

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-513189

(P2005-513189A)

(43) 公表日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C09B 67/22</b>	C09B 67/22	2C056
<b>B41J 2/01</b>	B41M 5/00	2H005
<b>B41M 5/00</b>	C09B 11/28	2H086
<b>C09B 11/28</b>	C09B 29/16	4H056
<b>C09B 29/16</b>	C09B 29/30	4H057
	C L A	
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 33 頁) 最終頁に続く

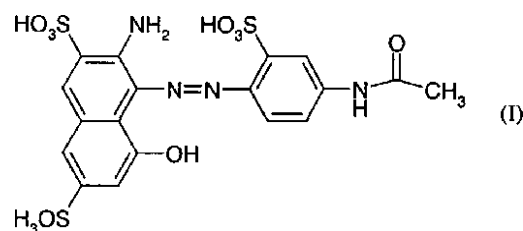
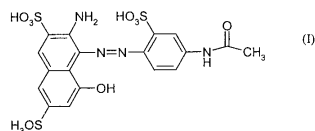
(21) 出願番号	特願2003-552877 (P2003-552877)	(71) 出願人	596033657
(86) (22) 出願日	平成14年12月18日 (2002.12.18)		クラリアント インターナショナル リミ
(85) 翻訳文提出日	平成16年6月8日 (2004.6.8)		ティド
(86) 国際出願番号	PCT/IB2002/005474		スイス国, ツューハー 4 1 3 2 ムッテ
(87) 国際公開番号	W02003/052007		ンツ, ロータウシュトラーセ 6 1
(87) 国際公開日	平成15年6月26日 (2003.6.26)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	0130309.8		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成13年12月19日 (2001.12.19)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	0225997.6	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成14年11月7日 (2002.11.7)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	英国 (GB)	(74) 代理人	100098486
			弁理士 加藤 憲一
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 記録材料印刷のための色素の使用

## (57) 【要約】

本発明には、記録材料、特に紡織繊維材料、紙および紙状基材、さらにはプラスチックフィルムおよびプラスチックを印刷するための色素混合物、加えて式(1)の色素を含むインクジェット印刷に適した組成物が開示される。

## 【化1】

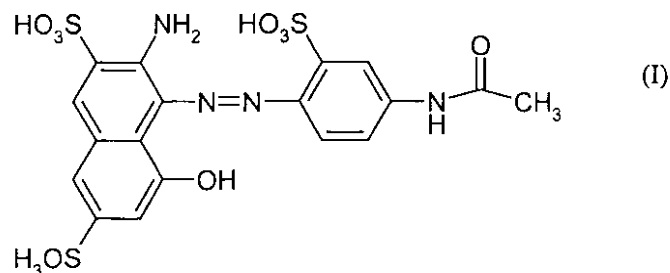


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フリーの酸として、またはその塩の形で少なくとも次式 (I) の化合物と、

## 【化 1】

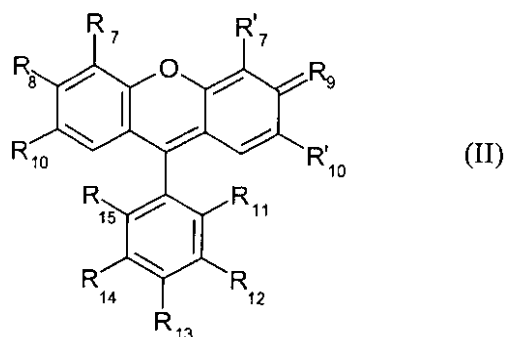


10

式 (II) および / または式 (III) および / または式 (IV) および / または式 (V) による  
少なくとも 1 種の化合物を含む色素混合物、

但しここで、該式 (II) の化合物類は、

## 【化 2】



20

30

を表し、ここで、

$R_7$  および  $R'_7$  は、独立してそれぞれ H またはハロゲンを表し、

$R_8$  は、-OH または N  $R_{16}$   $R_{17}$  を表し、ここで、

$R_{16}$  は、H；未置換の  $C_{1-4}$  アルキル；置換された  $C_{1-4}$  アルキル；未置換のフェニルまたは置換されたフェニルを表し、

$R_{17}$  は、未置換の  $C_{1-4}$  アルキル；置換された  $C_{1-4}$  アルキル；未置換のフェニルまたは置換されたフェニルを表し、

40

$R_9$  は、O または N  $R_{17}$  を表し、ここで、

$R_{17}$  は、上記に定義されるものと同様の意味を有し、

$R_{10}$  および  $R'_{10}$  は、独立してそれぞれ H；ハロゲン；未置換の  $C_{1-2}$  アルキルまたは -NO<sub>2</sub> を表し、

