

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5116913号
(P5116913)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日(2012.10.26)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 11/00 (2006.01)	C09D 11/00
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00
C09B 45/18 (2006.01)	C09B 45/18
C09B 62/515 (2006.01)	C09B 62/515
C09B 67/22 (2006.01)	C09B 67/22

請求項の数 8 (全 45 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-289908 (P2000-289908)
(22) 出願日	平成12年9月25日 (2000.9.25)
(65) 公開番号	特開2001-152062 (P2001-152062A)
(43) 公開日	平成13年6月5日 (2001.6.5)
審査請求日	平成19年9月19日 (2007.9.19)
(31) 優先権主張番号	19991761/99
(32) 優先日	平成11年9月27日 (1999.9.27)
(33) 優先権主張国	スイス(CH)
(31) 優先権主張番号	200041/00
(32) 優先日	平成12年1月10日 (2000.1.10)
(33) 優先権主張国	スイス(CH)

前置審査

(73) 特許権者	396023948 チバ ホールディング インコーポレーテ ッド Ciba Holding Inc. スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ クシュトラーセ 141
(74) 代理人	100078662 弁理士 津国 肇
(74) 代理人	100131808 弁理士 柳橋 泰雄
(74) 代理人	100119079 弁理士 伊藤 佐保子
(74) 代理人	100135873 弁理士 小澤 圭子

最終頁に続く

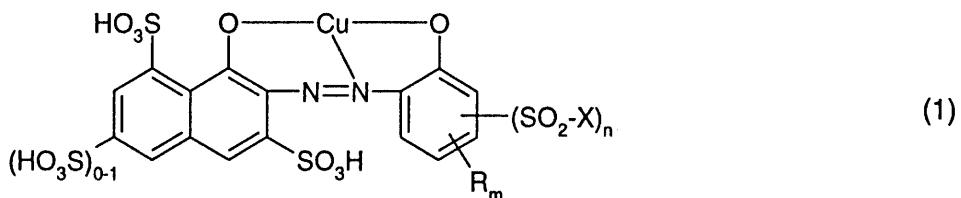
(54) 【発明の名称】 1-ナフトールジー又はトリースルfonyl酸に基づく銅錯体アゾ染料を含むマゼンタインク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(1) :

【化 1】



10

(式中、

X は、非置換若しくはヒドロキシ置換 C₁ - C₄アルキル、ビニル又は式 : - C H₂ - C H₂ - Z (ここで、Z は、- C₁、- Br、F、- OSO₃H、- SSO₃H、- OCO - C H₃、- OPO₃H₂、- OCO - C₆H₅、- OSO₂ - C₁ - C₄アルキル又は - OSO₂ - N (C₁ - C₄アルキル)₂から選択される、アルカリ条件下で除去されうる基であるか、又は、Z は、非置換若しくはアルキル部分において置換されている C₁ - C₂₄アルコキシ (これは、酸素によりアルキル部分において更に中断され得、この中断されたアルコキシ基は、炭素数 4 ~ 24 個のポリアルキレンオキシドから選択される) ; 非置換又はフェニル環において置換されているフェノキシ ; 非置換又はアルキル部分において置換されて

20

いる $C_1 - C_4$ アルキルチオ；非置換又はフェニル環において置換されているフェニルチオ；アミノ；非置換又はアルキル部分において置換されている N - モノ - 若しくは N , N - ディ - $C_1 - C_{24}$ アルキルアミノ（これは、酸素により、又は式：- $N R_1 -$ （ここで、 R_1 は、水素又は非置換若しくは更に置換されている $C_1 - C_4$ アルキルである）の基によりアルキル部分において更に中断され得る）； $C_{10} - C_{20}$ テルペンアミノ；非置換又はシクロアルキル環において置換されている $C_5 - C_7$ シクロアルキルアミノ；非置換又はアリール部分において置換されているフェニル - 若しくはナフチル - アミノ又は $N - C_1 - C_4$ アルキル - N - フェニル - 若しくは $N - C_1 - C_4$ アルキル - N - ナフチル - アミノ；モルホリノ；ピペリジン - 1 - イル；又は非置換若しくは窒素原子において置換されているピペラジン - 1 - イルである）の基であるか；或いは

10

X は、アルカリ条件下で除去されうる基を除いて、 Z と同じ定義を有し；

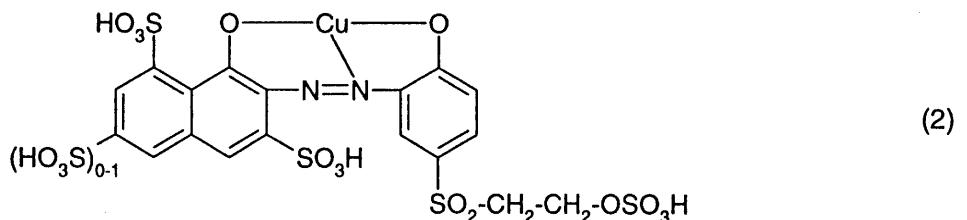
R は、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ又はハロゲンであり；そして

m は、0 又 1 の数であり、 n は、1 又は 2 の数である）の染料と有機溶媒とを含むインク。

【請求項 2】

式 (I) の染料が、式 (2) :

【化 2】



の染料である、請求項 1 記載のインク。

【請求項 3】

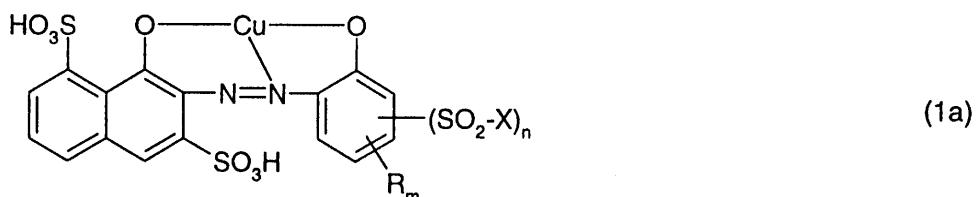
請求項 1 記載のインクの使用を含む、インクジェットプリント法による紙、紡織纖維材料、プラスチックフィルム又はアルミ箔の印刷方法。

【請求項 4】

30

式 (1a) :

【化 3】



（式中、

40

X は、非置換若しくはヒドロキシ置換 $C_1 - C_4$ アルキル、ビニル又は式：- $C H_2 - C H_2 - Z$ （ここで、 Z は、- C_1 、- $B r$ 、 F 、- $O S O_3 H$ 、- $S S O_3 H$ 、- $O C O - C H_3$ 、- $O P O_3 H_2$ 、- $O C O - C_6 H_5$ 、- $O S O_2 - C_1 - C_4$ アルキル又は- $O S O_2 - N (C_1 - C_4$ アルキル) $_2$ から選択される、アルカリ条件下で除去されうる基であるか、又は、 Z は、非置換若しくはアルキル部分において置換されている $C_1 - C_{24}$ アルコキシ（これは、酸素によりアルキル部分において更に中断され得、この中断されたアルコキシ基は、炭素数 4 ~ 24 個のポリアルキレンオキシドから選択される）；非置換又はフェニル環において置換されているフェノキシ；非置換又はアルキル部分において置換されている $C_1 - C_4$ アルキルチオ；非置換又はフェニル環において置換されているフェニルチオ；アミノ；非置換又はアルキル部分において置換されている N - モノ - 若しくは N , N -

50

ジ - C₁ - C₂₄アルキルアミノ（これは、酸素により、又は式： - N R₁ -（ここで、R₁は、水素又は非置換若しくは更に置換されているC₁ - C₄アルキルである）の基によりアルキル部分において更に中断され得る）；C₁₀ - C₂₀テルペンアミノ；非置換又はシクロアルキル環において置換されているC₅ - C₇シクロアルキルアミノ；非置換又はアリール部分において置換されているフェニル - 若しくはナフチル - アミノ又はN - C₁ - C₄アルキル - N - フェニル - 若しくはN - C₁ - C₄アルキル - N - ナフチル - アミノ；モルホリノ；ピペリジン - 1 - イル；又は非置換若しくは窒素原子において置換されているピペラジン - 1 - イルである）の基であるか；或いは

Xは、アルカリ条件下で除去されうる基を除いて、Zと同じ定義を有し；

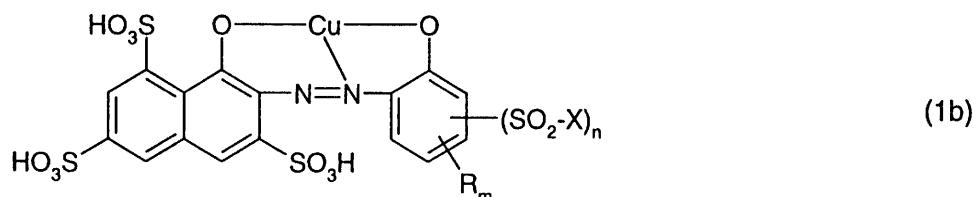
Rは、C₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ又はハロゲンであり；そして

mは、0又1の数であり、nは、1又は2の数である）の染料。 10

【請求項5】

式(1b)：

【化4】



20

（式中、

Xは、非置換若しくはヒドロキシ置換C₁ - C₄アルキル又は式： - C H₂ - C H₂ - Z（ここで、Zは、非置換又はアルキル部分において置換されているC₁ - C₂₄アルコキシ（これは、酸素によりアルキル部分において更に中断され得、この中断されたアルコキシ基は、炭素数4～24個のポリアルキレンオキシドから選択される）；非置換若しくはフェニル環において置換されているフェノキシ；非置換又はアルキル部分において置換されているC₁ - C₄アルキルチオ；非置換又はフェニル環において置換されているフェニルチオ；アミノ；非置換又はアルキル部分において置換されているN - モノ - 若しくはN, N - ディ - C₁ - C₂₄アルキルアミノ（これは、酸素により、又は式： - N R₁ -（ここで、R₁は、水素又は非置換若しくは更に置換されているC₁ - C₄アルキルである）の基によりアルキル部分において更に中断され得る）；C₁₀ - C₂₀テルペンアミノ；非置換又はシクロアルキル環において置換されているC₅ - C₇シクロアルキルアミノ；非置換又はアリール部分において置換されているフェニル - 若しくはナフチル - アミノ又はN - C₁ - C₄アルキル - N - フェニル - 若しくはN - C₁ - C₄アルキル - N - ナフチル - アミノ；モルホリノ；ピペリジン - 1 - イル；又は非置換若しくは窒素原子において置換されているピペラジン - 1 - イルである）の基であるか；或いはXは、Zと同じ定義を有し；

Rは、C₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ又はハロゲンであり；そして

mは、0又1の数であり、nは、1又は2の数である）の染料。 30

【請求項6】

40

請求項4又は5記載の染料の調製方法であって、

式(3)：

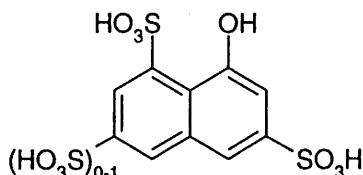
【化5】



50

の化合物をジアゾ化し、得られるジアゾ化合物と、式(4)：

【化6】



(4)

の化合物とを結合させ、得られるアゾ染料を銅発生剤により銅処理するか（ここで、上記式中、R₂は、水素又はC₁ - C₄アルキルであり、R、X、m及びnに関しては、請求項4又は5に示された定義が適用される）；又は、

式(3)（式中、Xは、ビニル又は式：-CH₂-CH₂-Z（ここで、Zは、-C₁、-Br、F、-OSO₃H、-SSO₃H、-OCO-CH₃、-OP(O₃H₂)₂、-OCO-C₆H₅、-OSO₂-C₁-C₄アルキル又は-OSO₂-N(C₁-C₄アルキル)₂から選択される、アルカリ条件下で除去しうる基である）の基である）の化合物をジアゾ化し、得られるジアゾ化合物と、式(4)の化合物とを結合させ、得られるジアゾ染料を銅発生剤により銅処理し、得られる銅錯体アゾ染料と、式(5)：



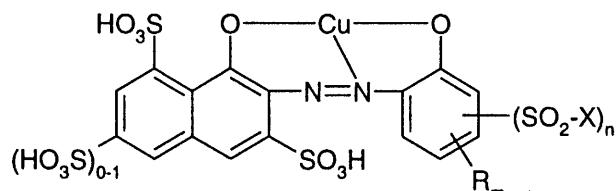
(5)

（式中、Zは、請求項5と同義である）の化合物の少なくとも等モルとを適切に反応させることを含む方法。

【請求項7】

式(1)：

【化7】



(1)

（式中、

Xは、非置換若しくはヒドロキシ置換C₁-C₄アルキル、ビニル又は式：-CH₂-CH₂-Z（ここで、Zは、-C₁、-Br、F、-OSO₃H、-SSO₃H、-OCO-CH₃、-OP(O₃H₂)₂、-OCO-C₆H₅、-OSO₂-C₁-C₄アルキル又は-OSO₂-N(C₁-C₄アルキル)₂から選択される、アルカリ条件下で除去されうる基であるか、又は、Zは、非置換若しくはアルキル部分において置換されているC₁-C₂₄アルコキシ（これは、酸素によりアルキル部分において更に中断され得、この中断されたアルコキシ基は、炭素数4~24個のポリアルキレンオキシドから選択される）；非置換又はフェニル環において置換されているフェノキシ；非置換又はアルキル部分において置換されているC₁-C₄アルキルチオ；非置換又はフェニル環において置換されているフェニルチオ；アミノ；非置換又はアルキル部分において置換されているN-モノ-若しくはN,N-ジ-C₁-C₂₄アルキルアミノ（これは、酸素により、又は式：-NR₁-（ここで、R₁は、水素又は非置換若しくは更に置換されているC₁-C₄アルキルである）の基によりアルキル部分において更に中断され得る）；C₁₀-C₂₀テルペンアミノ；非置換又はシクロアルキル環において置換されているC₅-C₇シクロアルキルアミノ；非置換又はアリール部分において置換されているフェニル-若しくはナフチル-アミノ又はN-C₁-C₄アルキル-N-フェニル-若しくはN-C₁-C₄アルキル-N-ナフチル-アミノ；モルホリノ；ピペリジン-1-イル；又は非置換若しくは窒素原子において置換されているピペラジン-1-イルである）の基であるか；或いは

Xは、アルカリ条件下で除去されうる基を除いて、Zと同じ定義を有し；

10

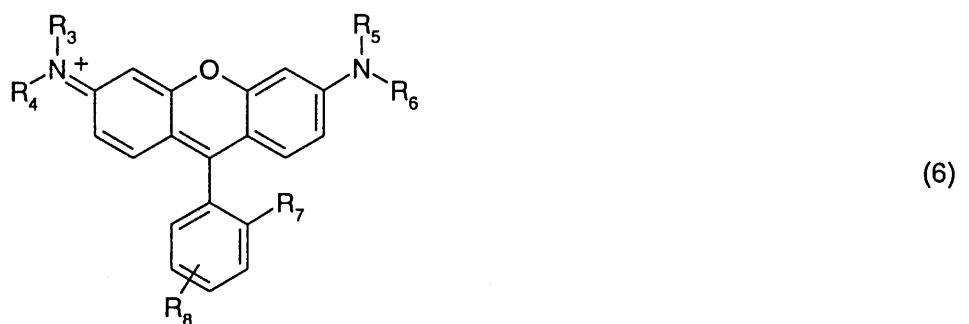
20

30

40

50

R は、C₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ又はハロゲンであり；そして
m は、0 又 1 の数であり、n は 1 又は 2 の数である) の染料と、
式(6)：
【化 8】



