(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C09B 67/22

(11) 공개번호 특2002-0004883
(43) 공개일자 2002년01월16일

(21) 출원번호 10-2001-0040100
(22) 출원일자 2001년07월05일

(30) 우선권주장 10032683.8 2000년07월05일 독일(DE)

(71) 출원인 클라리안트 게엠베하
카흐홀즈 트라우델, 귀틀라인 파울
독일 디-65929 프랑크푸르트 암 마인 브뤼닝스트라쎄 50

(72) 발명자 멘젤하이데마리
독일65812바트조덴클루크스트라세24
가이젠베르거요세프
독일65843줄쯔바흐임하인델5
부지크안드레아스
독일63526에를렌제담스트라세14

(74) 대리인 김창세

심사청구 : 없음

(54) 착색제 혼합물

요약

본 발명은, 마젠타 기록용 유체에 사용되는, C.I. 액시드 레드(Acid Red) 289, C.I. 리액티브 레드(Reactive Red) 23 및 선택적 셰이딩(shading) 착색제의 착색제 혼합물에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 착색제, 특히 필기 도구와 기록 도구를 위한 기록용 유체, 예컨대 잉크-제트법을 위한 기록용 유체에 사용하기 위한 착색제 분야에 관한 것이다.

잉크-제트법은 잉크 소적이 전자 제어 하에서 작은 노즐로부터 기록용 물질, 예컨대 종이 위에 분사되는 기록 시스템을 의미한다. 기록용 물질 위에 접착된 적용된 잉크 소적은 목적하는 정보를 나타낸다. 실제로, 2가지 방법, 즉 잉크 소적을 연속적으로 분사시키되 불필요한 소적은 재순환을 위해 저장 용기내로 편향시키는 연속식 스트림 방법, 및 필기에 실제로 필요한 경우에만 잉크 소적을 생성시키는 요구불-적가 방법(drop-on-demand process)이 오늘날 잉크 소적을 생성시키고 진행시키는데 사용되고 있다. 소적은 예컨대 작은 노즐이 구비된 잉크 챔버내에서 피에조(piezo) 결정을 사용하여 간편하게 압력을 상승시킴으로써 생성시킬 수 있다. 또한, 열에너지를 공급하여 잉크 소적을 분사시키는 시스템도 존재한다.

잉크-제트 기록 시스템을 구동하는 작동 원리와 상관없이, 사용되는 잉크는 특정 요건을 충족해야 한다. 잉크 조성물은 소적을 생성시키며 그의 비행 방향을 제어하는데 적합하도록 세심하게 조화된 물성, 예컨대 표면 장력, 점성 및 전도성을 가져야 한다. 다른 중요한 요건은 잉크의 화학 조성이 저장시, 기록시 또는 기록 중단시 변하는 경우 또는 기록용 유체의 임의의 성분의 증발시에도 잉크에서 어떠한 고형물도 형성되지 않아야 된다는 것이다. 더욱이, 한번 기록된 이미지는 높은 내수성, 광견뢰도 및 내마모성을 가져야 한다(EP-A-0 823 233 호 및 US-A-5 188 664 호). 그러나, 종래 기술의 잉크, 특히 수성 잉크는 습윤되는 경우 기록용 물질상에 얼룩이 생기는 경향이 있다는 단점을 갖는다. 추가적인 단점은 종래 기술의 잉크가 통상적으로 노광시 또는 기계적 마모시 빨리 흐려진다는 점이다.

다색 인쇄를 위한 잉크 배합 요건을 고려하면, 잉크중에 사용되는 염료가 3가지 원색, 즉 황색, 마젠타 및 시안에 아주 정확하게 해당되어야 한다는 것이다. 적합한 염료를 선택하는 것은, 필수 색조 뿐만 아니라 색조의 필수 선명도 및 밝은 색 재현에 대한 요망에 의해 제한된다. 지금까지는 목적하는 모든 성질을 이상적인 정도로 가져서 상업적인 면에서 성공적으로 사용할 수 있는 잉크 조성물의 개발이 가능하지 않았다. 마젠타 잉크를 그 한 예로 들어 본다. 수용성 마젠타 염료를 기제로 하는 통상의 잉크는 예컨대 직접염료, 예컨대 C.I. 디렉트 레드(Direct Red) 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95 및 227을 이용한다. 직접염료로부터 제조된 잉크는 직접염료의 실재성(substantivity)으로 인해 탁월한 내수성을 갖지만, 2가지 단점을 또한 갖는다. 즉, 수중에서의 낮은 용해도로 인해 연속 인쇄 동안 또는 단속적인 사용 기간 동안 침전된 염료로 노즐이 막히는 경향이 있으며, 또한 응집화가 점차 증가하는 것으로 관찰되는데, 이는 흐린 색조를 초래하여 불만족스런 색 재현을 초래한다.