$R_{11}$  は、-SO<sub>3</sub>H または -COOH を表し、

$R_{12}$  は、H またはハロゲンを表し、

$R_{13}$  は、H；-SO<sub>3</sub>H またはハロゲンを表し、

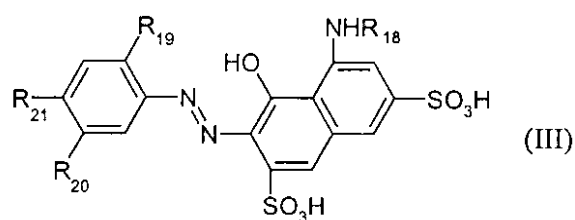
$R_{14}$  は、H またはハロゲンを表し、

$R_{15}$  は、H またはハロゲンを表し、

該式 (III) の化合物類は、

50

## 【化 3】

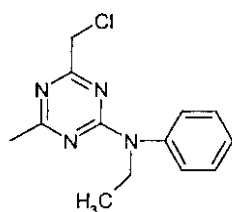


10

を表し、ここで、

$R_{18}$  は、H；

## 【化 4】



20

； -CO C<sub>1-2</sub> アルキル； -CO (CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> - R<sub>22</sub>； -SO<sub>2</sub>R<sub>22</sub> を表し、ここで

R<sub>22</sub> は、未置換のフェニルまたは -CH<sub>3</sub> またはハロゲンからなる群の少なくとも 1 種の置換基で置換されたフェニル部分を表し、

n は、0 または 1 であり、

R<sub>19</sub> は、H； -CH<sub>3</sub>； -SO<sub>3</sub>H または -OR<sub>23</sub> を表し、ここで

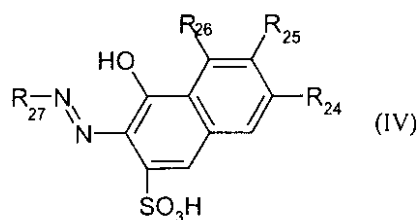
R<sub>23</sub> は、-CH<sub>3</sub>；未置換のフェニル；置換されたフェニルまたはベンジルを表し、

R<sub>20</sub> は、H；ハロゲン；C<sub>1-10</sub> アルキルまたは -NHCOCHBrCH<sub>2</sub>Br を表し、

R<sub>21</sub> は、H；-NO<sub>2</sub>；C<sub>1-15</sub> アルキルまたは C<sub>5-7</sub> シクロアルキルを表し、

該式 (IV) の化合物類は、

## 【化 5】



40

を表し、ここで、

R<sub>24</sub> は、H または -SO<sub>3</sub>H を表し、

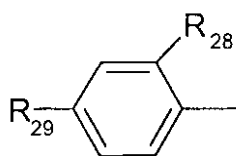
R<sub>25</sub> は、H；-NHCO C<sub>1-2</sub> アルキルまたは -OH を表し、

R<sub>26</sub> は、H または -OH を表し、

R<sub>27</sub> は、

50

## 【化 6】

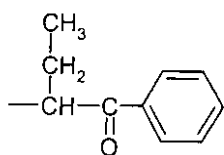


を表し、ここで

R<sub>28</sub> は、H または 未置換のフェニルを表し、

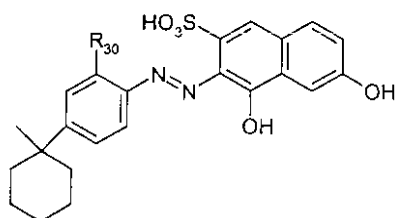
R<sub>29</sub> は、H ; - COH ; - NO<sub>2</sub> ;