10

のキサンテン染料、式(7)：
【化 9】



20

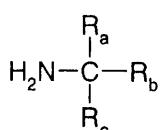
のアゾ染料及び式(8)：
【化 10】



30

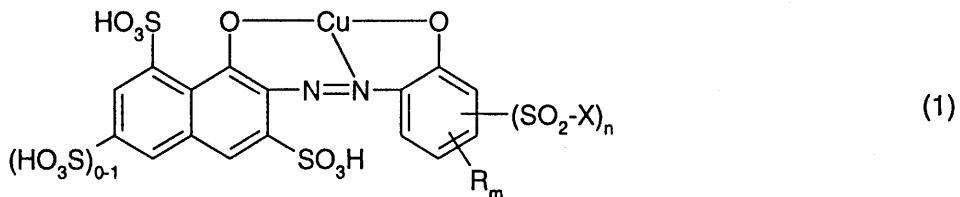
(式中、
D₁ 及び D₂ は、互いに独立して、ベンゼン又はナフタレン系のジアゾ化合物の基であり、
R₃、R₄、R₅ 及び R₆ は、互いに独立して、C₁ - C₄アルキル又は非置換若しくは置換
されている C₅ - C₇シクロアルキルであり、
R₇ 及び R₈ は、互いに独立して、スルホ又はカルボキシであり、そして
R₉ は、水素又はアシル基である) のアゾ染料の群からの染料の少なくとも 1 個とを一
緒に含む染料混合物。

【請求項 8】
下記の式：
【化 11】



(式中、炭素原子 R_a + R_b + R_c の合計は、11 ~ 14 である) のアミンの塩の形態であ
る、式(1)：

【化12】



(式中、

X は、非置換若しくはヒドロキシ置換 $C_1 - C_4$ アルキル、ビニル又は式： $-CH_2 - C H_2 - Z$ (ここで、Z は、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 F 、 $-OSO_3H$ 、 $-SSO_3H$ 、 $-OCO - CH_3$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-OCO - C_6H_5$ 、 $-OSO_2 - C_1 - C_4$ アルキル又は $-OSO_2 - N (C_1 - C_4$ アルキル) $_2$ から選択される、アルカリ条件下で除去されうる基であるか、又は、Z は、非置換若しくはアルキル部分において置換されている $C_1 - C_{24}$ アルコキシ (これは、酸素によりアルキル部分において更に中断され得、この中断されたアルコキシ基は、炭素数 $4 \sim 24$ 個のポリアルキレンオキシドから選択される)；非置換又はフェニル環において置換されているフェノキシ；非置換又はアルキル部分において置換されている $C_1 - C_4$ アルキルチオ；非置換又はフェニル環において置換されているフェニルチオ；アミノ；非置換又はアルキル部分において置換されている $N -モノ$ - 若しくは $N, N -ジ - C_1 - C_{24}$ アルキルアミノ (これは、酸素により、又は式： $-NR_1 -$ (ここで、 R_1 は、水素又は非置換若しくは更に置換されている $C_1 - C_4$ アルキルである) の基によりアルキル部分において更に中断され得る)； $C_{10} - C_{20}$ テルペンアミノ；非置換又はシクロアルキル環において置換されている $C_5 - C_7$ シクロアルキルアミノ；非置換又はアリール部分において置換されているフェニル - 若しくはナフチル - アミノ又は $N - C_1 - C_4$ アルキル - $N -$ フェニル - 若しくは $N - C_1 - C_4$ アルキル - $N -$ ナフチル - アミノ；モルホリノ；ピペリジン - 1 - イル；又は非置換若しくは窒素原子において置換されているピペラジン - 1 - イルである) の基であるか；或いは

X は、アルカリ条件下で除去されうる基を除いて、Z と同じ定義を有し；

R は、 $C_1 - C_4$ アルキル、 $C_1 - C_4$ アルコキシ又はハロゲンであり；そして

m は、0 又 1 の数であり、n は 1 又は 2 の数である) の染料。

10

20

30

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、結合成分として 1 - ナフトール - 3, 6, 8 - トリスルホン酸又は 1 - ナフトール - 3, 8 - ジスルホン酸に基づく特定の銅錯体アゾ染料を含むインク及び前記の染料を含む染料混合物に関する。

【0002】

本発明のインクは、特にインクジェットプリント法を使用する、紙、紡織纖維材料、プラスチックフィルム又はアルミ箔の印刷に特に適しており、マゼンタ染色及び光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する印刷物が得られる。

【0003】

本発明の染料及び染料混合物は、本発明によるインクの調製、並びに伝統的な染色及び印刷方法を使用する紙、木材、紡織纖維材料及びアルミニウムシート又はアルミ箔の染色に適切であり、マゼンタ染色及び光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する印刷物が得られる。

【0004】

【従来の技術】

インクには、その光に対する耐久性及び色の明度についての要求が高い。既知のマゼンタインクは、これら全ての要求を同時には満たなかった。例えば、既知のインクは、光に対して良好な耐久性を有する記録物を生み出しが、例えば C. I. リアクティブレッド 23

50

を含むインクの場合のように、この場合の色合いは鈍く、明度が低い。一方、他の既知のインクからは、高い明度を有する記録物が得られるが、記録物の光に対する耐久性に関しては所望する品質が提供されない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明は、上記の品質を高度に有する、紙、紡織纖維材料、プラスチックフィルム又はアルミ箔を染色及び印刷するための改良されたインクを提供する問題に基づいている。新規のインクは、明るい色合いを生み出し、同時に光に対する良好な耐久性により特徴付けられるべきである。

【0006】

10

驚くべきことに、現在、C.I.リアクティブレッド23と類似の銅錯体構造を含むインクが、光に対する良好な耐久性を有する、明るく、青みを帯びたマゼンタを生み出すことが見出されている。

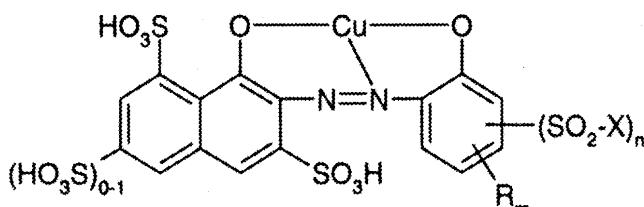
【0007】

【課題を解決するための手段】

したがって、本発明は、式(1)：

【0008】

【化13】



20

(1)

【0009】

(式中、

Xは、ヒドロキシ、非置換若しくはヒドロキシ置換C₁-C₄アルキル、ビニル又は式：-CH₂-CH₂-Z（ここで、Zは、アルカリ条件下で除去される基であるか、又は非置換若しくはアルキル部分において置換されているC₁-C₂₄アルコキシ（これは、酸素によりアルキル部分において更に中断され得る）；非置換又はフェニル環において置換されているフェノキシ；非置換又はアルキル部分において置換されているC₁-C₄アルキルチオ；非置換又はフェニル環において置換されているフェニルチオ；アミノ；非置換又はアルキル部分において置換されているN-モノ-若しくはN,N-ジ-C₁-C₂₄アルキルアミノ（これは、酸素により、又は式：-NR₁-（ここで、R₁は、水素又は非置換若しくは更に置換されているC₁-C₄アルキルである）の基によりアルキル部分において更に中断され得る）；C₁₀-C₂₀テルペンアミノ；非置換又はシクロアルキル環において置換されているC₅-C₇シクロアルキルアミノ；非置換又はアリール部分において置換されているフェニル-若しくはナフチル-アミノ又はN-C₁-C₄アルキル-N-フェニル-若しくはN-C₁-C₄アルキル-N-ナフチル-アミノ；モルホリノ；ピペリジン-1-イル；又は非置換若しくは窒素原子において置換されているピペラジン-1-イルである）の基であるか；或いは

30

Xは、アルカリ条件下で除去される基を除いて、Zと同じ定義を有し；

Rは、C₁-C₄アルキル、C₁-C₄アルコキシ又はハロゲンであり；そして

m及びnは、互いに独立して、0、1又は2の数である）の染料、並びに

有機溶媒を含むインクに関する。

40

【0010】

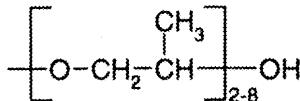
C₁-C₂₄アルコキシ、特にC₁-C₁₂アルコキシ、より特にC₁-C₄アルコキシとしてのZは、直鎖又は分岐鎖であり、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ

50

、n-ブトキシ、sec-ブトキシ、イソブトキシ又はtert-ブトキシである。前記の基は、非置換であるか、又は例えばC₁ - C₄アルコキシ、例としてはメトキシ若しくはエトキシ；ヒドロキシ；スルホ；スルファト又はカルボキシにより、アルキル部分において置換されている。アルキル部分において酸素により中断され、非置換であるか、又はアルキル部分において更に置換されている基は、例えば炭素数4~24個のポリアルキレンオキシド、例えば式：- (O - CH₂ - CH₂)₂₋₁₂ - OHのポリエチレンオキシド、下記の式：

【0011】

【化14】



10

【0012】

のポリプロピレンオキシド及ポリエチレンオキシド／ポリプロピレンオキシド混合物である。前記のポリアルキレンオキシド基のヒドロキシ基は、例えばC₁ - C₄アルキル、例としてはメチル又はエチルによりエーテル化され得る。

【0013】

C₁ - C₄アルキルチオとしてのZは、例えばメチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ又はn-ブチルチオである。前記の基は、非置換であるか、又は例えばC₁ - C₄アルコキシ、例としてはメトキシ若しくはエトキシ；ヒドロキシ；スルホ又はカルボキシにより、アルキル部分において置換されている。好ましくは、ヒドロキシ、スルホ及びカルボキシの群からの基の1又は2個により置換されている基である。

20

【0014】

フェノキシ又はフェニルチオとしてのZは、非置換の基及び、例えばC₁ - C₄アルキル、例としてはメチル若しくはエチル（これは非置換であるか又は、例えばカルボキシにより更に置換されている）；C₁ - C₄アルコキシ、例としてはメトキシ若しくはエトキシ；カルボキシ；C₂ - C₄アルカノイルアミノ、例としてはアセチルアミノ若しくはプロピオニルアミノ；カルバモイル；N - C₁ - C₄アルキルカルバモイル（これは、非置換であるか又は例としはカルボキシによりアルキル部分において更に置換されており、例えばN - カルボキシメチルカルバモイルである）；スルファモイル；N - C₁ - C₄アルキルスルファモイル；スルホ又はハロゲン、例としては塩素若しくは臭素により、フェニル環において置換されている基の両方を含みうる。好ましくは、置換されている基、特にカルボキシ、カルボキシメチル、N - カルボキシメチルカルバモイル又はスルホにより置換されている基、より特にカルボキシ又はスルホにより置換されているものである。

30

【0015】

N - モノ - 又はN, N - ジ - C₁ - C₂₄アルキルアミノとしてのZは、例えばメチルアミノ、エチルアミノ、N, N - ジ - メチルアミノ、N, N - ジエチルアミノ、イソプロピルアミノ、n - ブチルアミノ、sec - ブチルアミノ、イソブチルアミノ若しくはtert - ブチルアミノ、直鎖若しくは分岐鎖ペンチルアミノ、ヘキシルアミノ、ヘプチルアミノ、オクチルアミノ、ノニルアミノ、デシルアミノ、ウンデシルアミノ、ドデシルアミノ、トリデシルアミノ又はテトラデシルアミノである。前記の基は、非置換であるか、又は例えばフェニル（これ自体、カルボキシ、カルバモイル、スルホ又はスルファモイルにより置換され得る）；アミノ；C₂ - C₄アルカノイルアミノ、例としてはアセチルアミノ若しくはプロピオニルアミノ；C₁ - C₄アルコキシ、例としてはメトキシ若しくはエトキシ；ヒドロキシ；スルホ；スルファト；カルボキシ又はスルファモイルにより、アルキル部分において置換されている。前記の基は、非中断であるか又は酸素若しくは式：- NR₁ - (式中、R₁は、水素又はC₁ - C₄アルキル、例えばメチル若しくはエチルであり、非置換又は例えばアミノ若しくはヒドロキシにより置換されており、好ましくは水素である)の基によりアルキル部分において中断されている。

40

50

【0016】

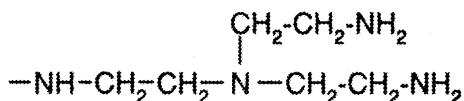
アルキル部分において置換されている及び／又は酸素若しくは式：-NR₁-の基により中断されている基の例は下記が含まれる：

N - - アミノエチルアミノ、N - - アミノプロピルアミノ、N - - ヒドロキシエチルアミノ、N, N - ジ - - ヒドロキシエチルアミノ、N - 2 - (- - ヒドロキシエトキシ)エチルアミノ、N - 2 - [2 - (- - ヒドロキシエトキシ)エトキシ] - エチルアミノ、N - 2 - (- - ヒドロキシエチルアミノ)エチルアミノ、N - 2 - (- - アミノエチルアミノ)エチルアミノ、式：- (NH - CH₂ - CH₂)₃ - NH₂又は- (NH - CH₂ - CH₂)₄ - NH₂のポリエチレンイミン、

【0017】

10

【化15】



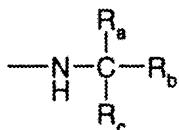
【0018】

N - - スルファトエチルアミノ、N - - スルホエチルアミノ、N - カルボキシメチルアミノ、N - - カルボキシメチルアミノ、N - - ジカルボキシエチルアミノ、N - - ジカルボキシプロピルアミノ、N - エチル - N - - ヒドロキシエチルアミノ及びN - メチル - N - - ヒドロキシエチルアミノ。アルキル部分において分岐している適切な非置換及び非中断基は、例えば下記の式：

20

【0019】

【化16】



【0020】

30

(式中、炭素原子R_a + R_b + R_cの合計は、11~14である)の基に対応する。上記の式の基の基礎を形成するアミンの例は、(登録商標) Primene 81R (Rohm & Haas社製)である。

【0021】

アルキル部分において置換されている及び／又は酸素若しくは式：-NR₁- (R₁は、上記の定義及び好ましい意味を有する)の基によりアルキル部分において中断されているN - モノ - 又はN, N - ジ - C₁ - C₂₄アルキルアミノとしてのZは、好ましくはN - モノ - 又はN, N - ジ - C₁ - C₆アルキルアミノ、特にN - モノ - 又はN, N - ジ - C₁ - C₄アルキルアミノである。

【0022】

40

好ましいN - モノ - 又はN, N - ジ - C₁ - C₂₄アルキルアミノとしてのZは、フェニル、アミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ又はカルバモイル、特にフェニル、アミノ、スルホ、スルファト、カルボキシ又はカルバモイルにより、アルキル部分において置換され、非中断又は式：-NH-の基によりアルキル部分において中断されている基である。

【0023】

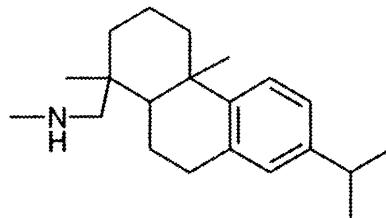
C₁₀ - C₂₀テルペンアミノ、好ましくはC₂₀ジテルペンアミノとしてのZは、テルペン炭化水素基により窒素原子においてモノ置換されているアミノ基である。考慮されるテルペン炭化水素基の例は、非環式、单環式又は二環式C₁₀テルペン、非環式、单環式、二環式又は三環式C₁₅セスキテルペン、非環式、单環式又は三環式C₂₀ジテルペン、特に三環式

50

C_{20} ジテルペン、より特に脱水素化三環式 C_{20} ジテルペン、例えばデヒドロアビエチン酸から誘導されるものである。記載され得るそのような脱水素化三環式 C_{20} ジテルペンアミノ基の例は、下記の式：

【0024】

【化17】



10

【0025】

の基である。

【0026】

C_5 - C_7 シクロアルキルアミノとしてのZは、非置換基及び例えば、 C_1 - C_4 アルキル、例としてはメチル若しくはエチル、特にメチル、又はカルボキシにより、シクロアルキル環において置換されている基の両方を含みうる。そのような基は、好ましくはシクロヘキシル基に対応している。