반면, 산성 염료, 예컨대 C.I. 액시드 레드 1, 8, 52, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186 및 245의 사용이 연구되어 왔으며, 그 결과 우수한 색 재현이 사실상 가능하게 되었지만, 인쇄된 이미지의 내구성은 불량하게 되었는데, 이는 낮은 내광성 및 내수성 때문이다.

DE-A-3 614 462 호 및 DE-A-3 320 373 호에서는 반응성 염료를 함유할 수 있는 기록용 유체를 개시하고 있다. 그러나, 클로로트리아지닐 또는 β-설파토에틸설포닐 유형의 수용성 반응성 염료를 사용한 인쇄물은 통상적으로 최적의 내수성을 갖지 않으며, 상기 반응성 그룹의 가수분해를 통해 클로라이드 또는 설페이트 이온이 형성된다는 부가적인 부정적인 효과를 나타낸다.

염료 뿐만 아니라, 잉크-제트 잉크 착색제에서도 또한 높은 광견뢰성 안료, 예컨대 C.I. 피그먼트 레드(Pigment Red) 122, C.I. 피그먼트 레드 176, C.I. 피그먼트 레드 184, 185 또는 C.I. 피그먼트 레드 269가 포함된다. 단점은 수득되는 인쇄물이 부족한 휘도를 갖는다는 점이다.

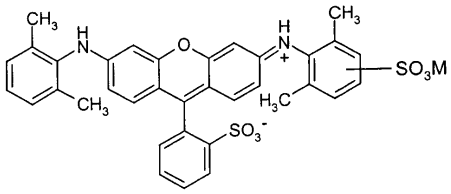
따라서, 종래 기술의 마젠타 잉크에 비해 색조, 저장 안정성 및 내수성 면에서 특히 우월하며 또한 잉크-제트 기술에서 요구되는 기타 특성을 갖는 개선된 기록용 유체가 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

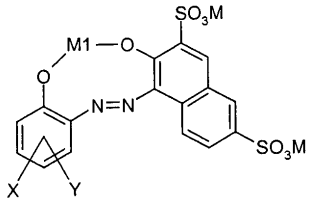
놀랍게도, 전술된 요건들은 아래에서 정의되는 하기 화학식 1과 화학식 2의 수용성 염료를 혼합물로서 사용함으로써 충족된다는 것이 밝혀졌다.

본 발명은 하기 화학식 1의 C.I. 액시드 레드 289 및 화학식 2의 화합물을 건조 중량을 기준으로 1:100 내지 100:1의 중량비로 필수적으로 포함하는 염료 혼합물을 제공한다:

화학식 1



화학식 2



상기 식에서,

X는 SO_2R^1 이고;

Y는 H, 알킬 또는 알콕시, 바람직하게는 H, (C_1-C_4)-알킬 또는 (C_1-C_4)-알콕시이고;

R^1 은 OH, $CH=CH_2$, $CH_2CH_2OR^2$, $CH_2CH_2NR^3R^4$ 또는 $CH_2CH_2SR^5$ 이고,

R^2 는 H, SO_3M, 또는 OH, NH_2, COOM 및 SO_3M으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상, 예컨대 1 내지 3개의 치환기로 치환될 수 있는 (C_1-C_6)-알킬이고;

R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, (C_1-C_6)-알킬(이는 OH, NH_2, COOM 및 SO_3M으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상, 예컨대 1 내지 3개의 치환기로 치환될 수 있음), (C_1-C_6)-아실, C_6-C_{10}-아릴 또는 할로겐-치환된 C_6-C_{10}-아릴이고;

R^5 는 (C_1-C_6)-알킬(이는 OH, NH_2, COOM 및 SO_3M으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상, 예컨대 1 내지 3개의 치환기로 치환될 수 있음), (C_1-C_6)-아실, C_6-C_{10}-아릴 또는 할로겐-치환된 C_6-C_{10}-아릴이고;

M1은 Cu, Co, Ni, Fe, Cr 또는 2/3 Al이고;

M은 수소, 일가 금속 양이온, 또는 (C_1-C_4)-알킬, (C_1-C_4)-알콕시알킬 또는 하이드록시-(C_1-C_4)-알킬로 치환될 수 있는 1당량의 암모늄 이온 또는 다가 금속 양이온이다.

M은 바람직하게는 수소, 나트륨 또는 칼륨이다. M1은 바람직하게는 Cu이다.

SO_2R^1 이 아조 연결기에 대해 메타 위치이고, Y가 H이고, 또한 R^1 이 β-설파토에틸이고, M1이 Cu인 화학식 2의 화합물은 C.I. 리액티브 레드 23으로서 공지되어 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 목적에 바람직한 것은 C.I. 액시드 레드 289와 C.I. 리액티브 레드 23의 혼합물이다.

