄된 잉크의 오존에 대한 견뢰도를 오존에의 노출 전후 광학 밀도의 차이에 의해 평가하였다.

인쇄된 화상의 광 견뢰도를 100 시간 동안 Atlas Ci5000 Weatherometer내에서 인쇄된 화상을 페이드 (fade)시켰고, 이어서 광학 밀도의 변화를 측정하여 평가하였다.

광학 밀도를 하기와 같이 파라미터를 갖춘 Gretag spectrolino spectrophotometer를 사용하여 측정하였다:

측정 기하 (Measuring Geometry): 0 /45

스펙트럼 범위: 400-700nm

스펙트럼 간격: 20nm

휘도: D65

관찰각도: 2° (CIE 1931)

밀도: Ansi A

외부 필터: 사용안함

인쇄의 광학 밀도의 변화를 퍼센트로 평가하여 광 및 오존 견뢰도를 평가하였고, 작은 수치가 높은 정도의 견뢰도 및 페이드 (fade) 정도를 나타낸다. 페이드의 정도를 ΔE로서 표현하였는데, 더 낮은 수치는 우수한 광 견뢰도를 나타내고, ΔE는 프린트 (L, a, b)의 CIE 컬러 좌표에서의 전반적 변화로 정의되고, 식  $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{0.5}$ 에 의해 표현하였다. 광 견뢰도 및 오존 견뢰도에 대한 결과를 하기에 나타내었다.

광견뢰도

	델타 E PR101	%OD 손실 PR101	델타 E SEC PM	%OD 손실 SEC PM
잉크 1	7	5	2	3
잉크 2	17	21	6	12
비교예 잉크 1	21	30	4	9
비교예 잉크 2	20	29	5	13

오존견뢰도

	델타 E PR101	%OD 손실 PR101	델타 E SEC PM	%OD 손실 SEC PM
잉크 1	5	5	4	5
잉크 2	13	21	5	15
비교예 잉크 1	51	51	19	28
비교예 잉크 2	51	58	23	41

명백히, 본 발명에 따른 염료는 α 및 β의 양 위치에서 치환된 염료에 비하여 향상된 오존 견뢰도 및 동등 또는 우수한 광 견뢰도를 나타내었다.

부가적인 잉크

표 4 및 5에 설명된 잉크는 실시예 1 및 2에서 제조된 염료를 사용하여 제조되었다. 제2 열부터 계속하여 기재된 숫자는 관련 성분의 함량에 대하여 나타내는 것으로서, 모두 중량부이다. 잉크는 열 방식 또는 압전 방식의 잉크젯 프린팅 방법에 의해 도포될 수 있다.

하기 약어는 표 4 및 5에서 사용되었다:

PG = 프로필렌 글리콜

DEG = 디에틸렌 글리콜

NMP = N-메틸 피롤리돈

DMK = 디메틸케톤

IPA = 이소프로판올

MEOH = 메탄올

2P = 2-피롤리돈

MIBK = 메틸이소부틸 케톤

P12 = 프로판-1,2-디올

BDL = 부탄-2,3-디올

CET = 세틸 암모늄 브로마이드

PHO = Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

TBT = 3차 (tertiary) 부탄올

TDG = 티오디글리콜

TDG = 티오디글리콜

**[표 4]**

실시예	염료 함량	물	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Na 스테아레 이트	IPA	MeOH	2P	MIBK
1	2.0	80	5		6	4					5	
2	3.0	90		5	5		0.2					
1	10.0	85	3		3	3				5	1	
2	2.1	91		8								1
1	3.1	86	5					0.2	4			5
2	1.1	81			9		0.5	0.5			9	
1	2.5	60	4	15	3	3			6	10	5	4
2	5	65		20					10			
1	2.4	75	5	4		5				6		5
2	4.1	80	3	5	2	10		0.3				
1	3.2	65		5	4	6			5	4	6	5