20

【0027】

フェニルアミノ又は N - C_1 - C_4 アルキル - N - フェニルアミノ、好ましくはフェニルアミノとしてのZは、非置換基及び例えば、 C_1 - C_4 アルキル、例としては、メチル若しくはエチル（これは、非置換又は例えばカルボキシにより更に置換されている）； C_1 - C_4 アルコキシ、例としては、メトキシ若しくはエトキシ；カルボキシ；カルバモイル； N - C_1 - C_4 アルキルカルバモイル（これは、非置換又は例としてはカルボキシによりアルキル部分において更に置換されており、例えば N - カルボキシメチルカルバモイルである）；スルホ又はハロゲン、例としては塩素若しくは臭素により、フェニル環において置換されている基の両方を含みうる。好ましくは、置換されている基、特にカルボキシ、カルボキシメチル、 N - カルボキシメチルカルバモイル又はスルホにより置換されている基、より特にスルホにより置換されているものである。

30

【0028】

ナフチルアミノ又は N - C_1 - C_4 アルキル - N - ナフチルアミノ、好ましくは、ナフチルアミノとしてのZは、非置換基及び例えばスルホニリナフチル環において置換されている基の両方を含みうる。好ましくは、スルホ基の1 ~ 3個、特に2又は3個により置換されている基である。

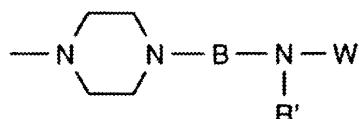
【0029】

非置換又は窒素原子において置換されているピペラジン - 1 - イルとしてのZは、例えば下記の式：

【0030】

【化18】

40



【0031】

(式中、

Bは、有機架橋員であり、

R'は、水素又は非置換若しくは置換されている C_1 - C_4 アルキルであり、そして

50

Wは、水素又は式：- C O R (ここで、Rは、非置換又は置換されているC₁ - C₈アルキル、C₅ - C₇シクロアルキル、フェニル若しくはナフチルである)の基である。

【0032】

Bの考慮される有機架橋員の例は、例えば非置換又は置換されているC₁ - C₁₂アルキレン(これは、- NH -、- N (CH₃) - 及び- O -の群からの1、2又は3員により中断され得る)及び非置換又は置換されているC₅ - C₇シクロアルキレン、フェニレン若しくはナフチレンである。非置換又は例えばC₁ - C₄アルキル、特にメチルにより置換され得るC₅ - C₇シクロアルキレン、特にシクロヘキシレンが考慮される。前記のフェニレン及びナフチレン基のために考慮される置換基の例は、C₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ、C₂ - C₄アルカノイルアミノ、アミノ、ヒドロキシ、ウレイド、ハロゲン、カルボキシ及びスルホ、特にC₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ、ハロゲン及びスルホである。前記C₁ - C₁₂アルキレン基のために考慮される置換基の例は、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、シアノ及びカルボキシである。C₁ - C₁₂アルキレン基は、好ましくは非置換である。

【0033】

C₁ - C₄アルキルとしてのRには、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル及びイソブチルが考慮される。前記のアルキル基は、非置換又は例えばヒドロキシ、スルホ、スルファト、シアノ又はカルボキシにより置換され得る。アルキル基としては、対応する非置換基が好ましい。

【0034】

フェニル又はナフチルとしてのRには、対応する非置換基に加えて、例えばC₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ、C₂ - C₄アルカノイルアミノ、アミノ、ヒドロキシ、ウレイド、ハロゲン、カルボキシ又はスルホにより置換されている基が考慮される。

【0035】

C₅ - C₇シクロアルキルとしてのRには、特にシクロヘキシル基が考慮される。前記のシクロアルキル基は、非置換又は例えばC₁ - C₄アルキル、特にメチルにより置換され得る。

【0036】

C₁ - C₈アルキルとしてのRには、特にC₁ - C₄アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル又はイソブチルが考慮される。Rで記載されたアルキル基は、非置換又は例えばヒドロキシ、スルホ、スルファト、シアノ又はカルボキシにより置換され得る。Rには、非置換基が好ましい。

【0037】

Bは、好ましくはC₁ - C₁₂アルキレン基、特にC₁ - C₁₀アルキレン基(これは、- NH -、- N (CH₃) -、特に- O -の群からの1、2又は3員により中断されてよく、非置換又はヒドロキシ、スルホ、スルファト、シアノ若しくはカルボキシにより置換されている)である。対応する非置換アルキレン基が、特に興味深い。

【0038】

Bは、特にC₁ - C₁₀アルキレン基、より特にC₁ - C₆アルキレン基、好ましくはC₁ - C₄アルキレン基である。特に興味深いBの基は、式：- CH₂ -、- CH₂CH₂ - 及び- CH₂CH₂CH₂ - のものである。

【0039】

Rは、好ましくは水素又はヒドロキシ、スルホ、スルファト、シアノ若しくはカルボキシにより置換されているC₁ - C₄アルキル、好ましくは水素又はC₁ - C₄アルキル、特に水素である。

【0040】

Rは、好ましくは非置換又はC₁ - C₄アルキル -、C₁ - C₄アルコキシ -、ハロ -、カルボキシ -、若しくはスルホ置換フェニル、又は特にC₁ - C₈アルキルである。Rは、特にC₁ - C₄アルキル、より特にメチル又はエチル、好ましくはメチルである。

10

20

30

40

50

【0041】

Wは、好ましくは水素である。

【0042】

$C_1 - C_4$ アルキルとしてのX及びRには、互いに独立して、例えばメチル、エチル、n-又はイソプロピル並びにn-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル及びイソブチル、特にメチル及びエチルが考慮される。 $C_1 - C_4$ アルキルとしてのXは、非置換又はヒドロキシにより置換されており、好ましくは非置換である。

【0043】

$C_1 - C_4$ アルコキシとしてのRには、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロピル、イソブロキシ、n-ブトキシ及びイソブトキシ、好ましくはメトキシ及びエトキシ、特にメトキシが考慮される。 10

【0044】

ハロゲンとしてのRは、例えばフッ素、塩素又は臭素、好ましくは塩素又は臭素、特に塩素である。

【0045】

アルカリ条件下で除去されうる基としてのZには、例えば、-Cl、-Br、-F、-OSO₃H、-SSO₃H、-OCO-CH₃、-OP(OH)₂、-OCO-C₆H₅、-OSO₂-C₁-C₄アルキル又は-OSO₂-N(C₁-C₄アルキル)₂が考慮される。Zは、好ましくは式：-Cl、-OSO₃H、-SSO₃H、-OCO-CH₃、-OCO-C₆H₅又は-OP(OH)₂、特に-Cl又は-OSO₃H、より特に-OSO₃Hの基である。 20

【0046】

好ましくは、RがC₁-C₄アルキル又はハロゲンである本発明によるインクである。

【0047】

好ましくは、

Zが、-OSO₃H；-Cl；非置換又はヒドロキシ、スルホ若しくはカルボキシによりアルキル部分において置換されているC₁-C₁₂アルコキシ（これは、酸素原子1、2又は3個によりアルキル部分において更に中断され得る）；非置換又はヒドロキシ、スルホ若しくはカルボキシによりアルキル部分において置換されているC₁-C₄アルキルチオ；アミノ；非置換又はフェニル（これ自体、カルボキシ、カルバモイル、スルホ又はスルファモイルにより置換され得る）、アミノ、C₂-C₄アルカノイルアミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ、カルバモイル若しくはスルファモイルによりアルキル部分において置換されているN-モノ-若しくはN,N-ジ-C₁-C₁₄アルキルアミノ（これは、酸素原子の、又は式：-NR₁-（ここで、R₁は、水素又は非置換若しくはアミノ置換C₁-C₄アルキルである）の基の1、2又は3個により更に中断され得る）；C₂₀ジテルペンアミノ；非置換又はC₁-C₄アルキル若しくはカルボキシにより置換されているC₅-C₇シクロアルキルアミノ；非置換又はカルボキシメチル、C₁-C₄アルコキシ、カルボキシ、カルバモイル、N-C₁-C₄アルキルカルバモイル（これ自体、カルボキシによりアルキル部分において更に置換され得る）、スルホ若しくはハロゲンにより置換されているフェニルアミノ若しくはN-C₁-C₄アルキル-N-フェニルアミノ；スルホによりアリール部分において置換されているナフチルアミノ；モルホリノ；ピペリジン-1-イル；或いは非置換又は2-アミノエチル若しくは3-アミノプロピルにより窒素原子において置換されているピペラジン-1-イルである、本発明のインクである。 30 40

【0048】

特に好ましくは、

Zが、-OSO₃H；非置換又はヒドロキシ、スルホ若しくはカルボキシによりアルキル部分において置換されているC₁-C₄アルキルチオ；アミノ；非置換又はフェニル（これ自体、カルボキシ、カルバモイル、スルホ又はスルファモイルにより置換され得る）、アミノ、C₂-C₄アルカノイルアミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ、カルバモイル若しくはスルファモイルによりアルキル部分において置換されているN-モノ-若しくはN,N-ジ-C₁-C₁₄アルキルアミノ（これは、酸素原子の、又は式：-NR₁ 50

- の基の 1、2 又は 3 個によりアルキル部分において更に中断され得る) ; C_{20} ジテルペンアミノ ; 非置換又はカルボキシメチル、 C_1 - C_4 アルコキシ、カルボキシ、カルバモイル、 N - C_1 - C_4 アルキルカルバモイル(これ自体、カルボキシによりアルキル部分において更に置換され得る)、スルホ若しくはハロゲンにより置換されているフェニルアミノ若しくは N - C_1 - C_4 アルキル - N - フェニルアミノ ; スルホによりアリール部分において置換されているナフチルアミノ ; モルホリノ ; ピペリジン - 1 - イル ; 又は非置換若しくは 2 - アミノエチルにより窒素原子において置換されているピペラジン - 1 - イルである、本発明のインクである。

【0049】

非常に特に好ましくは、

Z が、 $-OSO_3H$; 非置換又はヒドロキシ、スルホ若しくはカルボキシによりアルキル部分において置換されている C_1 - C_4 アルキルチオ ; アミノ ; 非置換又はフェニル(これ自体、カルボキシにより置換され得る)、アミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ若しくはカルバモイルによりアルキル部分において置換されている N - モノ - C_1 - C_6 アルキルアミノ(これは、酸素原子の、又は式： $-NH-$ の基の 1 又は 2 個によりアルキル部分において更に中断され得る) ; 非置換又はアミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ若しくはカルバモイルによりアルキル部分において置換されている N , N - ジ - C_1 - C_6 アルキルアミノ ; モルホリノ ; 又は非置換若しくは 2 - アミノエチルにより窒素原子において置換されているピペラジン - 1 - イルである、本発明のインクである。

【0050】

本発明のインクの特に重要な実施態様において、

Z は、 $-OSO_3H$; アミノ ; 非置換又はフェニル(これ自体、カルボキシにより置換され得る)、アミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ若しくはカルバモイルによりアルキル部分において置換されている N - モノ - C_1 - C_6 アルキルアミノ(これは、酸素原子の、又は式： $-NH-$ の基の 1 又は 2 個によりアルキル部分において更に中断され得る) ; 非置換又はアミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ若しくはカルバモイルによりアルキル部分において置換されている N , N - ジ - C_1 - C_6 アルキルアミノ ; モルホリノ ; 又は非置換若しくは 2 - アミノエチルにより窒素原子において置換されているピペラジン - 1 - イルである。

【0051】

X は、ヒドロキシ、非置換若しくはヒドロキシ置換 C_1 - C_4 アルキル、ビニル又は式： $-CH_2-CH_2-Z$ (式中、 Z は、上記の定義及び好ましい意味を有する) の基であるか、或いは X は、アルカリ条件下で除去されうる基の意味の Z 以外の上記の Z と同じ定義を有する。

【0052】

X は、好ましくはヒドロキシ、非置換若しくはヒドロキシ置換 C_1 - C_4 アルキル、ビニル又は式： $-CH_2-CH_2-Z$ (式中、 Z は、上記の定義及び好ましい意味を有する) の基であるか、或いは X は、好ましくはアミノ ; 非置換又はアルキル部分において置換されている N - モノ - 若しくは N , N - ジ - C_1 - C_{24} アルキルアミノ(これは、酸素原子により又は式： $-NR_1-$ (ここで、 R_1 は、水素又は非置換若しくは更に置換されている C_1 - C_4 アルキルである) の基によりアルキル部分において中断され得る) ; 非置換又はシクロアルキル環において置換されている C_5 - C_7 シクロアルキルアミノ ; 非置換又はアリール部分において置換されているフェニル - 若しくはナフチル - アミノ又は N - C_1 - C_4 アルキル - N - フェニル - 若しくは N - C_1 - C_4 アルキル - N - ナフチル - アミノ ; モルホリノ ; ピペリジン - 1 - イル ; 又は非置換若しくは窒素原子において置換されているピペラジン - 1 - イルである) の基である (Z における上記の定義及び好ましい意味は、 X にも対応して適用される)。

【0053】

X は、特に、ヒドロキシ、 C_1 - C_4 アルキル又は式： $-CH_2-CH_2-Z$ (式中、 Z は、

10

20

30

40

50

上記の定義及び好ましい意味を有する)の基であるか、或いはXは、特に、アミノ；非置換又はフェニル(これ自体、カルボキシにより置換され得る)、アミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ又はカルバモイルによりアルキル部分において置換されているN-モノ-C₁-C₆アルキルアミノ(これは、酸素原子の又は式：-NR₁-の基の1又は2個によりアルキル部分において更に中断され得る)；非置換又はアミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ若しくはカルバモイルによりアルキル部分において置換されているN,N-ジ-C₁-C₆アルキルアミノ；モルホリノ又は非置換若しくは2-アミノエチルにより窒素原子において置換されているピペラジン-1-イルである。

【0054】

Xは、より特に、ヒドロキシ又は式：-CH₂-CH₂-Z(ここで、Zは、-OSO₃H；非置換又はヒドロキシ、スルホ若しくはカルボキシによりアルキル部分において置換されているC₁-C₄アルキルチオ；アミノ；非置換又はフェニル(これ自体、カルボキシにより置換され得る)、アミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ若しくはカルバモイルによりアルキル部分において置換されているN-モノ-C₁-C₆アルキルアミノ(これは、酸素原子の、又は式：-NH-の基の1又は2個によりアルキル部分において更に中断され得る)；非置換又はアミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ若しくはカルバモイルによりアルキル部分において置換されているN,N-ジ-C₁-C₆アルキルアミノ；モルホリノ；又は非置換若しくは2-アミノエチルにより窒素原子において置換されているピペラジン-1-イルである)の基であるか、或いは

Xは、非常に特に、アミノ；非置換又はフェニル(これ自体、カルボキシにより置換され得る)、ヒドロキシ、スルホ、スルファト若しくはカルボキシによりアルキル部分において置換されているN-モノ-C₁-C₄アルキルアミノ；非置換又はヒドロキシ、スルホ若しくはカルボキシによりアルキル部分において置換されているN,N-ジ-C₁-C₄アルキルアミノ；モルホリノ；又は非置換若しくは2-アミノエチルにより窒素原子において置換されているピペラジン-1-イルである。

【0055】

Xの特に重要な意味は、ヒドロキシ、アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ及び式：-CH₂-CH₂-OSO₃Hの基、特に式：-CH₂-CH₂-OSO₃Hの基である。

【0056】

本発明のインクの好ましい実施態様において、

mが、0又は1の数、特に0であり、そして

nが、1又は2の数、特に1である。

【0057】

好ましくは、

Xが、ヒドロキシ又は式：-CH₂-CH₂-Z(ここで、Zは、-OSO₃H；非置換又はヒドロキシ、スルホ若しくはカルボキシによりアルキル部分において置換されているC₁-C₄アルキルチオ；アミノ；非置換又はフェニル(これ自体、カルボキシにより置換され得る)、アミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ若しくはカルバモイルによりアルキル部分において置換されているN-モノ-C₁-C₆アルキルアミノ(これは、酸素原子の、又は式：-NH-の基の1又は2個によりアルキル部分において更に中断され得る)；非置換又はアミノ、ヒドロキシ、スルホ、スルファト、カルボキシ若しくはカルバモイルによりアルキル部分において置換されているN,N-ジ-C₁-C₆アルキルアミノ；モルホリノ；又は非置換若しくは2-アミノエチルにより窒素原子において置換されているピペラジン-1-イルである)の基であるか、或いは