건조 중량을 기준으로 바람직한 혼합비는 1:10 내지 10:1, 특히 1:4 내지 4:1이다.

본 발명의 염료 혼합물은 셰이딩 착색제, 바람직하게는 C.I. 디렉트 레드 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95, 227; C.I. 액시드 레드 1, 8, 52, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186, 245 및 249; C.I. 피그먼트 레드 122, 176, 184, 185 및 269로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 추가로 함유할 수 있다. 셰이딩 착색제는 전체 혼합물의 건조 중량을 기준으로 바람직하게는 0.001 내지 5 중량%, 특히 0.01 내지 1 중량%의 양으로 존재한다.

본 발명의 염료 혼합물의 가능한 제조방법은 화학식 1의 염료, 화학식 2의 염료 및 선택적으로 셰이딩 착색제를 전술된 혼합비로, 분말 형태, 용해된 형태, 수분 또는 용매-습윤 프레스케이크(presscake)의 형태, 또는 마스터배치(master batch)의 형태로 함께 혼합하는 것을 포함한다.

화학식 2의 염료는 미공개된 독일 특허출원 제 101 06 682.1 호에 기술된 바와 같이 제조할 수 있다.

염료는 또한 예컨대 반응 용기내에 보충 반응 상을 갖거나 갖지 않고 혼합 노즐 및 연속식 반응기들내에서 산성 또는 알칼리성 수용액의 형태로 등가량의 출발물질을 연속적으로 혼합함으로써 제조될 수 있다.

본 발명은 또한 천연 섬유 물질 및 합성 섬유 물질(예: 폴리에스테르, 면, 모, 블렌드 직물)을 염색하거나 날염하기 위한, 특히 다양한 기록 매체상에 필체 및 이미지를 기록하기 위한, 및 종이를 착색하거나 펄프내의 셀룰로즈를 착색하기 위한 개시된 혼합물의 용도를 제공한다.

기록용 유체에 사용하기 위해, 기술된 염료는 전술된 요건들에 적합한 방식으로 후처리된다. 염료는 바람직하게는 탈염시키고 여과시키거나 또는 선택적으로는 멤브레인 여과법을 사용하여 일부 또는 완전히 탈염시킨 후에 분사 건조시킴으로써, 초기에 수득되는 바람직하게는 수성인 반응 혼합물로부터 단리될 수 있다. 그러나, 또한 임의로 단리시키면서 분산시킬 수 있으며, 유기 및/또는 무기 염기, 가능하다면 습윤제, 보존제를 첨가함으로써, 선택적으로는 멤브레인 여과법을 사용하여 일부 또는 완전히 탈염시킨 후 염료-함유 반응 혼합물을 농축된 염료 용액으로 직접 전환시킬 수 있다. 다르게는, 복합 염료는 또한 적절한 경우에 프레스케이크(플러싱(flushing) 방법에 포함됨) 또는 분말로서 사용될 수 있다. 유리하게는, 본 발명의 염료 혼합물은 실질적으로 염-무함유 형태, 염료의 합성시 형성된 NaCl 또는 기타 통상의 무기 염이 없는 형태로 사용된다.

농축된 염료 용액에 유용한 무기 염기로는 예컨대 수산화리튬, 탄산리튬, 수산화나트륨, 중탄산나트륨, 탄산나트륨, 수산화칼륨, 탄산칼륨 및 암모니아가 포함된다. 유용한 유기 염기로는 예컨대 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 2-아미노프로판올, 3-아미노프로판올, 디프로판올아민, 트리프로판올아민, N-메틸아미노에탄올, N,N-디메틸아미노에탄올, N-페닐아미노프로판올, 에틸렌디아민, 테트라메틸에틸렌디아민, 테트라메틸프로필렌디아민, 테트라메틸헥실렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민 및 폴리에틸렌이민이 포함된다.

농축된 염료 용액에 유용한 습윤제로는 포름아미드, 우레아, 테트라메틸우레아, ε-카프로락탐, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 부틸글리콜, 메틸셀로솔브, 글리세롤, N-메틸피롤리돈, 1,3-디에틸-2-이미다졸리디논, 소듐 크실렌설포네이트, 소듐 쿠멘설포네이트 및 소듐 부틸모노글리콜 설페이트가 포함된다.

본 발명의 염료 혼합물은 기록용 유체, 특히 잉크-제트 인쇄 방법을 위한 수성 및 비수성 잉크를 제조하기에 특히 유용하며, 또한 고온-용융법에 따라 작업하고 마이크로에멀전을 기제로 하는 잉크-제트 잉크 뿐만 아니라, 기타 인쇄 방법, 복사 방법(duplicating process), 마킹 방법, 필기 방법(writing process), 제도 방법(drawing process), 날인 방법 또는 기명 방법(registering process)에도 특히 유용하다.