## 【化 7】



または、

## 【化 8】

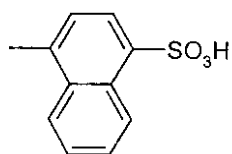


を表し、ここで

R<sub>30</sub> は、H または - CH<sub>3</sub> であり、

または R<sub>27</sub> は、

## 【化 9】



を表し、

該式 (V) の化合物類は、

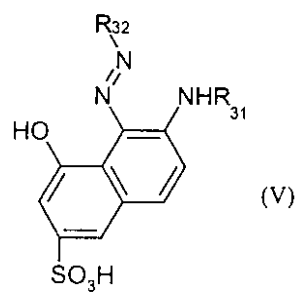
10

20

30

40

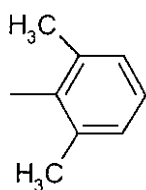
【化 1 0】



10

を表し、ここで、  
 $R_{31}$  は、Hまたは

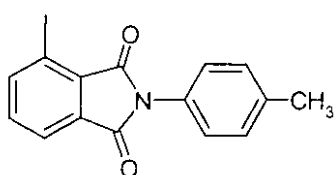
【化 1 1】



20

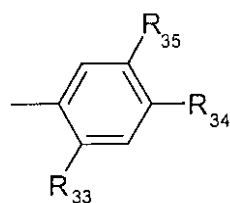
を表し、  
 $R_{32}$  は、

【化 1 2】



30

または  
 【化 1 3】



40

を表し、ここで

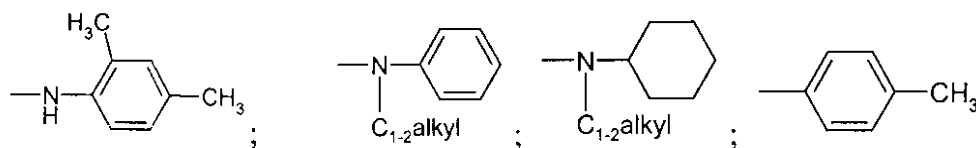
$R_{33}$  は、H； -  $\text{SO}_3\text{H}$ ； -  $\text{CF}_3$ ； - Cl； -  $\text{COO}$   $\text{C}_{1-2}$  アルキル； -  $\text{SO}_2\text{R}_{36}$  を表し、ここで

$R_{36}$  は、未置換のフェニル；置換されたフェニル；O-フェニル； -  $\text{NH}-\text{C}_{1-12}$  アルキ

50

ル； $-N(C_{1-6}\text{アルキル})_2$ ；未置換の $C_{5-8}$ シクロアルキル；置換された $C_{5-8}$ シクロアルキル；環に組み込まれたN原子、O原子、またはS原子の少なくとも1種を有する $C_{5-8}$ シクロアルキル；

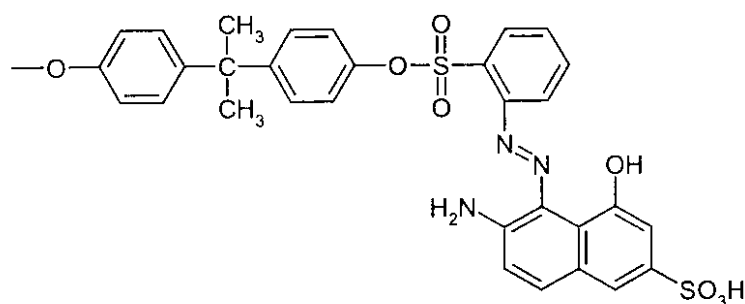
## 【化14】



10

または

## 【化15】



20

を表し、

$R_{34}$  は、H； $-NHCOC_{1-4}$ アルキル； $-NHCOC_{1-4}$ フェニル（ここで、フェニル環が未置換または置換され得る）； $-N(C_{1-2}\text{アルキル})COC_{1-4}$ アルキル； $-N(C_{1-2}\text{アルキル})COC_{1-4}$ フェニル（ここで、フェニル環が未置換または置換され得る）；未置換のフェニル；置換されたフェニル；O-フェニル（ここで、フェニルが未置換または置換され得る）；ハロゲン； $-SO_3H$ ； $-NHCOC_{1-2}$ アルキル； $-NHCOC_{5-7}$ シクロアルキル（ここで、シクロアルキルが未置換または置換され得る）および $-SO_2NH$ フェニル（ここで、フェニル環が未置換または置換され得る）を表し、

30

$R_{35}$  は、H； $-NHCOC_{1-4}$ アルキル； $-NHCOC_{1-4}$ フェニル（ここで、フェニル環が未置換または置換され得る）； $-N(C_{1-2}\text{アルキル})COC_{1-4}$ アルキル； $-N(C_{1-2}\text{アルキル})COC_{1-4}$ フェニル（ここで、フェニル環が未置換または置換され得る）；未置換のフェニル；置換されたフェニル；O-フェニル（ここで、フェニルが未置換または置換され得る）；ハロゲン； $-Cl$ ； $-CH_3$ ； $-COOC_{1-4}$ アルキルおよび $-SO_2NH$ フェニル（ここで、フェニル環が未置換または置換され得る）を表す。

40

## 【請求項2】

該式(II)による化合物類が、C.I.(カラーインデックス) Acid Red 50、C.I. Acid Red 51、C.I. Acid Red 52、C.I. Acid Red 87、C.I. Acid Red 91、C.I. Acid Red 92、C.I. Acid Red 93、C.I. Acid Red 94、C.I. Acid Red 95、C.I. Acid Red 98、C.I. Acid Red 289、C.I. Acid Violet 9またはC.I. Acid Violet 30から選択され、

該式(III)による化合物類が、C.I. Acid Red 1、C.I. Acid Red 33、C.I. Acid Red 35、C.I. Acid Red 40、C.I. Acid Red 76、C.I. Acid Red 106、C.I. Acid Red 138、C.I. Acid Red 155、C.I. Acid Red 160、C.I. Acid Red 172、C.I. Acid Red 249、C.I. Acid Red 264またはC.I. Acid