Xが、アミノ；非置換又はフェニル(これ自体、カルボキシにより置換され得る)、ヒドロキシ、スルホ、スルファト若しくはカルボキシによりアルキル部分において置換されているN-モノ-C₁-C₄アルキルアミノ；非置換又はヒドロキシ、スルホ若しくはカルボキシによりアルキル部分において置換されているN,N-ジ-C₁-C₄アルキルアミノ；モルホリノ；又は非置換若しくは2-アミノエチルにより窒素原子において置換されているピペラジン-1-イルであり；

10

20

30

40

50

R が、C₁ - C₄アルキル又はハロゲンであり；
 m が、0 又は 1 の数であり、そして
 n が、1 又は 2 の数である、本発明のインクである。

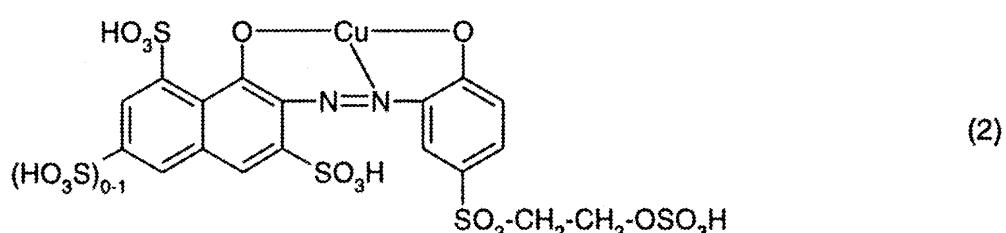
【0058】

特に好ましくは、

式(I)の染料が、式(2)：

【0059】

【化19】



【0060】

の染料である、本発明のインクである。

【0061】

インクに使用される染料は、低い塩含有量、即ち染料の重量に基づき、塩の総含有量 0.5 重量% 未満を有する。調製及び／又は続いての希釈剤の添加の結果、相対的に高い塩含有量を有する染料は、例えば限外濾過、逆浸透又は透析のような膜分離の手順により脱塩されうる。

【0062】

インクは好ましくは、インクの総重量に基づき、染料の総含有量 0.5 ~ 3.5 重量%、特に 1 ~ 3.0 重量%、好ましくは 1 ~ 2.0 重量% を有する。下限として、1.5 重量%、好ましくは 2 重量%、特に 3 重量% の限度が好ましい。

【0063】

このインクは、有機溶媒、例えば水混和性有機溶媒、例としてはメタノール、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-ブタノール及びイソブタノールのような C₁ - C₄アルコール類；アミド類、例としては、ジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミド；ケトン類又はケトンアルコール類、例としてはアセトン、メチルイソブチルケトン、ジアセトンアルコール；エーテル類、例としては、テトラヒドロフラン及びジオキサン；窒素含有複素環式化合物、例としては、N-メチル-2-ピロリドン及び 1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン；ポリアルキレングリコール類、例としてはポリエチレングリコール又はポリプロピレングリコール；C₂-C₆アルキレングリコール類及びチオグリコール類、例としてはエチレングリコール、ブロピレングリコール、ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール及びジエチレングリコールモノブチルエーテル；更なるポリオール類、例としてはグリセロール及び 1,2,6-ヘキサントリオール；並びに多価アルコール類の C₁ - C₄アルキルエーテル類、例としては、2-メトキシエタノール、1-メトキシブロパノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)-エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-エタノール及び 2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エタノール；好ましくは N-メチル-2-ピロリドン、ジエチレングリコール、グリセロール又は、特に 1,2-ブロピレングリコールを、通常、インクの総重量に基づき、2 ~ 3.0 重量%、特に 5 ~ 3.0 重量%、好ましくは 1.0 ~ 2.5 重量% の量で含み得る。

【0064】

20

20

30

40

50

インクは可溶化剤、例えば - カプロラクタムも含み得る。

【0065】

インクは、天然又は合成起源の増粘剤を、とりわけ、粘度を調整する目的で含み得る。

【0066】

記述され得る増粘剤の例は、市販されているアルギン酸増粘剤、澱粉エーテル若しくはイナゴマメ粉エーテル、特にアルギン酸ナトリウムの単独又は改質セルロース、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース若しくはヒドロキシプロピルメチルセルロースとの混合物、特にカルボキシメチルセルロース 20 ~ 25 重量%との混合物である。記述され得る合成増粘剤は、例えばポリ(メタ)アクリル酸又はポリ(メタ)アクリルアミドに基づくものである。 10

【0067】

インクは、例えばインクの総重量の基づき、0.01 ~ 2 重量%、特に 0.01 ~ 1 重量%、好ましくは 0.01 ~ 0.5 重量%の量で、そのような増粘剤を含む。

【0068】

インクは、緩衝物質、例えばホウ砂、ホウ酸塩、リン酸塩、ポリリン酸塩又はクエン酸塩も含み得る。記述され得る例としては、ホウ砂、ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ペンタポリリン酸ナトリウム及びクエン酸ナトリウムが含まれる。これらは、例えば 4 ~ 9、特に 5 ~ 8.5 の pH 値とするために、インクの総重量に基づき、特に 0.1 ~ 3 重量%、好ましくは 0.1 ~ 1 重量%の量で使用される。 20

【0069】

更なる添加剤として、インクは、界面活性剤又は保湿剤を含み得る。

【0070】

適切な界面活性剤には、市販のアニオン又は非イオン性界面活性剤が含まれる。本発明のインクの保湿剤としては、例えばウレア又は乳酸ナトリウム(50 ~ 60% 水溶液の形態が有利である)とグリセロール及び/又はプロピレングリコールの好ましくは 0.1 ~ 30 重量%、特に 2 ~ 30 重量%との混合物が考慮される。

【0071】

好ましくは、1 ~ 40 mPa · s、特に 1 ~ 20 mPa · s、特に 1 ~ 10 mPa · s の粘度を有するインクである。 30

【0072】

インクは、慣用の添加剤、例えば消泡剤又は特に菌類及び/又は細菌の成長を阻害する物質も含み得る。そのような添加剤は、通常、インクの総重量に基づき、0.01 ~ 1 重量%の量で使用される。

【0073】

インクは、個別の成分を、好ましくは所望の量の水の中で一緒に混合して、慣用の方法により調製しうる。

【0074】

本発明のインクは、インクが小さな開口部からの液滴の形態で表される種類の記録系における使用が、特に適切であり、液滴は、像が生み出される支持体上に向けられている。適切な支持体は、例えば紡織纖維材料、紙、プラスチック又はアルミ箔である。適切な記録系は、例えば、紙若しくは捺染に使用される市販のインクジェットプリンター又は筆記用具、例えば万年筆若しくはボールペン、特にインクジェットプリンターである。 40

【0075】

用途の性質に依り、例えば粘度、又はインクの他の物理的特性、特に問題の支持体の親和性に影響を与える特性を調整することが必要であり得る。紡織纖維材料、紙又はプラスチックフィルムの印刷には、水性インクの使用が、好ましい。

【0076】

本発明のインクを使用して印刷されうる紙の例は、市販のインクジェット用紙、印画紙、 50

光沢紙及びプラスチックコート紙、例えばエプソン社製インクジェット用紙、エプソン社製印画紙、エプソン社製光沢紙、エプソン社製光沢フィルム、H P 社製スペシャルインクジェット用紙、Encad社製光沢印画紙及びIlford社製印画紙が含まれる。本発明のインクを使用して印刷されうるプラスチックフィルムは、例えば透明であるか、又は乳白色／不透明である。適切なプラスチックフィルムは、例えば3 M 社製透明フィルムである。光沢紙、例えばエプソン社製光沢紙が好ましい。

【0077】

考慮される紡織纖維材料は、特に窒素含有又はヒドロキシ基含有纖維材料、例えばセルロース、絹、羊毛若しくは合成ポリアミドの紡織纖維材料である。

【0078】

アルミ箔の例は、表面処理をしたアルミ箔、例えばビニルコートアルミ箔である。

10

【0079】

したがって、本発明は、また、式(1)（式中、X、R、m及びnは、式(1)における定義及び好ましい意味を有する）の染料を含むインク、好ましくは水性インクを使用するインクジェットプリント法による、紙、紡織纖維材料、プラスチックフィルム又はアルミ箔、好ましくは紙、紡織纖維材料及びプラスチックフィルム、特に紙を印刷する方法に関する。

【0080】

インクジェットプリント法において、インクの個別の液滴が制御された方法でノズルから支持体上に噴霧される。この目的のために、連続インクジェット法及びドロップオンデマンド法 (drop-on-demand method) が広く使用されている。連続インクジェット法において、液滴は連続的に生産され、印刷に必要なない液滴は、収集容器に運ばれて再利用され、ドロップオンデマンド法においては、液滴は、必要に応じて生産され印刷される；即ち、液滴は印刷が必要なときにおいてのみ生産される。液滴の生産は、例えばピエゾインクジェットヘッドにより、又は熱エネルギー (バブルジェット) により実施されうる。本発明の方法によると、ピエゾインクジェットヘッドによる印刷が好ましい。また、本発明の方法において好ましくは、連続インクジェット法による印刷である。

20

【0081】

得られる記録物、例えば印刷物は、良好な光耐久特性及び明度の高い色により特徴付けられる。

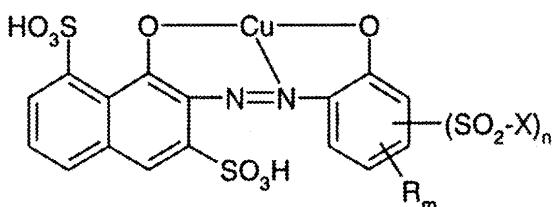
30

【0082】

本発明は、また、式(1a)：

【0083】

【化20】



(1a)

40

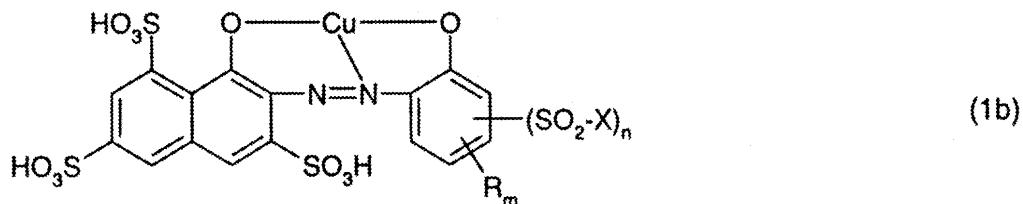
【0084】

(式中、

X、R、m及びnは、式(1)における定義及び好ましい意味を有する)及び式(1b)

【0085】

【化21】



【0086】

(式中、

10

Xは、ヒドロキシ、非置換若しくはヒドロキシ置換C₁ - C₄アルキル又は式：-C₁H₂-C₂H₂-Z（ここで、Zは、非置換若しくはアルキル部分において置換されているC₁ - C₂₄アルコキシ（これは、酸素によりアルキル部分において更に中断され得る）；非置換又はフェニル環において置換されているフェノキシ；非置換又はアルキル部分において置換されているC₁ - C₄アルキルチオ；非置換又はフェニル環において置換されているフェニルチオ；アミノ；非置換又はアルキル部分において置換されているN-モノ-若しくはN,N-ジ-C₁ - C₂₄アルキルアミノ（これは、酸素により、又は式：-NR₁-（ここで、R₁は、水素又は非置換若しくは更に置換されているC₁ - C₄アルキルである）の基によりアルキル部分において更に中断され得る）；C₁₀ - C₂₀テルペンアミノ；非置換又はシクロアルキル環において置換されているC₅ - C₇シクロアルキルアミノ；非置換又はアリール部分において置換されているフェニル-若しくはナフチル-アミノ又はN-C₁ - C₄アルキル-N-フェニル-若しくはN-C₁ - C₄アルキル-N-ナフチル-アミノ；モルホリノ；ピペリジン-1-イル；又は非置換若しくは窒素原子において置換されているピペラジン-1-イルである）の基であるか；或いはXは、Zと同じ定義を有し；Rは、C₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ又はハロゲンであり；そしてm及びnは、互いに独立して、0、1又は2の数である）の染料に関する。

20

【0087】

式(1b)の染料におけるX、R、m及びnに関しては、式(1)において示された定義及び好ましい意味が対応して適応される。

30

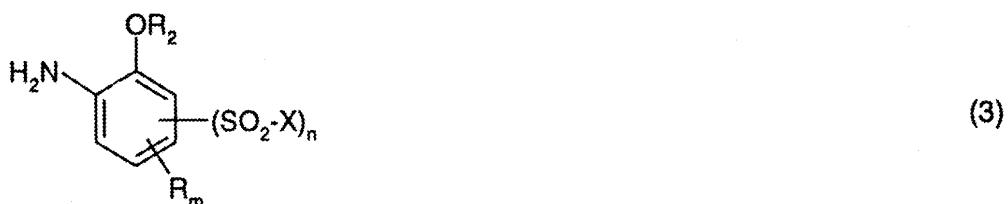
【0088】

本発明は、また、式(1a)又は(1b)の染料の調製方法であり、

式(3)：

【0089】

【化22】



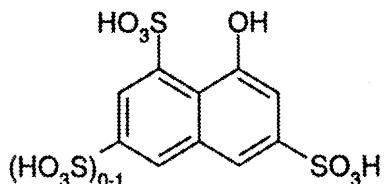
40

【0090】

の化合物をジアゾ化し、得られるジアゾ化合物と、式(4)：

【0091】

【化23】



(4)

【0092】

の化合物とを結合させ、得られるアゾ染料を銅発生剤により銅処理するか（ここで、上記式中、R₂は、水素又はC₁ - C₄アルキル、特に水素又はメチルであり、R、X、m及びnに関しては、式（1a）又は式（1b）に示された定義及び好ましい意味が適用される）；又は、好ましくは、

式（3）（式中、Xは、ビニル又は式：-CH₂-CH₂-Z（ここで、Zは、アルカリ条件下で除去しうる基、特に-O₂S₂Hである）の基である）の化合物をジアゾ化し、得られるジアゾ化合物と、式（4）の化合物とを結合させ、得られるジアゾ染料を銅発生剤により銅処理し、得られる銅錯体アゾ染料と、式（5）：

Z - H (5)

（式中、Zは、アルキル条件下で除去されうる基以外の上記の定義及び好ましい意味を有する）の化合物の少なくとも等モルとを適切に反応させる方法に関する。

【0093】

式（3）、（4）及び（5）の化合物は既知であるか、又はそれ自体既知の方法により調製されうる。

【0094】

例えば、式（3）（式中、Xは、式：-CH₂-CH₂-Z（Zは、アルカリ条件下で除去されうる基以外の上記の定義及び好ましい意味を有する）の基である）の化合物は、例えば式（3）（式中、Xは、ビニル又は式：-CH₂-CH₂-Z（Zは、アルカリ条件下で除去されうる基、特に-O₂S₂Hである）の基である）の化合物の対応する前駆体と、式（5）の化合物の少なくとも等モル量とを、例えば下記の条件下で反応させて調製されうる。

【0095】

式（3）のアミンのジアゾ化は、例えば亜硝酸塩、例としては亜硝酸ナトリウムのようなアルカリ金属亜硝酸塩により、鉱酸含有媒体、例えば塩酸含有媒体中で、例えば-5～40、好ましくは0～20の温度で、それ自体既知の方法により実施される。

【0096】

式（4）の結合成分の結合は、酸性、中性～弱アルカリ性のpH値、例えば0～8のpH値及び例えば-5～40、好ましくは0～30の温度で、それ自体既知の方法により実施される。