본 발명은 또한 본 발명에 따른 염료 혼합물 및 선택적으로 기타 셰이딩 착색제를 함유하는 기록용 유체를 제공한다. 이러한 셰이딩 착색제는 기록용 유체의 전체 중량을 기준으로 유리하게는 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 10 중량%, 특히 0.1 내지 5 중량%의 양으로 존재한다. 기록용 유체의 조성은 특정 용도에 적합하게 되어야 한다.

본 발명에 따른 기록용 유체는 일반적으로 상기 염료(1) 및 염료(2)의 혼합물, 및 존재한다면 셰이딩 착색제 총 0.1 내지 50 중량%(건조 중량), 물 0 내지 99 중량%, 및 유기 용매 및/또는 습윤제 0.5 내지 99.5 중량%를 함유한다.

바람직한 양태에서, 기록용 유체는 상기 염료 혼합물 0.5 내지 15 중량%(건조 중량), 물 35 내지 75 중량%, 및 유기 용매 및/또는 습윤제 10 내지 50 중량%를 함유하고; 다른 바람직한 양태에서는 상기 염료 혼합물 0.5 내지 15 중량%(건조 중량), 물 0 내지 20 중량%, 및 유기 용매 및/또는 습윤제 70 내지 99.5 중량%를 함유한다.

기록용 유체를 제조하는데 사용되는 물은 바람직하게는 증류수 또는 탈염수의 형태로 사용된다. 기록용 유체중의 용매 및/또는 습윤제는 유기 용매 또는 이러한 용매의 혼합물일 수 있으며, 이런 경우 수혼화성 용매가 바람직하다. 유용한 용매로는 예컨대 일가 또는 다가 알콜, 이들의 에테르 및 에스테르, 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올; 이가 또는 삼가 알콜, 특히 2 내지 6개의 탄소원자를 갖는 것, 예컨대 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2,6-헥산트리올, 글리세롤, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜; 다가 알콜의 저급 알킬 에테르, 예컨대 에틸렌 글리콜 모노-메틸, -에틸 또는 -부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 모노-메틸 또는 -에틸 에테르; 케톤 및 케톤 알콜, 예컨대 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 디에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 펜틸 케톤, 사이클로펜타논, 사이클로헥사논, 디아세톤 알콜; 아미드, 예컨대 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈; 또한 우레아, 테트라메틸우레아, 티오디글리콜, ε-카프로락탐이 포함된다.

본 발명의 기록용 유체는 통상의 첨가제, 예컨대 보존제, 양이온성, 음이온성 또는 비이온성 표면-활성 물질(계면활성제 및 습윤제) 및 점도 조절제, 예컨대 폴리비닐 알콜, 셀룰로즈 유도체, 또는 필름 형성제 또는 결합제와 같은 수용성 천연 또는 합성 수지를 추가로 함유하여 내접착성 및 내마모성을 강화시킬 수 있다. 이들은 광안정화제를 추가로 함유할 수 있다.

본 발명의 기록용 유체는 또한 기록용 유체의 pH를 상승시키기 위해 기록용 유체의 전체 중량을 기준으로 보통은 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%로 아민, 예컨대 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민 또는 디이소프로필아민을 함유할 수 있다.

잉크-제트 인쇄 방법을 위한 기록용 유체는 이런 인쇄 방법의 형태, 예컨대 연속식 제트, 단속식 제트, 펄스식 제트 또는 복합식 제트법 형태에 따라 추가로 첨가제를 첨가하여서 예컨대 pH를 완충시키거나, 또는 전도성, 비열, 열 팽창 계수 및 도성을 조정할 수 있다.

본 발명에 따른 기록용 유체는 저장시 인쇄 번짐 또는 노즐 막힘을 초래하는 침전물이 쉽게 형성되지 않는다.

본 발명의 기록용 유체는 잉크-제트법에 적합한 범위내에 속하는 점도 및 표면 장력 값을 갖는다. 이들은 탁월한 광견뢰성 및 수견뢰성을 갖는 높은 광 밀도의 인쇄를 제공한다.

또한, 본 발명의 마젠타 염료 혼합물은 흑색, 황색 및/또는 시안 기록용 유체와 함께 잉크 세트로서 사용될 수 있다. 황색 염료와 시안 염료는 염료(예: C.I. 액시드 옐로우 17, C.I. 액시드 옐로우 23, C.I. 디렉트 옐로우 86, C.I. 디렉트