2	5.1	96								4		
1	10.8	90	5						5			
2	10.0	80	2	6	2	5			1		4	
1	1.8	80		5							15	
2	2.6	84			11						5	
1	3.3	80	2			10				2		6
2	12.0	90				7	0.3		3			
1	5.4	69	2	20	2	1					3	3
2	6.0	91			4						5	

[표 5]

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

산업상 이용 가능성

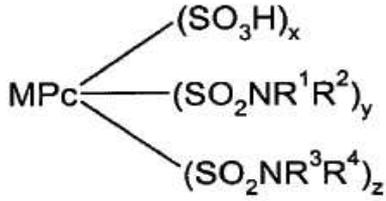
상기한 바와 같이 본 발명에 따른 프탈로시아닌 염료 혼합물을 포함하는 조성물은 잉크젯 프린터용으로 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (a) 하기 화학식 1 및 그 염의 프탈로시아닌 염료의 혼합물인 주 염료 성분; 및
- (b) 물 및 유기 용매 또는 물이 없는 유기 용매를 포함하는 액체 매체를 포함하는 조성물:

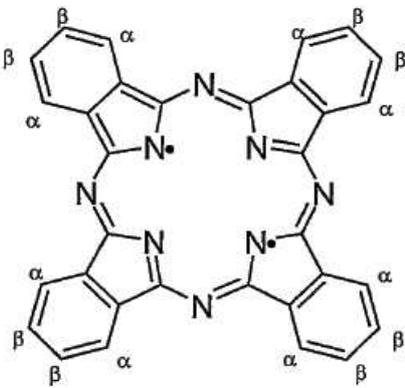
<화학식 1>



상기 식에서,

M은 Cu 또는 Ni이고;

Pc는 화학식:



의 프탈로시아닌 핵을 나타내고;

$\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된  $\text{C}_{1-4}$  알킬이고;

$\text{R}^3$ 은 H 또는 선택적으로 치환된 하이드로카빌이고; 및

$\text{R}^4$ 는 선택적으로 치환된 하이드로카빌이고; 또는

$\text{R}^3$  및  $\text{R}^4$ 는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 지방족 또는 방향족 고리계를 나타내고;

x는 0.1 내지 3.8이고;

y는 0.1 내지 3.8이고;

z는 0.1 내지 3.8이고;

(x+y+z)의 합은 4이며; 및

x, y 및 z에 의해 표시되는 치환체는 프탈로시아닌 고리 상의  $\beta$ -위치에만 부착된다.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, M은 Cu인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 3.**

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 x가 0.5 내지 3.5의 값을 갖고, y가 0.5 내지 3.5의 값을 갖고, z가 0.5 내지 3.5의 값을 갖는 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 4.**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 및 R<sup>3</sup>은, 독립적으로, H 또는 메틸이고, R<sup>4</sup>는 선택적으로 치환된 아릴인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 5.**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 R<sup>4</sup>는 적어도 하나의 술포, 카르복시 또는 포스파토 치환체를 포함하고, 또한 선택적인 치환체들을 더 포함하는 페닐인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 6.**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 R<sup>4</sup>는 하나의 술포 치환체를 포함하는 페닐인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 7.**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 독립적으로, H 또는 메틸이고, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 3 내지 8원 지방족 또는 방향족 고리인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 8.**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는, 독립적으로, H 또는 메틸이고, R<sup>3</sup>은 H 또는 선택적으로 치환된 C<sub>1-8</sub>알킬이고, R<sup>4</sup>는 선택적으로 치환된 C<sub>1-8</sub>알킬인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 9.**

제8항에 있어서, 상기 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 H이고, R<sup>3</sup>은 H 또는 -SO<sub>3</sub>H, -COOH 및 -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산 치환체를 갖는 C<sub>1-4</sub>알킬이고, R<sup>4</sup>는 -SO<sub>3</sub>H, -COOH 및 -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산 치환체를 갖는 C<sub>1-4</sub>알킬인 것을 특징으로 하는 조성물.