【0097】

銅発生剤として、銅をカチオンとして含有する塩、例えば硫酸銅、塩化銅又は酢酸銅が使用され得る。錯体銅化合物、例えば銅アミン錯体の形態、例としては硫酸銅とアンモニア、ピリジン若しくはモノエタノールアミンのテトラアミン硫酸銅の形態又は錯体の形態で結合されている銅を含有する化合物の形態、例としては脂肪族アミノカルボン酸若しくはヒドロキシカルボン酸の錯体銅化合物、例えばグリセリン、乳酸、特に酒石酸、例えば酒石酸ナトリウム銅の使用が有利な場合がある。

【0098】

銅発生剤による処理は、例えば水性又は有機水性媒体中に、例えば容易に蒸着されうる出発物質が存在する場合は室温で、蒸着と同時に脱アルキル化の実施が必要な場合は50～120の温度で、開放容器中で例えば還流冷却しながら、適切であれば密閉容器中で減圧下に加熱することによる、それ自体既知の方法で実施され、pH条件は、選択される蒸着方法の性質（例えば特にアルカリ金属酢酸、例としては酢酸ナトリウムの存在下で硫酸銅

10

20

30

40

50

による酸性銅処理、又はテトラアミン硫酸銅によるアルカリ性銅処理)により決定される。

【0099】

式(5)の化合物の過剰量、例えば1.2~2.0、好ましくは1.5~1.0のモル過剰量の使用が有利である。

【0100】

式(5)の化合物による反応は、塩基、例えばアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコラート又はベンジルトリメチルアンモニウム水酸化物、好ましくはアルカリ金属水酸化物、例としては水酸化ナトリウム若しくは水酸化カリウム又は酸、例としては硫酸、氷酢酸若しくは三フッ化ホウ素、好ましくは塩基の存在下で有利に実施される。

10

【0101】

アンモニア及び脂肪族アミンは、緩和な条件下に塩基又は酸が存在しない場合でも添加できるほど十分に塩基である。しかし、芳香族アミンの場合には、相対的に高温、例えば100°を超える温度が使用されなければならない。反応条件は、式(5)の化合物の求核性により決定される。反応は、10~120°、好ましくは15~100°、特に20~75°の温度で有利に実施される。これらの依存条件は、一般的に既知であり、文献に適切に記載されている。

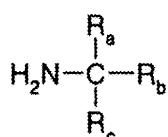
【0102】

本発明の染料におけるスルホ基は、遊離スルホ基の形態であるか、或いは好ましくはその塩の形態、例えばナトリウム、リチウム、カリウム若しくはアンモニウム塩の形態又は有機アミンの形態、例えばトリエタノールアンモニウム塩の形態若しくは式(5)(式中、Zは、非置換若しくはアルキル部分において置換されているか、又は酸素若しくは式: -NR₁- (ここで、R₁は、水素又は非置換若しくは更に置換されているC₁-C₄アルキルである)の基によりアルキル部分において中断されているN-モノ-若しくはN,N-ジ-C₁-C₂₄アルキルアミノ; C₁₀-C₂₀テルペンアミノ; 非置換又はシクロアルキル環で置換されているC₅-C₇シクロアルキルアミノ; 非置換又はアリール部分において置換されているフェニル-若しくはナフチル-アミノ又はN-C₁-C₄アルキル-N-フェニル-又はN-C₁-C₄アルキル-N-ナフチル-アミノ; モルホリノ; 或いは非置換又は窒素原子において置換されているピペラジン-1-イル若しくはピペリジン-1-イルである)の式: Z-Hのアミン塩の形態であるかのいずれかであり、本発明の染料の調製に適している(アミン基Zにおける上記の定義及び好ましい意味が、対応して適用される)。下記の式:

20

【0103】

【化24】



【0104】

40

(式中、炭素原子R_a+R_b+R_cの合計は、11~14である)のアミンの塩(例えば(登録商標)Primene 81R(Rohm & Haas社製)が特に記述されるべきであり、それは、アルミニウムシート又はアルミ箔の印刷のために特に適切である。

【0105】

したがって本発明は、また、式(1)(式中、Xは、ヒドロキシ、非置換若しくはヒドロキシ置換C₁-C₄アルキル、ビニル又は式: -CH₂-CH₂-Z(ここで、Zは、アルカリ条件下で除去される基であるか、又は非置換若しくはアルキル部分において置換されているC₁-C₂₄アルコキシ(これは、酸素によりアルキル部分において更に中断され得る); 非置換又はフェニル環において置換されているフェノキシ; 非置換又はアルキル部分において置換されているC₁-C₄アルキルチ

50

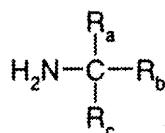
オ；非置換又はフェニル環において置換されているフェニルチオ；アミノ；非置換又はアルキル部分において置換されているN-モノ-若しくはN,N-ジ-C₁-C₂₄アルキルアミノ(これは、酸素により、又は式：-NR₁- (ここで、R₁は、水素又は非置換若しくは更に置換されているC₁-C₄アルキルである)の基によりアルキル部分において更に中断され得る)；C₁₀-C₂₀テルペンアミノ；非置換又はシクロアルキル環において置換されているC₅-C₇シクロアルキルアミノ；非置換又はアリール部分において置換されているフェニル-若しくはナフチル-アミノ又はN-C₁-C₄アルキル-N-フェニル-若しくはN-C₁-C₄アルキル-N-ナフチル-アミノ；モルホリノ；ピペリジン-1-イル；又は非置換若しくは窒素原子において置換されているピペラジン-1-イルである)の基であるか；或いは

10

Xは、アルカリ条件下で除去されうる基を除いて、Zと同じ定義を有し；Rは、C₁-C₄アルキル、C₁-C₄アルコキシ又はハロゲンであり；そしてm及びnは、互いに独立して、0、1又は2の数である)の染料の下記の式：

【0106】

【化25】



20

【0107】

(式中、炭素原子R_a+R_b+R_cの合計は、11~14である)のアミンの塩の形態に関する。

【0108】

X、R、m及びnに関して、式(1)における上記の定義及び好ましい意味が適用される。

【0109】

本発明の染料は、また、それ自体公知の方法、例えば浸漬方法、ロールプリント又はフィルムプリントによる、ヒドロキシ含有並びに窒素含有纖維材料、紙及びアルミニウムシート又はアルミ箔の染色及び印刷に適切である。本発明の染料は、また、木材の染色又は媒染色に適切である。

30

【0110】

纖維材料の例は、絹、羊毛、合成ポリアミド纖維、及びポリウレタン、また、全種類のセルロース系纖維材料である。セルロース系纖維材料は、例えば天然セルロース系纖維、例えば綿、リネン及び大麻、並びにセルロース及び再生セルロースである。本発明の染料は、また、混合織物、例えば綿とポリエステル纖維又はポリアミド纖維との混合物に存在するヒドロキシ基含有纖維の染色又は印刷に適切である。上記の編織布材料は、広範囲の加工形態、例えば纖維、糸、織布又はメリヤス生地の形態でありうる。

【0111】

アルミニウムシート又はアルミ箔の例は、表面処理シート又は箔、例えばビニルコートアルミニウムシート又はアルミ箔である。

40

【0112】

したがって本発明は、また、紡織纖維材料、特にヒドロキシ基含有若しくは窒素含有纖維材料、木材、紙、アルミニウムシート又はアルミ箔の染色又は印刷における本発明の染料の使用に関する。

【0113】

本発明の染料は、一般的に慣用の、場合により予備配合の形態、例えば排出法用の染料水溶液又はスクリーンプリントに使用されるプリントペーストの形態で染色又は印刷に使用されうる。

【0114】

50

得られる染色物及び印刷物は、全般的に良好な特性、特に光に対する耐久性及び明度の高い色を有する。ヒドロキシ含有又は窒素含有纖維材料の染色及び印刷は、また、摩擦、湿潤及び水研ぎに対する良好な耐久性により特徴付けられる。

【0115】

本発明は、また、式(1)：(式中、

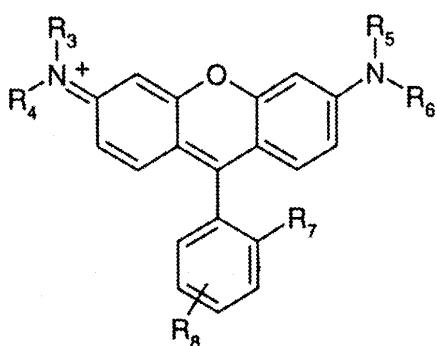
Xは、ヒドロキシ、非置換若しくはヒドロキシ置換C₁ - C₄アルキル、ビニル又は式：-CH₂ - CH₂ - Z(ここで、Zは、アルカリ条件下で除去されうる基であるか、又は非置換若しくはアルキル部分において置換されているC₁ - C₂₄アルコキシ(これは、酸素によりアルキル部分において更に中断され得る)；非置換又はフェニル環において置換されているフェノキシ；非置換又はアルキル部分において置換されているC₁ - C₄アルキルチオ；非置換又はフェニル環において置換されているフェニルチオ；アミノ；非置換又はアルキル部分において置換されているN-モノ-若しくはN,N-ジ-C₁ - C₂₄アルキルアミノ(これは、酸素により、又は式：-NR₁- (ここで、R₁は、水素又は非置換若しくは更に置換されているC₁ - C₄アルキルである)の基によりアルキル部分において更に中断され得る)；C₁₀ - C₂₀テルペンアミノ；非置換又はシクロアルキル環において置換されているC₅ - C₇シクロアルキルアミノ；非置換又はアリール部分において置換されているフェニル-若しくはナフチル-アミノ又はN-C₁ - C₄アルキル-N-フェニル-若しくはN-C₁ - C₄アルキル-N-ナフチル-アミノ；モルホリノ；ピペリジン-1-イル；又は非置換若しくは窒素原子において置換されているピペラジン-1-イルである)の基であるか；或いはXは、アルカリ条件下で除去されうる基を除いて、Zと同じ定義を有し；

Rは、C₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ又はハロゲンであり；そしてm及びnは、互いに独立して、0、1又は2の数である)の染料と、

式(6)：

【0116】

【化26】



(6)

【0117】

のキサンテン染料並びに式(7)及び(8)：

【0118】

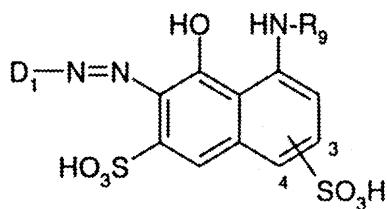
【化27】

10

20

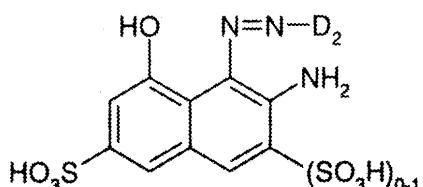
30

40



(7)

及び



(8)

10

【0119】

(式中、

D₁及びD₂は、互いに独立して、ベンゼン又はナフタレン類のジアゾ化合物の基であり、R₃、R₄、R₅及びR₆は、互いに独立して、C₁ - C₄アルキル又は非置換若しくは置換されているC₅ - C₇シクロアルキル、好ましくはC₁ - C₄アルキルであり、R₇及びR₈は、互いに独立して、スルホ又はカルボキシであり、そしてR₉は、水素又はアシル基、好ましくはアシル基である)のアゾ染料の群からの染料の少なくとも1個とを一緒に含む染料混合物に関する。

【0120】

式(7)の染料のナフタレン結合成分の番号は、スルホ基の可能な結合位置を示す。

【0121】

D₁及びD₂におけるベンゼン又はナフタレン類のジアゾ成分の適切な基は、例えば米国特許第5,750,662号(第2欄～第6欄)に記載されている。米国特許第5,750,662号の第3欄における式(5)のトリアジニル基のXは、また、非反応性置換基であり、例えば前記の特許明細書における非反応性置換基としてのVにおいて示されている意味を有してよい。

30

【0122】

C₁ - C₄アルキルとしてのR₃、R₄、R₅及びR₆は、互いに独立して、例えばメチル、エチル、n-又はイソプロピル及びn-又はイソブチル、好ましくはメチル及びエチル、特にエチルであることが考慮される。

【0123】

C₅ - C₇シクロアルキルとしてのR₃、R₄、R₅及びR₆は、互いに独立して、特にシクロヘキシル基であることが考慮される。前記のシクロアルキル基は、非置換であるか、又は例えばC₁ - C₄アルキル、特にメチルにより置換され得る。

【0124】

考慮されるR₉におけるアシル基の例は、非置換又は例えばC₁ - C₄アルコキシ、ハロゲン若しくはカルボキシにより置換されているC₁ - C₄アルカノイル；非置換又は例えばC₁ - C₄アルキル、C₁ - C₄アルコキシ、ハロゲン、ヒドロキシ、スルホ若しくはカルボキシにより置換されているベンゾイル；トリアジニル基又はピリミジル基である。適切なトリアジニル基は、例えば米国特許第5,750,662号の第3欄の式(5)(式中、Xは、また、非反応性置換基であり得る)の基に対応し、例えば前記特許明細書における非反応性置換基としてのVに与えられている意味を有してよい。適切なピリミジル基は、例えば米国特許第5,750,662号の第3欄の式(6)(式中、Xは、非反応性置換基であってもよく、例えば前記特許明細書における非反応性置換基としてのVに与えられている意味を有してよい)の基に対応する。適切なピリミジル基は、例えば米国特許第5,750,662号の第3欄における式(6)の基に対応する。R₉は、好ましくはト

40

50

リアジニル基又はピリミジル基である。

【0125】

式(7)のアゾ染料は、また、アゾ発色団の2個が、架橋員、例えば1,2-ジアミノブロピル、1,4-フェニレンジアミノ又は2,2'-ジスルホ-4,4'-ジアミノスチルベン基により、トリアジニル又はピリミジル基、好ましくはトリアジニル基としてのR₉を介して互いに結合している染料を含む。更なる適切な架橋員は、例えば米国特許第5,717,078号(第2欄～第3欄)に記載されている。

【0126】

式(6)、(7)及び(8)の染料は、既知であるか、又はそれ自体既知の方法により調製されうる。

10

【0127】

式(6)、(7)及び(8)の染料は、好ましくは赤色染料である。

【0128】

式(8)の適切な染料は、例えば国際公開公報99/29782号、国際公開公報99/31182号、国際公開公報96/24636号及びヨーロッパ特許第0,922,735号に開示されている。

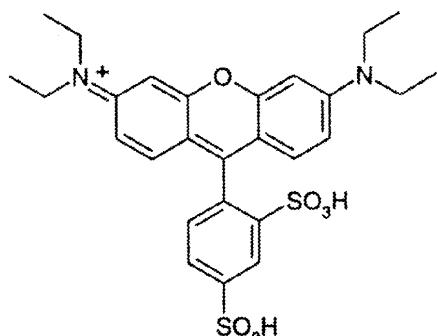
【0129】

式(6)の適切なキサンテン染料は、例えば式(6a)、(6b)及び(6c)：

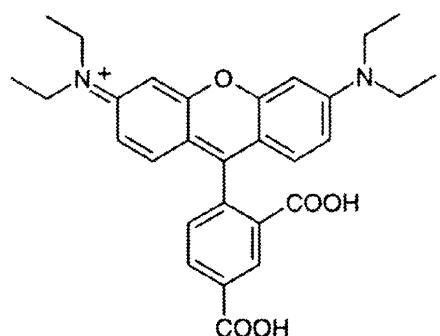
【0130】

【化28】

20

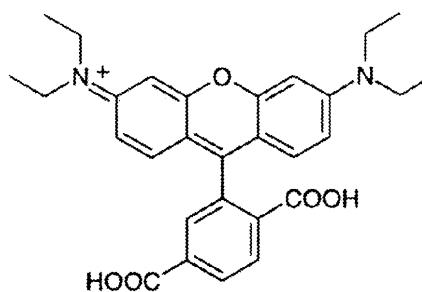


(6a).