옐로우 98, C.I. 디렉트 옐로우 132, C.I. 리액티브 옐로우 37, C.I. 액시드 블루 9, C.I. 디렉트 블루 199) 뿐만 아니라, 안료(예: C.I. 피그먼트 옐로우 17, C.I. 피그먼트 옐로우 74, C.I. 피그먼트 옐로우 83, C.I. 피그먼트 옐로우 97, C.I. 피그먼트 옐로우 120, C.I. 피그먼트 옐로우 139, C.I. 피그먼트 옐로우 151, C.I. 피그먼트 옐로우 155, C.I. 피그먼트 옐로우 180, C.I. 피그먼트 바이올릿 19, C.I. 피그먼트 블루 15, C.I. 피그먼트 블루 15:3, C.I. 피그먼트 블루 15:4)를 포함한다. 흑색 염료로는 C.I. 푸드 블랙(Food Black) 1 및 C.I. 푸드 블랙 2, C.I. 디렉트 블랙 168, C.I. 디렉트 블랙 195, C.I. 리액티브 블랙 8, C.I. 리액티브 블랙 31, C.I. 솔 설퍼 블랙(Sol. Sulfur Black) 1, 카본 블랙이 있다. 반응성 염료의 경우, 친핵성 물질과 반응된 염료도 또한 잉크 세트에 사용될 수 있다.

또한, 본 발명의 염료 혼합물은 전자사진용 토너 및 현상제, 예컨대 1- 또는 2-성분 분말 토너, 자석 토너, 액체 토너, 중합체 토너 및 기타 특정 토너에서 착색제로서 유용하다.

전형적인 토너 결합제로는, 전하 조절제, 왁스 또는 유동화제와 같은 추가의 성분이 존재하거나 후속적으로 첨가될 수 있는, 부가 중합 수지, 다중부가 수지 및 다중축합 수지, 예컨대 스티렌, 스티렌-아크릴레이트, 스티렌-부타디엔, 아크릴레이트, 폴리에스테르, 페놀계 및 에폭시 수지, 폴리설폰, 폴리우레탄(개별적으로 또는 이들을 혼합하여 사용), 및 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이 있다.

본 발명에 따른 염료 혼합물은 또한 분말 및 분말 코팅 물질, 특히 예컨대 금속, 목재, 플라스틱, 유리, 세라믹, 콘크리트, 직물 재료, 종이 또는 고무로 제조된 제품의 표면을 코팅하는데 사용되는, 마찰전기적으로 또는 정전기적으로 분사되는 분말 코팅 물질의 착색제로서 유용하다.

사용되는 분말 코팅 수지로는 전형적으로, 통상의 경화제와 함께, 에폭시 수지, 카복실- 및 하이드록시-함유 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지 및 아크릴계 수지가 있다. 수지의 조합물도 또한 사용된다. 예를 들면, 에폭시 수지는 종종 카복실- 및 하이드록실-함유 폴리에스테르 수지와 함께 사용된다.

본 발명의 염료 혼합물은 또한 가색 및 감색(additive and subtractive color) 생성을 위한, 색 필터용 착색제로서 유용하고[그레고리(P. Gregory)의 문헌 (" Topics in Applied Chemistry: High Technology Application of Organic Colorants" Plenum Press, New York 1991, page 15-25)], 또한 전자 신문을 위한 전자 잉크의 착색제로서 유용하다.

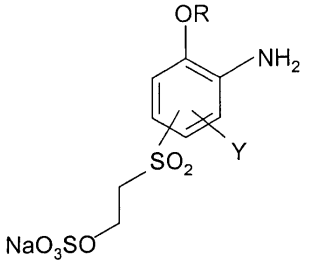
전술된 용도 분야에서도, 염료(1)와 염료(2)의 혼합물은 또한 다른 염료 및/또는 안료, 예컨대 C.I. 디렉트 레드 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95 및 227; C.I. 액시드 레드 1, 8, 52, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186, 245 및 249; C.I. 피그먼트 레드 122, 57:1, 146, 176, 184, 185 및 269를 사용하여 셰이딩될 수 있다.

하기 실시예에서, 광견뢰도는 DIN 54003(블루 울 스케일(blue wool scale))에 따라 측정된다. 1은 매우 낮음, 2는 낮음, 3은 보통, 4는 약간 우수함, 5는 우수함, 6은 매우 우수함을 나타낸다.

실시예 1

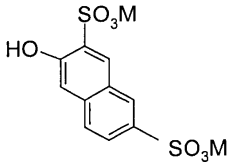
염료(2)의 제조예

a) 아민 성분(3)의 디아조화



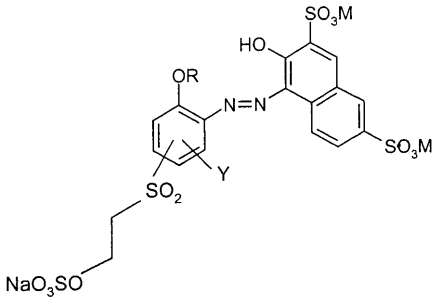
아민 성분(3)(R = 메틸; Y = 수소) 16.67 g(0.05 몰)을 10 N의 염산 20 ㎖중에 도입하고, 탈염수 20 ㎖와 혼합하고, 30 분 동안 교반한다. 이어, 온도를 얼음 20 g으로 0 내지 5 ℃로 조정하고, 아질산나트륨 3.62 g을 1.5 시간에 걸쳐 첨가하고, 상기 배치(batch)를 3 시간 동안 5 내지 8 ℃에서 교반한다. 과량의 아질산염을 아미도설폰산으로 제거한다.