**청구항 10.**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 프탈로시아닌 염료의 총 함량의 적어도 70 중량%는 화학식 1의 염료인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 프탈로시아닌 염료의 총 함량의 적어도 90 중량%는 화학식 1의 염료인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화학식 1의 염료는 섬유 반응성 기를 포함하지 않는 것을 특징으로 조성물.

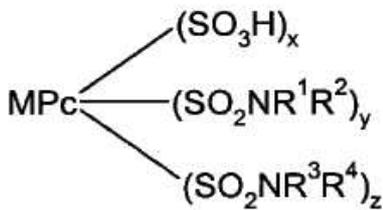
청구항 13.

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 잉크젯 프린터용으로 적당한 잉크인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14.

하기 화학식 4의 염료 및 그 염의 혼합물:

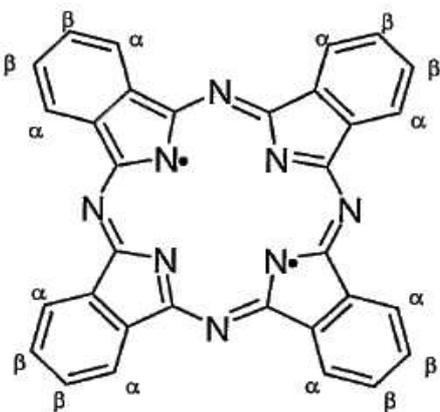
<화학식 4>



상기 식에서,

M은 Cu 또는 Ni이고;

Pc는 화학식:



의 프탈로시아닌 핵을 나타내고;

$R^1$  및  $R^2$ 는, 독립적으로, H 또는 선택적으로 치환된  $C_{1-4}$  알킬이고;

$R^3$ 은 H 또는 선택적으로 치환된  $C_{1-8}$  알킬이고;

$R^4$ 는 선택적으로 치환된  $C_{1-8}$  알킬 또는 적어도 하나의 술포, 카르복시 또는 포스파토 치환체를 포함하고 또한 아미노 또는 치환된 아미노 이외의 선택적인 치환체를 더 포함하는 페닐이거나; 또는

$R^3$  및  $R^4$ 는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 5- 또는 6-원 지방족 또는 방향족 고리를 나타내고;

x는 0.1 내지 3.8이고;

y는 0.1 내지 3.8이고;

z는 0.1 내지 3.8이고;

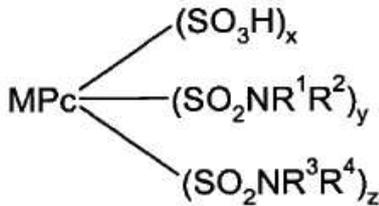
(x+ y+ z)의 합은 4이며; 및

x, y 및 z에 의해 표시되는 치환체는 프탈로시아닌 고리 상의  $\beta$ -위치에만 부착된다.

### 청구항 15.

화학식 2의 염료 및 그 염의 혼합물:

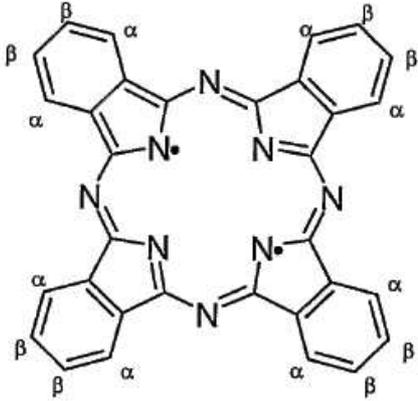
<화학식 2>



상기 식에서,

M은 Cu이고;

Pc는 화학식:



의 프탈로시아닌 핵을 나타내고;

$R^1$ ,  $R^2$  및  $R^3$ 은, 독립적으로, H 또는 메틸이고;