(6b).

及び



(6c).

30

40

【0131】

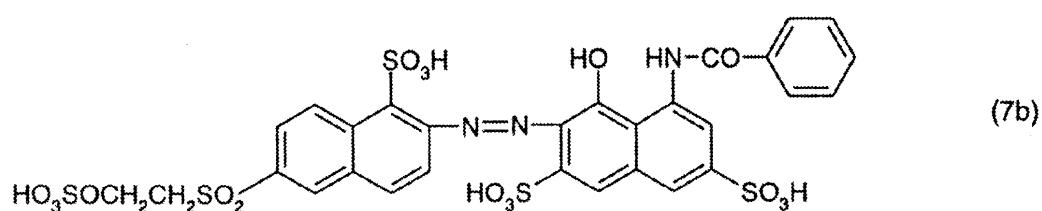
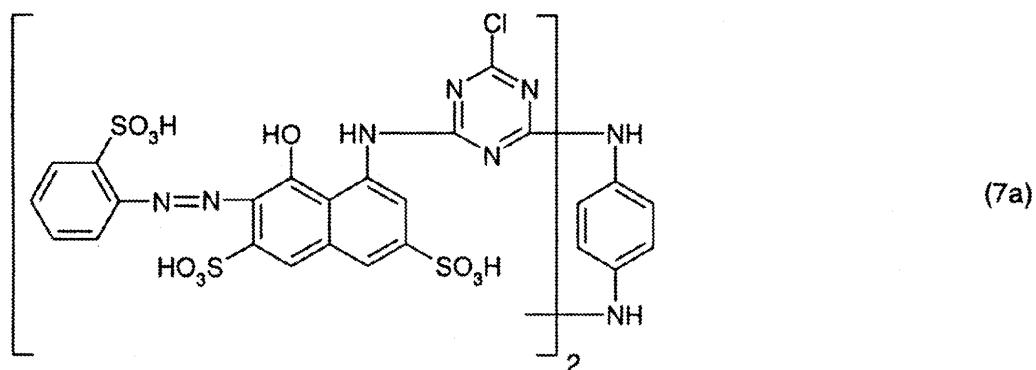
の染料である。

【0132】

式(7)の適切なアゾ染料は、例えば式(7a)、(7b)、(7c)、(7d)、(7e)、(7f)、(7g)、(7h)、(7i)、(7j)及び(7k)：

【0133】

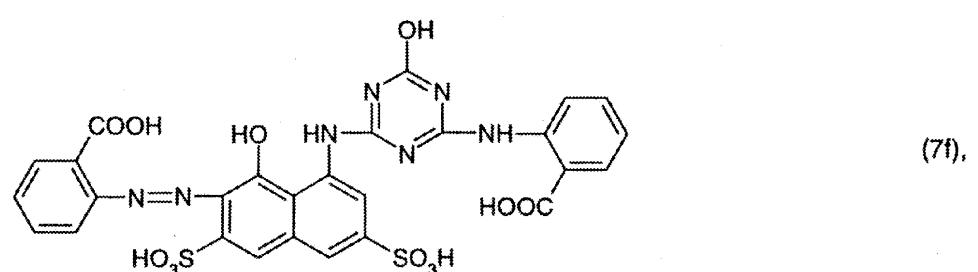
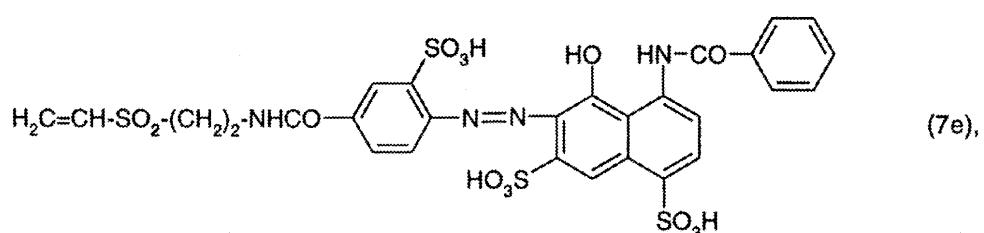
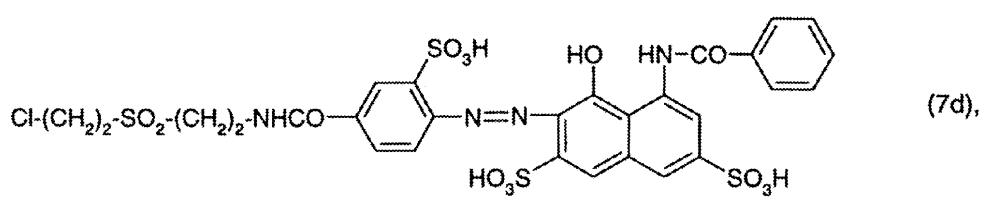
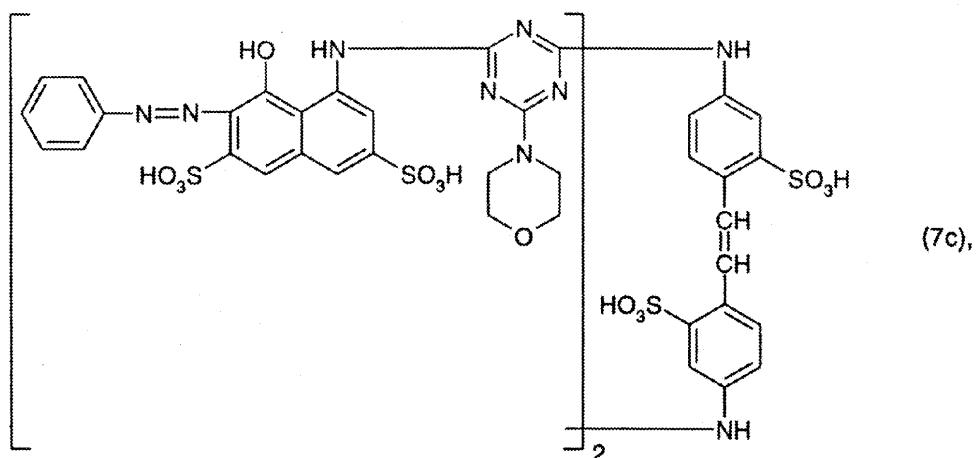
【化29】



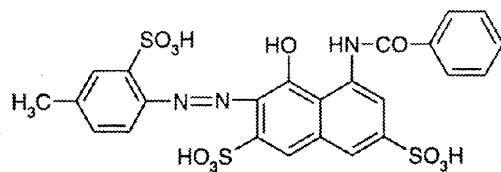
【 0 1 3 4 】

【 化 3 0 】

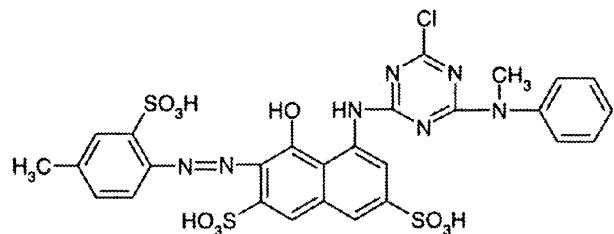
20



【 0 1 3 5 】
【 化 3 1 】

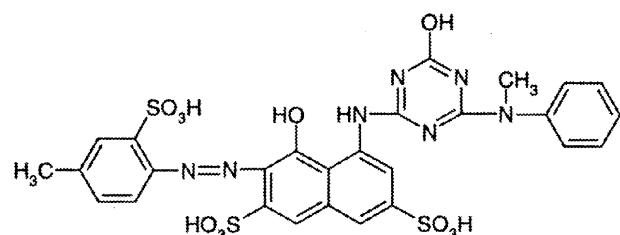


(7g).



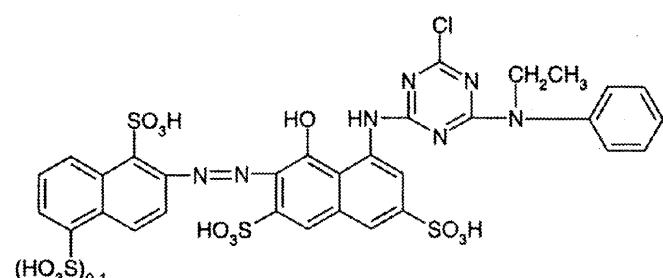
(7h),

10



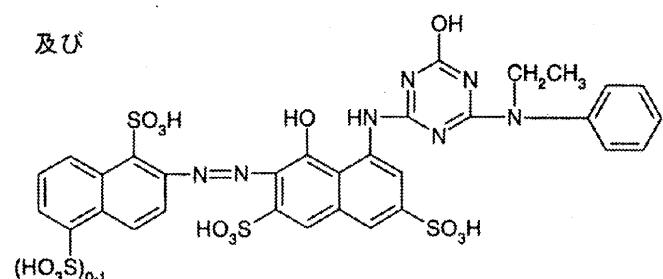
(7i)

20



(7i)

1371



(7k).

30

[0 1 3 6]

の染料である。

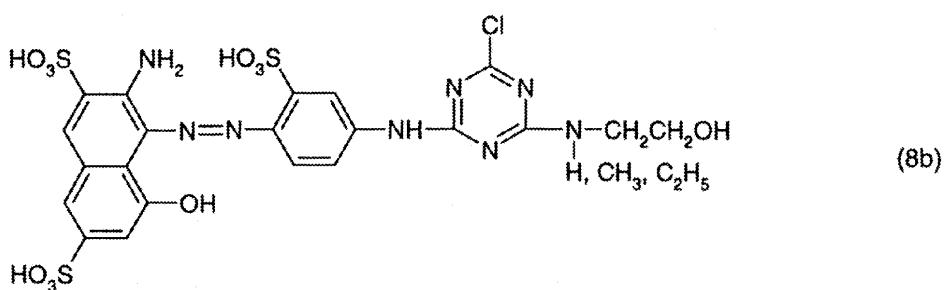
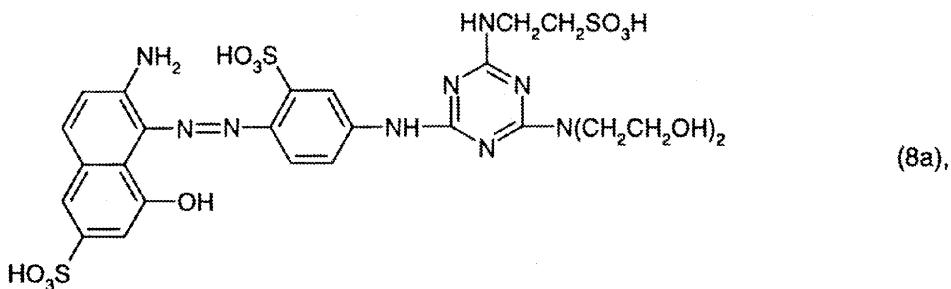
【 0 1 3 7 】

式(8)の適切なアゾ染料は、例えば式(8a)、(8b)及び(8c)：

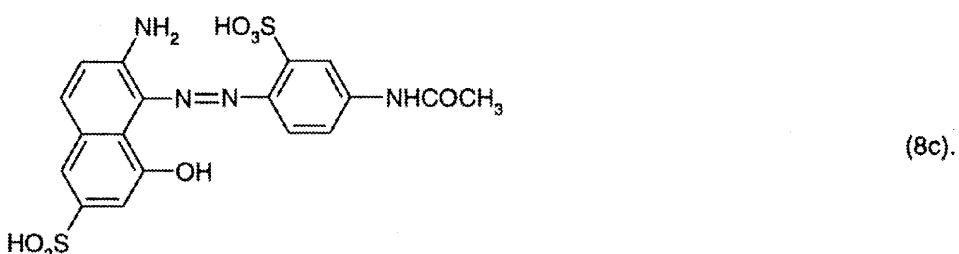
【 0 1 3 8 】

【化 3 2】

40



及び



【 0 1 3 9 】

の染料である。

【 0 1 4 0 】

式(1)の染料は、本発明の染料混合物に、例えば、混合物中の染料の総重量に基づき、2~98重量%、好ましくは5~95重量%、特に10~90重量%の量で存在する。

【 0 1 4 1 】

本発明の染料混合物は、例えば、個別の染料を混合して調製されうる。混合方法は、例えば適切な微粉碎機、例えばボールミル又はピンディスクミル並びに混練機又はミキサーにより実施される。

【 0 1 4 2 】

染料混合物は、インク、特に記録系、例えばインクジェットプリンターにおいて使用される、例えば上記の成分を有する水性インクの調製のために特に適切である。

【 0 1 4 3 】

したがって、本発明の染料混合物は、また、個別の染料を一緒に、水中において残りの成分と供に溶解することにより、水性インク配合物の形態で直接得ることができるか、又は、適切な個別の染料を既に含むインクを一緒に混合することにより調製されうる。

【 0 1 4 4 】

得られる記録物、例えば印刷物は、良好な光耐久特性及び明度の高い色により特徴付けられる。

【 0 1 4 5 】

【実施例】

下記の実施例は、本発明を説明する。温度は摂氏である。特記のない限り、部は重量部であり、%は重量%である。重量部と容量部との関係は、キログラムとリットルとの関係と

10

20

30

40

50

同一である。

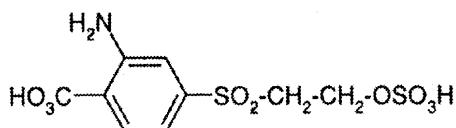
【0146】

実施例1A:

a) 下記の式:

【0147】

【化33】



10

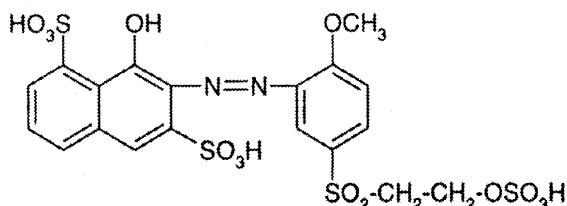
【0148】

のアニリン誘導体31部を、氷水100部に導入し、十分に攪拌した。31%ナフタレンスルホン酸溶液50部を、得られた懸濁液に加え、次に4N亜硝酸ナトリウム25部を、0~5で滴下して加えた。混合物を、反応が完了し、過剰亜硝酸塩がスルファミン酸により破壊されるまで、この温度で攪拌した。得られたジアゾ化合物の酸性懸濁液を、1-ナフトール-3,8-ジスルホン酸(- 酸)33.5部を水200部に含む溶液に5~10で加え、反応混合物のpH値を、酢酸ナトリウム溶液を加えて5に維持した。反応を完了させるために、混合物を室温で一晩攪拌した。生成物を塩化ナトリウム160部により塩析し、濾過し、25%ブラインで洗浄して、下記の式:

20

【0149】

【化34】



30

【0150】

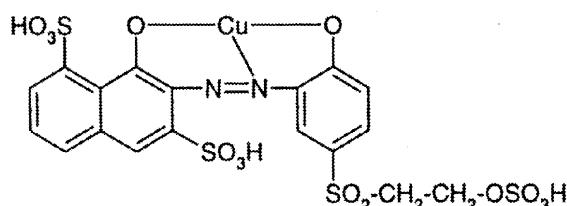
に対応する遊離酸の形態で、まだ湿っている化合物211.2部を得た。

【0151】

b) $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ の30部を、工程a)の化合物211.2部を水650部に含む懸濁液に室温で加え、懸濁液のpHを、酢酸ナトリウムを加えて4.5に調整した。懸濁液を90~95に加熱し、酢酸ナトリウムを更に加えてpHを3.9~4に維持した。反応を完了させるために、混合物をこの条件下で数時間攪拌した(薄層クロマトグラフィーによる監視)。次に混合物を室温に冷却し、酢酸ナトリウムによりpH4に調整した。得られた混合物を濾過により透明にし、逆浸透により塩を遊離させ、凍結乾燥して、式(101):