b) 커플링에 의한 모노아조 염료(5)의 형성



상기 커플링 성분(4)(M = Na) 17.41 g(0.05 몰)을 탈염수 60 ㎖중에 현탁시키고, 10 N의 수산화나트륨 수용액으로 pH 6 내지 9로 조정하고, 얼음 25 g과 혼합한다. 이 용액을 상기 a)에서 제조된 반응 혼합물과 (적가하여) 혼합하고, 탄산나트륨으로 pH를 조절하고, 전환이 정량적일 때까지(TLC) 교반한다.

다르게는, 커플링 성분을 또한 디아조 용액에 적가하거나, 또는 2개의 반응물을 연속적으로 필요 몰비로 함께 혼합할 수 있다.



c) 디메틸화 및 구리화

상기 b)에서 수득된 염료 용액을 10 N의 염산으로 pH 3 내지 5로 조정하고, 황산구리 · $5H_2O$ 12.98 g(0.052 몰)을 혼합하고, 아세트산나트륨 11.3 g과 혼합하고, 48 시간 동안 95 ℃에서 교반한다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 용액을 티오황산나트륨 · $5H_2O$와 혼합하고, 4 시간 동안 90 ℃에서 교반한다. 이어, 염료 용액을 여과시킨다.

다르게는, 금속화는 압력 반응기내에서 수행될 수 있거나, 또는 실시예 2d)에 기술된 방법에 의해 수행될 수 있다.

d) 타우린과의 반응

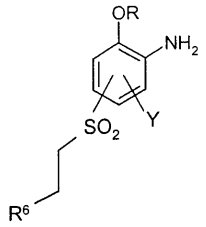
탈염수 50 ㎖중에 용해된 타우린 18.78 g(0.15 몰)을 상기 염료 용액에 첨가한다. 이어, 10 N의 수산화나트륨 수용액으로 pH 9 내지 10으로 조정하고, 상기 배치를 30 분 동안 60 ℃에서 가열하여 염료(2)를 용해된 형태로 수득한다.

실시예 2

다른 방법에 의한 염료(2)의 제조예

a) 아민(3)과 타우린의 반응

아민 성분(3)(R = 메틸; Y = H) 16.67 g(0.05 몰)을 탈염수 50 ㎖중에 용해시키고, pH 8.5 내지 10에서 타우린 6.88 g(0.055 몰)과 혼합한다. 온도를 1 시간 동안 60 ℃로 상승시킨다.



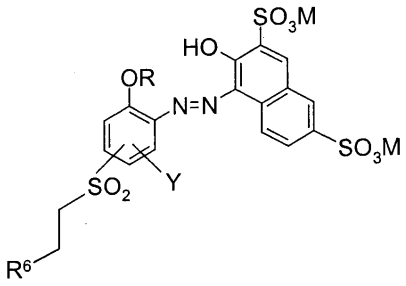
b) 아민 성분(7)의 디아조화

상기 a)에서 수득된 반응 용액을 10 N의 염산 25 ㎖ 및 물 20 ㎖와 혼합한다. 30 분 동안 교반한 후, 얼음 25 g을 첨가하여 0 내지 5 ℃로 냉각시킨 후, 1.5 시간에 걸쳐 아질산나트륨 3.62 g을 첨가한다. 상기 배치를 3 시간 동안 5 내지 8 ℃에서 교반한 후, 과량의 아질산염을 아미도설폰산으로 제거한다.

c) 커플링에 의한 모노아조 염료(8)의 형성

커플링 성분(4)(M = Na) 17.41 g(0.05 몰)을 탈염수 60 ㎖중에 현탁시키고, 10 N의 수산화나트륨 수용액으로 pH 6 내지 9로 조정하고, 얼음 25 g과 혼합한다. 이 용액을 상기 b)에서 제조된 반응 혼합물과 (적가하여) 혼합하고, 탄산나트륨으로 pH를 조절하고, 전환이 완결될 때까지(TLC) 교반한다.

다르게는, 커플링 성분을 또한 디아조늄 염 용액에 적가할 수 있다.



d) 디메틸화 및 구리화

황산구리 · $5H_2O$ 12.98 g(0.052 몰)을 탈염수 20 ㎖중에 용해시키고, 암모늄(25 %의 강도) 20.8 ㎖와 혼합하고, 10 분 동안 60 ℃에서 가열한다. 상기 c)에서 수득된 염료 용액을 디에탄올아민(99 %의 강도) 12.3 g(0.117 몰)과 혼합한 후, 구리 착체 용액과 혼합한다. 이를 pH 9 내지 10으로 3 시간 동안 90 ℃에서 가열하고, 전환율에 대해 TLC 모니터링한다. 과량의 이온 구리를 티오황산나트륨 · $5H_2O$를 첨가하고, 4 시간 동안 90 ℃에서 가열한 후, 여과함으로써 제거한다.