$R^4$ 는 적어도 하나의 술포, 카르복시 또는 포스파토 치환체를 포함하고, 또한 아미노 또는 치환된 아미노 이외의 선택적인 치환체들을 더 포함하는 페닐이고;

$x$ 는 0.5 내지 3.5이고;

$y$ 는 0.5 내지 3.5이고;

$z$ 는 0.5 내지 3.5이고;

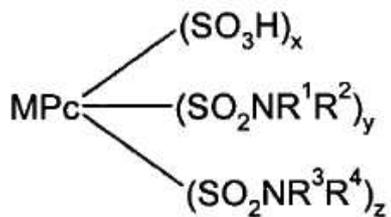
$(x+y+z)$ 의 합은 4이며; 및

$x$ ,  $y$  및  $z$ 에 의해 표시되는 치환체는  $\beta$ -위치에만 부착된다.

### 청구항 16.

화학식 3의 염료 및 그 염의 혼합물:

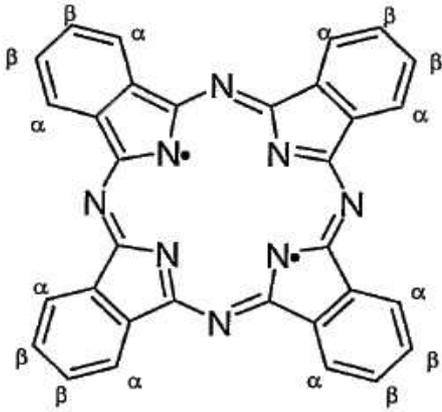
<화학식 3>



상기 식에서,

M은 Cu이고;

Pc는 화학식:



의 프탈로시아닌 핵을 나타내고;

$R^1$  및  $R^2$ 는, 독립적으로, H 또는 메틸이고;

$R^3$  및  $R^4$ 는, 독립적으로,  $-SO_3H$ ,  $-COOH$  및  $-PO_3H_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 산 치환체를 갖는  $C_{1-4}$ 알킬이고;

$x$ 는 0.5 내지 3.5이고;

$y$ 는 0.5 내지 3.5이고;

$z$ 는 0.5 내지 3.5이고;

$(x+y+z)$ 의 합은 4이며; 및

$x$ ,  $y$  및  $z$ 에 의해 표시되는 치환체는 프탈로시아닌 고리 상의  $\beta$ -위치에만 부착된다.

### 청구항 17.

제14항에 있어서,  $R^1$  및  $R^2$ 는, 독립적으로, H 또는 메틸이고,  $R^3$  및  $R^4$ 는 자신에 부착된 질소 원자와 함께 선택적으로 치환된 3 내지 8원 지방족 또는 방향족 고리인 것을 특징으로 하는 염료의 혼합물.

### 청구항 18.

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 섬유 반응성 기를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 염료의 혼합물.

### 청구항 19.

제14항 내지 제17항 중 어느 한 항에서 정의된 화학식 4의 프탈로시아닌 염료의 혼합물인 주 염료 성분 및 물을 포함하는 조성물.

### 청구항 20.

잉크젯 프린터에 의해서 제13항에 따른 잉크를 기재에 도포하는 단계를 포함하는 기재 상에 화상을 형성하는 방법.

### 청구항 21.

제1항 내지 제13항 또는 제19항 중 어느 한 항에 따른 조성물 또는 제14항 내지 제18항 중 어느 한 항에 따른 염료로 인쇄된 재료.

### 청구항 22.

제21항에 있어서, 제20항에 따른 방법을 사용하여 인쇄된 사진인 것을 특징으로 하는 재료.

### 청구항 23.

챔버 및 잉크를 포함하는 잉크젯 프린터 카트리지로서, 상기 잉크는 상기 챔버 내에 있고, 상기 잉크는 제13항에 따른 잉크인 것을 특징으로 하는 잉크젯 프린터 카트리지.