【0152】

【化35】



(101)

40

【0153】

に対応する遊離酸の形態で、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する明澄なマゼ

50

ンタ色相で、綿、羊毛、絹及び紙を印刷又は染色する染料 8 部を得た。

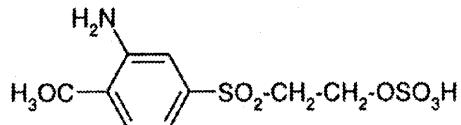
【0154】

実施例 B :

a) 下記の式 :

【0155】

【化36】



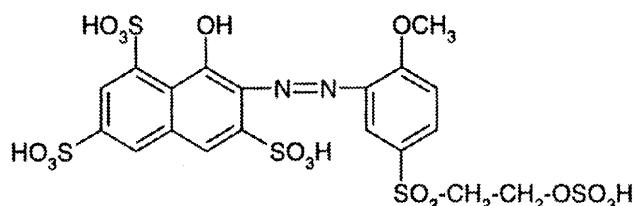
10

【0156】

のアニリン誘導体 21 部を、氷水 100 部に導入し、十分に攪拌した。31% ナフタレンスルホン酸溶液 50 部を、得られた懸濁液に加え、次に 4N 亜硝酸ナトリウム 25 部を、0 ~ 5 で滴下して加えた。混合物を、反応が完了し、過剰亜硝酸塩がスルファミン酸により破壊されるまで、この温度で攪拌した。得られたジアゾ化合物の酸性懸濁液を、1 - ナフトール - 3, 6, 8 - トリスルホン酸 42.3 部を水 250 部に含む溶液に 5 ~ 10 で加え、反応混合物の pH 値を、4N 酢酸ナトリウム溶液を加えて 5 に維持した。反応を完了させるために、室温で一晩攪拌した。得られた溶液を濾過により透明にし、生成物を塩析し、濾過し、洗浄して、下記の式 :

【0157】

【化37】



30

【0158】

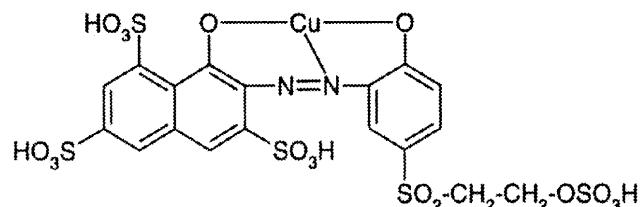
に対応する遊離酸の形態で、まだ湿っている化合物 143.4 部を得た。

【0159】

b) $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ の 30 部を、工程 a) で得られた化合物を水 600 部に含む溶液に室温で加え、酢酸ナトリウムを加えて pH を 4.5 に調整した。溶液を 90 ~ 95 に加熱し、この条件下で数時間攪拌して反応を完了させ、次に室温に冷却した。反応溶液を濾過により透明にし、逆浸透により塩を遊離させ、凍結乾燥して、式 (102) :

【0160】

【化38】



(102)

【0161】

に対応する遊離酸の形態で染料 73.7 部を得た。染料又はこの染料を含むインクは、光

50

に対する良好な耐久性と明度の高い色を有するマゼンタ色相で、綿、羊毛、絹及び紙を印刷又は染色した。

【 0 1 6 2 】

実施例 2 ~ 1 9 : 実施例 1 A 又は 1 B に記載された方法と同様にして、実施例 1 A 工程 a) 又は 1 B 工程 b) のアニリン誘導体の代わりに、表 1 のそれぞれの染料に基づくアニリン誘導体の等モル量を使用して、表 1 に示された式の染料を調整することが可能であった。

【 0 1 6 3 】

【表 1 】

表 1

例 s = 0 / s = 1	s = 0 / s = 1	
2/3		(103) / (104)
4/5		(105) / (106)
6/7		(107) / (108)
8/9		(109) / (110)
10/11		(111) / (112)
12/13		(113) / (114)
14/15		(115) / (116)
16/17		(117) / (118)
18/19		(119) / (120)

【0164】

染料は、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する明澄なマゼンタ色相で、綿、羊毛、絹及び紙を印刷又は染色した。

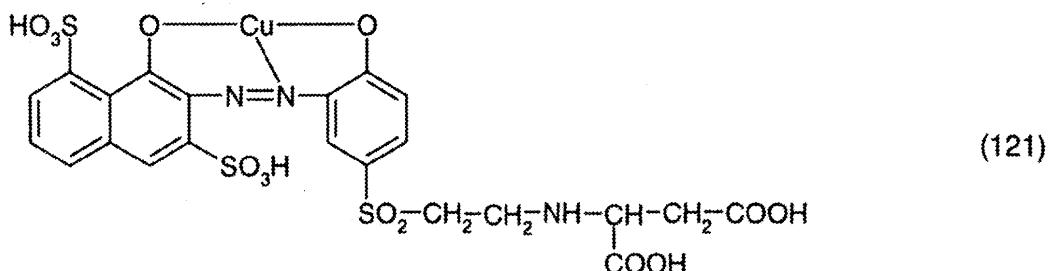
【0165】

実施例20：アスパラギン酸14.8部を水50部に含む中性溶液を、実施例1Aの式(101)の染料7.5部を水50部に含む溶液に室温で加え、15%水酸化ナトリウムを加えてpHを10に調整した。反応を完了させるために、この条件下で数時間攪拌した(薄層クロマトグラフィーによる監視)。反応混合物を、16%塩酸を加えてpH8に調整し、

濾過により透明にし、透析により塩を遊離させ、凍結乾燥して、式(121)：

【0166】

【化39】



10

【0167】

に対応する遊離酸の形態で、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する明澄なマゼンタ色相で、綿、羊毛、絹及び紙を印刷又は染色する染料5.1部を得た。

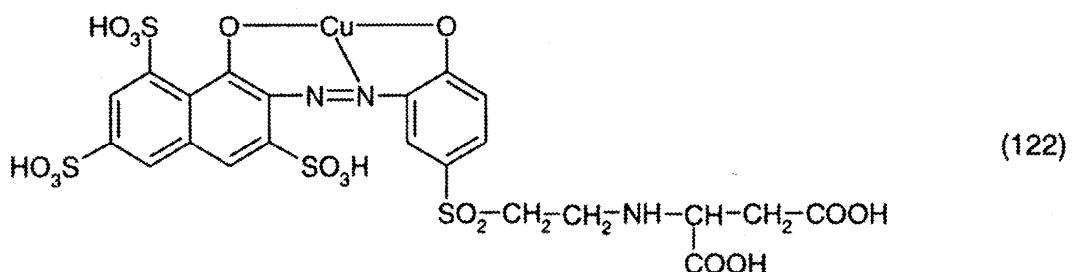
【0168】

実施例21：アスパラギン酸14.8部を水50部に含む中性溶液を、実施例1Bの式(102)の染料8.4部を水50部に含む溶液に室温で加え、15%水酸化ナトリウムを加えてpHを10に調整した。反応を完了させるために、この条件下で数時間攪拌した(薄層クロマトグラフィーによる監視)。次に反応混合物を、16%塩酸を加えてpH8に調整し、濾過により透明にし、透析により塩を遊離させ、凍結乾燥して、式(122)：

20

【0169】

【化40】



30

【0170】

に対応する遊離酸の形態で染料6.0部を得た。染料又はこの染料を含むインクは、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する明澄なマゼンタ色相で、綿、羊毛、絹及び紙を印刷又は染色した。

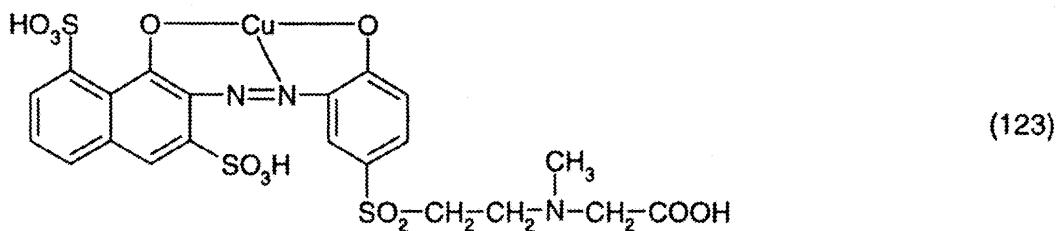
【0171】

実施例22：実施例1Aの式(101)の染料6.7部を、水100に室温で溶解し、N-メチルグリシン1.52部を加えた。得られた溶液のpHを、15%水酸化ナトリウム溶液を加えて10に調整し、反応混合物を50に加熱した。反応を完了させるために、この条件下で約1時間攪拌した(薄層クロマトグラフィーによる監視)。次に反応混合物を、16%塩酸を加えてpH8に調整し、濾過により透明にし、透析により塩を遊離させ、凍結乾燥して、式(123)：

40

【0172】

【化41】



【0173】

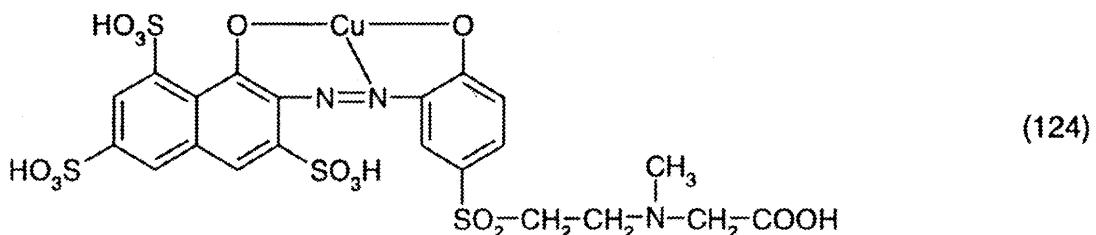
に対応する遊離酸の形態で、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する明澄なマゼンタ色相で、綿、羊毛、絹及び紙を印刷又は染色する染料 6.5 部を得た。 10

【0174】

実施例 23：実施例 1B の式 (102) の染料 7.6 部を、水 100 部に室温で溶解し、N-メチルグリシン 1.52 部を加えた。得られた溶液の pH を、15% 水酸化ナトリウムを加えて 10 に調整し、反応混合物を 50 に加熱した。反応を完了させるために、この条件下で約 1 時間攪拌した（薄層クロマトグラフィーによる監視）。次に反応混合物を、16% 塩酸を加えて pH 8 に調整し、濾過により透明にし、透析により塩を遊離させ、凍結乾燥して、式 (124)： 20

【0175】

【化42】



【0176】

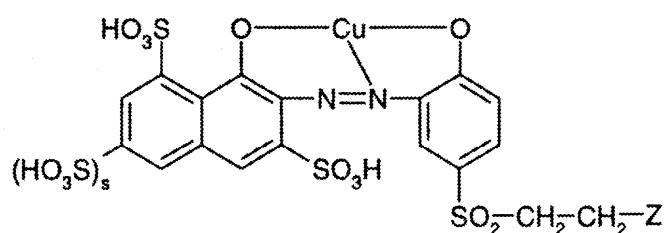
に対応する遊離酸の形態で染料 6.9 部を得た。染料又はこの染料を含むインクは、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有するマゼンタ色相で、綿、羊毛、絹及び紙を印刷又は染色した。 30

【0177】

実施例 24～111：実施例 20～23 に記載の方法と同様にして、下記の式： 40

【0178】

【化43】



【0179】

（式中、s は 0 又は 1 であり、そして Z は、表 2 に示された定義を有する）の染料を、アスパラギン酸又は N-メチルグリシンの代わりに、式： Z-H の化合物を使用して調製することが可能であった。

【0180】

【表2】

表 2

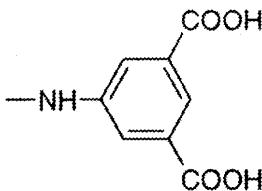
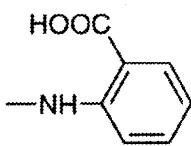
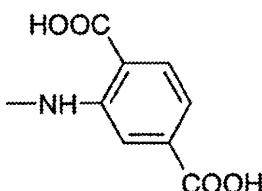
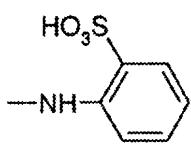
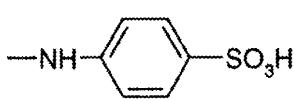
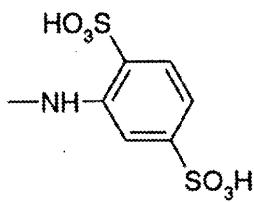
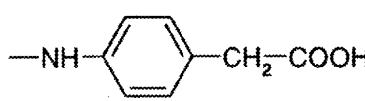
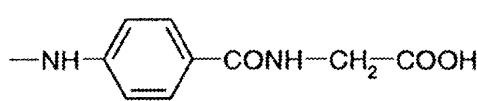
例
 $s = 0 / s = 1$

Z

24/25	-NH ₂	
26/27	-N(CH ₃) ₂	
28/29	-NH-CH ₂ -CH ₃	10
30/31	-NH-CH ₂ -CH ₂ -OH	
32/33	-NH-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	
34/35	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \\ \\ \text{---N---CH}_2\text{-CH}_3 \end{array} $	
36/37	-N(CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂	
38/39	-NH-CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -OH	20
40/41	-NH-CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -NH ₂	
42/43	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---NH---CH}_2\text{-CH---NH}_2 \end{array} $	

【0 1 8 1】

【表 3】

76/77		
78/79		10
80/81		
82/83		20
84/85		
86/87		30
88/89		
90/91		40

【 0 1 8 2 】

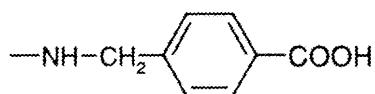
【表 4 】

44/45	-NH-CH ₂ -CH ₂ -OSO ₃ H	
46/47	-NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ H	
48/49	-N(CH ₃)-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ H	
50/51	-NH-CH ₂ -COOH	
52/53	-NH-CH ₂ -CH ₂ -COOH	
54/55	-NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	
56/57	-NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOH	10
58/59	-NH-(CH ₂) ₁₁ -COOH	
60/61	-N(CH ₂ -COOH) ₂	
62/63	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{---NH---CH---CH}_3 \end{array}$	
64/65	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{---NH---CH---CH}_2\text{-OH} \end{array}$	20
66/67	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{---NH---CH---CH}_2\text{-CH}_2\text{-CONH}_2 \end{array}$	
68/69	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{---NH---CH---CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
70/71	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{---NH---CH---CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} \end{array}$	30
72/73	$\begin{array}{c} \text{---N} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \end{array}$	
74/75	$\begin{array}{c} \text{---N} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_8\text{NH} \end{array}$	40

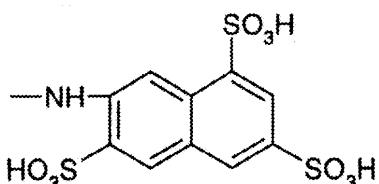
【0183】

【表5】

92/93

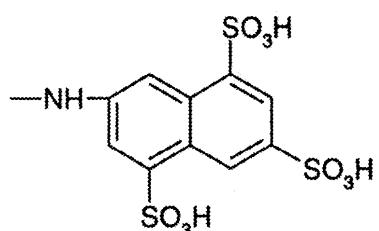


94/95

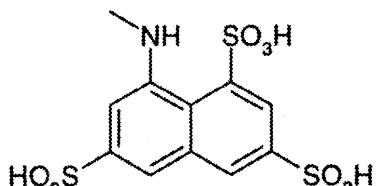


10

96/97



98/99



20

100/101

$$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$$

102/103

$$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{COOH}$$

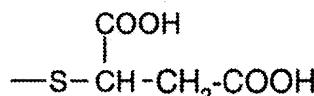
104/105

$$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$$

106/107

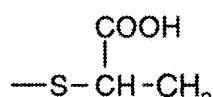
$$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$$

108/109



30

110/111



【 0 1 8 4 】

染料又はこの染料を含むインクは、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有するマゼンタ色相で、綿、羊毛、絹及び紙を印刷又は染色した。

40

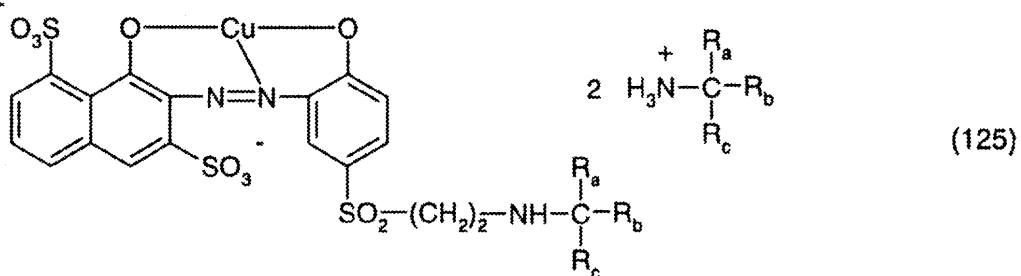
【 0 1 8 5 】

実施例112：式(101)の染料3.4部を水100部に含む溶液を、2N水酸化ナトリウムをpH10及び0～10の温度で加えてビニル化した。0.6モル(登録商標)Primene 81R水溶液27.4部を、得られた溶液に0～5で十分な時間をかけて滴下して加え、次に、温度を連続的に80に上昇させ、2N水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを10に維持した。反応が完了したとき(薄層クロマトグラフィーによる監視)、反応混合物を最初に室温に冷却し、次に混合物を約0に更に冷却し、水性塩酸(16%)によりpHを6.5に調整した。得られた沈殿物を、氷水で洗浄し、真空下に乾燥して、式(125)。

5) .