실시예 3

기록용 유체의 제조예

각각의 C.I. 리액티브 레드 23과 C.I. 액시드 레드 289를 위해 10 중량%의 탈염 수용액을 제조한다. 이어, 리액티브 레드 23 용액 1500 ㎖를 실온에서 액시드 레드 289 용액 498 ㎖와 혼합한다. 셰이딩을 위해 1 중량%의 C.I. 액시드 레드 52 용액 2㎖를 이에 혼합한다. 이렇게 수득된 염료 용액을 프록셀(Proxel, 등록상표) GXL 4 g을 사용하여 보존한다.

수중의 흡수 분광도 : λ_{max} = 524 ㎚;

광견뢰도 : 5 (블루 울 스케일)

저장 안정성 시험 : 50 ℃에서 4 주 및 -20 ℃에서 10 일 후 전혀 고체 입자가 존재하지 않음.

표면 장력 : >50 mN/m(5 % 강도의 수성 잉크).

실시예 4

기록용 유체의 제조예

C.I. 리액티브 레드 23의 10 중량%의 탈염 용액 2000 ㎖를 C.I. 액시드 레드 289의 상응하게 탈염된 10 중량% 용액 498 ㎖와 혼합한다. 1 중량%의 C.I. 리액티브 레드 180 용액 2㎖를 셰이딩 성분으로서 이에 혼합한다. 메르갈(Mergal, 등록상표) K10 N 0.2 부피%를 첨가하여 상기 염료 용액을 보존한다.

광견뢰도 : 5

저장 안정성 : 50 ℃에서 4 주 및 -20 ℃에서 10 일 후 전혀 고체 입자가 존재하지 않음.

실시예 5

기록용 유체의 제조예

화학식 2(여기서, R^1은 $CH_2CH_2NHCH_2CH_2SO_3M$이다)의 리액티브 레드 23 유도체의 10 중량%의 탈염 용액 1000 ㎖를 C.I. 액시드 레드 289의 상응하게 탈염된 10 중량% 용액 498 ㎖와 혼합한다. 상기 용액의 pH를 3.5 내지 4.5로 조정한다. 염료 용액을 프록셀 GXL 4 g을 사용하여 보존한다.

광견뢰도 : 5

저장 안정성 : 50 ℃에서 4 주 및 -20 ℃에서 10 일 후 전혀 고체 입자가 존재하지 않음.

실시예 6

2.5 중량%의 순수한 염료 함량을 갖는 기록용 유체의 제조예

실시예 1d)에서 제조된 염료 용액을 건조시켜 제조된 탈염된 순수한 염료 2.5 g을, 디에틸렌 글리콜 20.0 g, N-메틸피롤리돈 2.5 g, 트리에탄올아민 1.0 g 및 탈염수 76.5 g의 혼합물과 함께 25 ℃에서 교반하면서 도입시켜 용해시킨다.

이렇게 제조된 잉크는 매우 우수한 광견뢰도를 갖는 광택성 마젠타 인쇄를 제공한다.

광견뢰도 : 5 (블루 울 스케일)

UV-VIS : λ_{max} = 531 ㎚.

발명의 효과

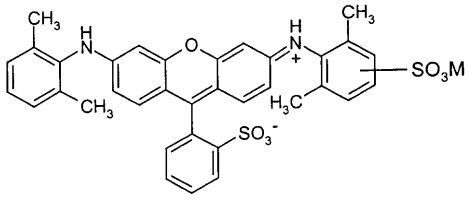
본 발명에 따르면, 광견뢰도 및 저장 안정성이 뛰어난 염료 혼합물이 제공된다.

(57) 청구의 범위

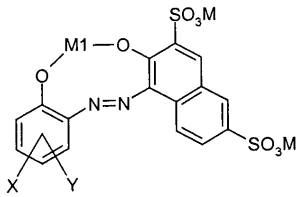
청구항 1.

하기 화학식 1의 C.I. 액시드 레드(Acid Red) 289 및 하기 화학식 2의 화합물을 1:100 내지 100:1의 중량비로 필수적으로 포함하는 염료 혼합물:

화학식 1



화학식 2



상기 식에서,

X는 SO_2R^1 이고;

Y는 H, 알킬 또는 알콕시이고;

R^1 은 OH, $CH=CH_2$, $CH_2CH_2OR^2$, $CH_2CH_2NR^3R^4$ 또는 $CH_2CH_2SR^5$ 이고,

R^2 는 H, SO_3M, 또는 OH, NH_2, COOM 및 SO_3M으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있는 (C_1 - C_6) - 알킬이고;

R^3 및 R^4 는 독립적으로 H, (C_1 - C_6) - 알킬(이는 OH, NH_2, COOM 및 SO_3M으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있음), (C_1 - C_6) - 아실, C_6 - C_{10} - 아릴 또는 할로겐-치환된 C_6 - C_{10} - 아릴이고;

R^5 는 (C_1 - C_6) - 알킬(이는 OH, NH_2, COOM 및 SO_3M으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있음), (C_1 - C_6) - 아실, C_6 - C_{10} - 아릴 또는 할로겐-치환된 C_6 - C_{10} - 아릴이고;

M1은 Cu, Co, Ni, Fe, Cr 또는 2/3 Al이고;

M은 수소, 일가 금속 양이온, 또는 (C_1-C_4)-알킬, (C_1-C_4)-알콕시알킬 또는 하이드록시-(C_1-C_4)-알킬로 치환될 수 있는 1당량의 암모늄 이온 또는 다가 금속 양이온이다.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

혼합비가 1:10 내지 10:1인 염료 혼합물.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

R^1이 β-설파토에틸이고, M1이 Cu인 염료 혼합물.

청구항 4.

제 1 항 내지 제 3 항중 어느 한 항에 있어서,

C.I. 디렉트 레드(Direct Red) 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95, 227; C.I. 액시드 레드 1, 8, 52, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186, 245 및 249; C.I. 피그먼트 레드(Pigment Red) 122, 176, 184, 185 및 269로 이루어진 군으로부터 선택된 셰이딩(shading) 착색제를 함유하는 염료 혼합물.

청구항 5.

제 4 항에 있어서,

셰이딩 착색제가 건조 염료 혼합물의 전체 중량을 기준으로 0.001 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%의 양으로 존재하는 염료 혼합물.

청구항 6.

화학식 1의 염료, 화학식 2의 염료 및 선택적으로 셰이딩 착색제를 분말 형태, 용해된 형태, 수분 또는 용매-습윤 프레스케이크(presscake)의 형태, 또는 마스터배치(masterbatch)의 형태로 함께 혼합하는 것을 포함하는, 제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 따른 염료 혼합물의 제조방법.

청구항 7.

천연 섬유 물질 및 합성 섬유 물질을 염색하거나 날염하고, 특히 다양한 기록 매체상에 필체 및 이미지를 기록하고, 종이 또는 펄프내의 셀룰로즈를 착색하기 위한, 제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 따른 염료 혼합물의 용도.

청구항 8.

제 7 항에 있어서,

전자사진용 토너 및 현상제, 및 잉크, 특히 잉크-제트 잉크를 제조하기 위한 착색제로서의 용도.

청구항 9.

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 따른 염료 혼합물을 함유하는 기록용 유체.

청구항 10.

제 9 항에 있어서,

제 1 항 내지 제 5 항중 어느 한 항에 따른 염료 혼합물 0.1 내지 50 중량%, 물 0 내지 99 중량%, 및 유기 용매 및/또는 습윤제 0.5 내지 99.5 중량%를 필수적으로 함유하는 기록용 유체.

청구항 11.

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

C.I. 디렉트 레드 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95, 227; C.I. 액시드 레드 1, 8, 52, 87, 94, 115, 131, 144, 152, 154, 186, 245 및 249; C.I. 피그먼트 레드 122, 176, 184, 185 및 269로 이루어진 군으로부터 선택된 셰이딩 착색제를 함유하는 기록용 유체.

청구항 12.

제 11 항에 있어서,

셰이딩 착색제가 기록용 유체의 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 양으로 존재하는 기록용 유체.

청구항 13.

제 9 항 내지 제 12 항중 어느 한 항에 있어서,

사용된다면 셰이딩 착색제를 함유하는 염료 혼합물 0.5 내지 15 중량%, 물 35 내지 75 중량%, 및 유기 용매 및/또는 습윤제 10 내지 50 중량%를 필수적으로 함유하는 기록용 유체.

청구항 14.

제 9 항 내지 제 12 항중 어느 한 항에 있어서,

사용된다면 셰이딩 착색제를 함유하는 염료 혼합물 0.5 내지 15 중량%, 물 0 내지 20 중량%, 및 유기 용매 및/또는 습윤제 70 내지 99.5 중량%를 필수적으로 함유하는 기록용 유체.

청구항 15.

제 9 항 내지 제 14 항중 어느 한 항에 있어서,

염료 혼합물이 탈염 형태로 사용되는 기록용 유체.

청구항 16.

제 9 항 내지 제 15 항중 어느 한 항에 따른 마젠타 기록용 유체, 흑색 기록용 유체, 황색 기록용 유체 및/또는 시안 기록용 유체를 포함하는 잉크 세트.