50

【化44】



10

【0187】

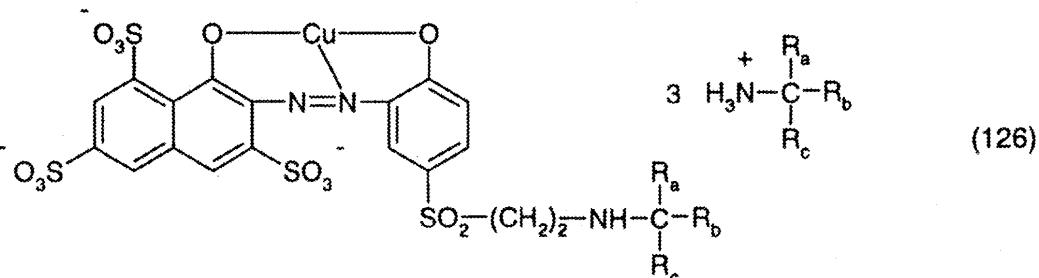
(式中、炭素原子 $R_a + R_b + R_c$ の合計は、11~14である)に対応する塩の形態で染料3.6部を得た。染料は、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する明澄なマゼンタ色相で、アルミニウムシート又はアルミ箔を印刷した。

【0188】

実施例113：実施例112に記載された方法と同様にして、式(126)：

【0189】

【化45】



20

【0190】

(式中、炭素原子 $R_a + R_b + R_c$ の合計は、11~14である)に対応する塩の形態で式(102)の染料を得ることができた。染料は、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する明澄なマゼンタ色相で、アルミニウムシート又はアルミ箔を印刷した。

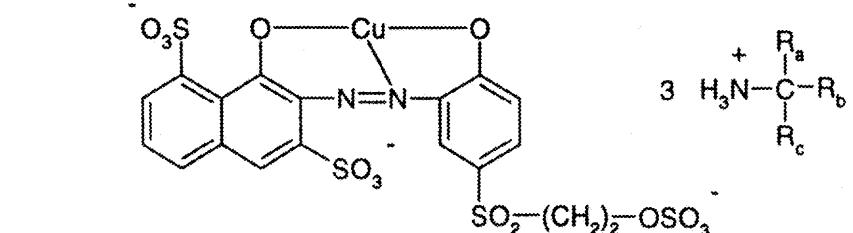
30

【0191】

実施例114：式(101)の染料3.4部を水100部に含む溶液を、1N水酸化ナトリウム溶液によりpH4.5に調整した。0.6モル(登録商標)Primene 81R水溶液27.3部を、得られた溶液に0~5で1.5時間かけて滴下して加えた。反応混合物をこの温度で一晩攪拌し、次に液体成分を固体反応塊からデカントした。残渣を水で繰り返し洗浄し、エタノールに溶解し、蒸発させて濃縮し、真空下に40~50で乾燥して、下記の式：

【0192】

【化46】



40

【0193】

50

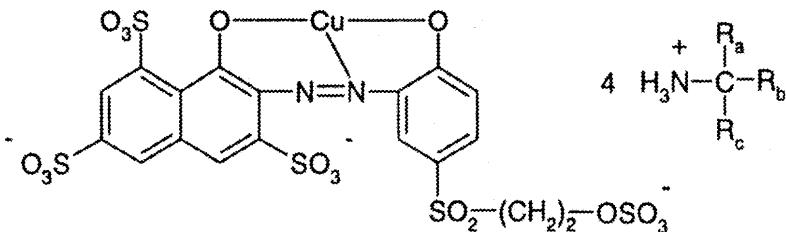
(式中、炭素原子 $R_a + R_b + R_c$ の合計は、11~14である)のトリブリメン塩の形態で式(101)の染料3.3部を得た。染料は、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する明澄なマゼンタ色相で、アルミニウムシート又はアルミ箔を印刷した。

【0194】

実施例115：実施例114に記載の方法と同様にして、下記の式：

【0195】

【化47】



10

【0196】

(式中、炭素原子 $R_a + R_b + R_c$ の合計は、11~14である)のテトラブリメン塩の形態で式(102)の染料を得ることができた。染料は、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する明澄なマゼンタ色相で、アルミニウムシート又はアルミ箔を印刷した。

【0197】

20

実施例116：実施例1Aの式(101)の染料1.25部及び記載の式(6a)の染料1.6部を、蒸留水100部に溶解し、濾過した。そのようにして得られたインクを使用して、ドロップオンデマンド(drop-on-demand)インクジェットプリンターにより、市販のインクジェット用紙、印画紙又は光沢フィルム(例えばエプソン社製光沢フィルム)を印刷し、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する明澄なマゼンタ色相の印刷を得た。

【0198】

実施例117：実施例1Aの式(101)の染料1.25部及び記載の式(7b)の染料1.6部を、蒸留水100部に溶解し、濾過した。そのようにして得られたインクを使用して、ドロップオンデマンド(drop-on-demand)インクジェットプリンターにより、市販のインクジェット用紙、印画紙又は光沢フィルム(例えばエプソン社製光沢フィルム)を印刷し、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する明澄なマゼンタ色相の印刷を得た。

30

【0199】

実施例118：実施例1Aの式(101)の染料1.25部及び記載の式(8a)の染料1.6部を、蒸留水100部に溶解し、濾過した。そのようにして得られたインクを使用して、ドロップオンデマンド(drop-on-demand)インクジェットプリンターにより、市販のインクジェット用紙、印画紙又は光沢フィルム(例えばエプソン社製光沢フィルム)を印刷し、光に対する良好な耐久性と明度の高い色を有する明澄なマゼンタ色相の印刷を得た。

40

【0200】

実施例119：実施例1Bの式(102)の染料2.95部を、蒸留水85部、1,2-プロピレングリコール10部、グリセロール1部及びN-メチルピロリドン1部に溶解し、濾過した。そのようにして得られたインクを使用して、ドロップオンデマンド(drop-on-demand)インクジェットプリンターにより、市販のインクジェット用紙、印画紙又は光沢フィルム(例えばエプソン社製光沢フィルム)を印刷した。

【0201】

実施例120：実施例1Bの式(102)の染料1.40部及び記載の式(6a)の染料1.6部を、蒸留水90部及び1,2-プロピレングリコール10部に溶解し、濾過した。そのようにして得られたインクを使用して、ドロップオンデマンド(drop-on-demand)

50

インクジェットプリンターにより、市販のインクジェット用紙、印画紙又は光沢フィルム（例えはエプソン社製光沢フィルム）を印刷した。

【0202】

実施例121：実施例1Bの式（102）の染料1.40部及び記載の式（7b）の染料1.6部を、蒸留水90部及び1,2-プロピレングリコール10部に溶解し、濾過した。そのようにして得られたインクを使用して、ドロップオンデマンド（drop-on-demand）インクジェットプリンターにより、市販のインクジェット用紙、印画紙又は光沢フィルム（例えはエプソン社製光沢フィルム）を印刷した。

【0203】

実施例122：実施例1Bの式（102）の染料1.40部及び記載の式（8a）の染料1.6部を、蒸留水90部及び1,2-プロピレングリコール10部に溶解し、濾過した。そのようにして得られたインクを使用して、ドロップオンデマンド（drop-on-demand）インクジェットプリンターにより、市販のインクジェット用紙、印画紙又は光沢フィルム（例えはエプソン社製光沢フィルム）を印刷した。

実施例で得られた染料の吸収極大を以下に示す。

【0204】

【表6】

染料の 実施例 No.	λ_{\max} [nm]	染料の 実施例 No.	λ_{\max} [nm]	染料の 実施例 No.	λ_{\max} [nm]
1A/ (101)	532	40	535	80	527
1B/ (102)	536	41	538	81	530
2/ (103)	542	42	533	82	531
3/ (104)	546	43	537	83	536
4/ (105)	533	44	532	84	532
5/ (106)	547	45	536	85	536
6/ (107)	541	46	531	86	529
7/ (108)	545	47	536	87	534
8/ (109)	535	48	533	88	528
9/ (110)	539	49	537	89	533
10/ (111)	534	50	525	90	526
11/ (112)	538	51	530	91	534
12/ (113)	531	52	531	92	532
13/ (114)	535	53	535	93	535
14/ (115)	532	54	532	94	532
15/ (116)	537	55	536	95	536
16/ (117)	531	56	533	96	532
17/ (118)	536	57	537	97	537
18/ (119)	533	58	534	98	531
19/ (120)	538	59	537	99	534
20/ (121)	534	60	533	100	534
21/ (122)	536	61	537	101	538
22/ (123)	529	62	527	102	533
23/ (124)	534	63	531	103	535
24	530	64	526	104	532
25	534	65	529	105	536
26	532	66	531	106	532
27	537	67	536	107	535
28	533	68	525	108	527
29	536	69	529	109	533
30	522	70	532	110	528
31	526	71	537	111	533
32	530	72	533	112/ (125)	534
33	535	73	537	113/ (126)	538
34	531	74	534	114	533
35	534	75	538	115	537
36	533	76	525		
37	537	77	530		
38	534	78	528		
39	538	79	532		

【0205】

適用例1：

実施例1Aの染料2.85部を、蒸留水100部に溶解し、濾過した。そのようにして得られたインクを使用して、ドロップオンデマンド (drop-on-demand) インクジェットプリンターにより、市販のインクジェット用紙、印画紙又は光沢フィルム（例えばエプソン社製光沢フィルム）を印刷した。

【0206】

10

20

30

40

50

適用例 2 :

a) 絹織物を、市販のアルギン酸増粘剤 150 g/リットル、ウレア 50 g/リットル及び酒石酸アンモニウム水溶液（濃度 25%）50 g/リットルを含む水性液によりパッド染色し（液体吸収度 90%）、乾燥した。

b) 工程 a) で予め処理した絹織物を、

実施例 1 A 又は 1 B の染料 5 重量%、

1, 2 - プロピレングリコール 20 重量% 及び

水 75 重量%

を含有するインクにより、ドロップオンデマンド（drop-on-demand）ピエゾインクジェットヘッドを使用して印刷した。印刷を飽和蒸気中に 102 で乾燥及び固定し、次に洗い流した。 10

【0207】

適用例 3 :

a) シルケット加工綿サテンを、炭酸ナトリウム 30 g/リットルを含む液体によりパッド染色し（液体吸収度 70%）、乾燥した。

b) 工程 a) で予め処理した綿サテンを、

実施例 1 A 又は 1 B の染料 15 重量%、

1, 2 - プロピレングリコール 15 重量%、

ホウ砂 0.5 重量% 及び

水 69.5 重量% 20

を含有し、粘度 2 mPa.s を有するインクにより、ドロップオンデマンド（drop-on-demand）インクジェットヘッド（バブルジェット）を使用して印刷した。印刷を飽和蒸気中に 102 で 4 分間完全に乾燥し、固定して、冷水ですすぎ洗いをし、沸騰させながら洗い流し、再びすすぎ洗いして、乾燥した。

【0208】

適用例 4 :

a) 印刷インクは、

実施例 112 又は 113 の染料 8 重量%、

ニトロセルロース A 400 の 8 重量%、

ケトン樹脂 SK の 6 重量%、 30

ジブチルフタラート 1 重量%、

1 - メトキシプロパノール 20 重量%、

メチルイソブチルケトン 20 重量% 及び

エタノール（無水）37 重量% から、

溶媒を一緒に混合し、次に樹脂を溶解し、最後に染料を溶解して調製した。印刷インクを、ビニルコートアルミニウムシート又はアルミ箔のスクリーンプリントに使用した。

【0209】

適用例 5 :

紡毛編糸を、水 100 部当り、実施例 1 A 又は 5 の染料 0.8 部、硫酸ナトリウム 0.5 部及び酢酸ナトリウム 2 部を含有する染浴中に 30 で攪拌し、酢酸（80%）により pH 値を 4.5 に調整した。液体を 45 分かけて沸騰させ、沸騰温度で更に 45 ~ 70 分間維持した。次に染色材料を除去し、冷水で十分にすすぎ洗いして、乾燥した。 40

【0210】

適用例 6 :

実施例 1 A の染料 2 部を水 400 部に溶解し、次に塩化ナトリウム 51 g/リットルを含有する溶液 1500 部を加えた。綿織物 100 部を、染浴に 60 で配置した。60 で 45 分経過した後、水酸化ナトリウム 16 g/リットル及び焼成ソーダ 20 g/リットルを含有する溶液 100 部を加えた。染色をその温度で更に 45 分間続けた。次に染色製品をすすぎ洗いし、非イオン洗剤により沸騰しながら 15 分間洗濯し、再びすすぎ洗いして、乾燥した。 50

【0211】

適用例7：

急速に攪拌しながら、実施例1Aで得られた染料3部を、5%アルギン酸ナトリウム増粘剤50部、水27.8部、ウレア20部、m-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム1部及び炭酸水素ナトリウム1.2部を含有するストック増粘剤100部に振りかけた。そのようにして得られた印刷ペーストを、綿織物の捺染に使用し、乾燥し、得られた捺染織物を、飽和蒸気により120度2分間蒸気をあてた。次に捺染織物をすすぎ洗いし、所望であれば、沸騰しながら洗濯し、再びすすぎ洗いをして、乾燥した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
C 0 9 B 69/04 (2006.01)	C 0 9 B 69/04
D 0 6 P 1/10 (2006.01)	D 0 6 P 1/10
D 0 6 P 1/384 (2006.01)	D 0 6 P 1/384
D 0 6 P 5/00 (2006.01)	D 0 6 P 5/00 1 1 1 A

(74)代理人 100122736
弁理士 小國 泰弘
(74)代理人 100122747
弁理士 田中 洋子
(74)代理人 100132540
弁理士 生川 芳徳
(74)代理人 100146031
弁理士 柴田 明夫
(74)代理人 100116919
弁理士 斎藤 房幸
(72)発明者 ウルス レーマン
スイス国 4 0 5 7 バーゼル ウンタラー ラインヴェーク 5 0
(72)発明者 マルセル フリック
スイス国 4 1 5 3 ライナッハ シュタインレーベンシュトラーセ 1 2 6 アー
審査官 仁科 努

(56)参考文献 特開昭57-030773(JP, A)
特開昭63-030573(JP, A)
特開昭55-015505(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D 11/00
C09B 62/515
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)