50

Red 265 から選択され、

該式 (IV) による化合物類が、C.I. Acid Red 15、C.I. Acid Red 19、C.I. Acid Red 29、C.I. Acid Red 60、C.I. Acid Red 68、C.I. Acid Red 154 または C.I. Acid Red 176 から選択され、

該式 (V) による化合物類が、C.I. Acid Red 30、C.I. Acid Red 34、C.I. Acid Red 37、C.I. Acid Red 42、C.I. Acid Red 54、C.I. Acid Red 57、C.I. Acid Red 231、C.I. Acid Red 266、C.I. Acid Red 301 または C.I. Acid Red 337 から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

該式 (II) による該化合物類が、C.I. Acid Red 52 および / または C.I. Acid Red 289 である、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

請求項 1、2 または 3 に記載の染料混合物を含む記録流体。

【請求項 5】

該染料混合物が脱塩された形で使用される、請求項 4 に記載の記録流体。

【請求項 6】

該記録流体がインクジェット用インクである、請求項 4 に記載の記録流体。

【請求項 7】

水、または、水と有機溶剤の混合物、無水の有機溶剤または低融点を持った固体との混合物を含む媒体を含むことを特徴とする、請求項 4 に記載の記録流体。

【請求項 8】

請求項 1、2 または 3 に記載の染料混合物を含む電子写真用トナー。

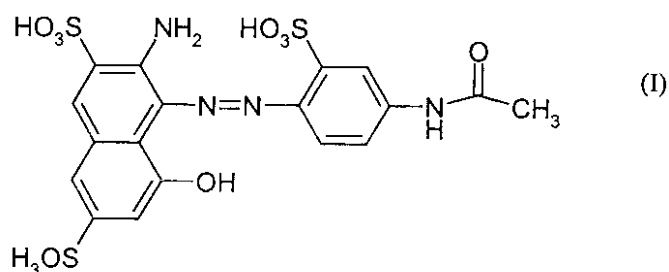
【請求項 9】

着色されるべき天然および合成繊維材料、記録媒体またはパルプに、請求項 1、2 または 3 に記載の染料混合物を付加する工程を含む、記録媒体にスク립トおよび像を記録するため、および紙またはパルプ状のセルロースを着色するための、天然および合成繊維材料を着色および印刷する方法。

【請求項 10】

1) 次式 (I) の染料と、

【化 16】



30

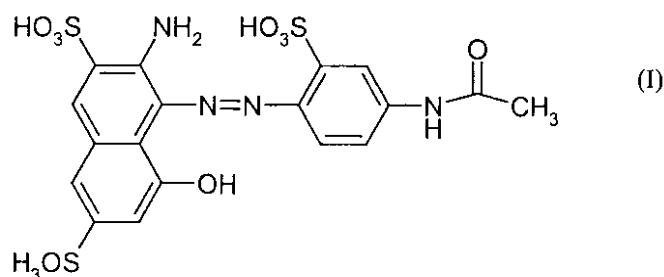
40

2) 水、または、水と有機溶剤の混合物、無水の有機溶剤または低融点を持った固体との混合物を含む媒体を含む、記録材料を印刷するためのインクジェット印刷組成物。

【請求項 11】

インクジェット印刷または電子写真印刷のための、次式 (I) の化合物の使用。

## 【化 17】



10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、新規な色素混合物、およびインクジェット印刷プロセスによる、記録材料、特に紙または紙状基材、紡織繊維材料、プラスチックフィルムおよびプラスチック透明部材の印刷のためのその混合物の使用、さらにはそれらによって印刷された記録材料にも関するものである。

## 【背景技術】

20

## 【0002】

インクジェット印刷プロセスは、工業的な応用のためにますます重要になって来ている。

## 【0003】

インクジェット印刷プロセスは知られたものである。以下のように、インクジェット印刷の原理は、非常に簡単に議論するに留める。この技術の詳細は、例えばPeter Gregory 監修の「Chemistry and Technology of Printing and Imaging System」、Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall 1996年、113 - 138頁に於けるR.W.Kenyonのインクジェット印刷のセクション、およびそこで引用されている文献に記載されている。

## 【0004】

30

インクジェット印刷プロセスでは、個々のインク小滴が、制御された方式でノズルから基材上にスプレーされる。連続的なインクジェット方法およびドロップオンデマンド方法が、この目的のために広く採用される。連続的なインクジェット方法の場合には、小滴が連続的に生成され、印刷に必要とされない小滴が捕集容器に転換されて再循環される。不連続のドロップオンデマンド方法の場合には、対照的に、小滴が必要に応じて形成されて印刷される。すなわち印刷に必要とされる時に小滴が形成されるだけである。その小滴は、例えばピエゾインクジェットヘッドによって、または熱エネルギーの手段（バブルジェット）によって形成されても良い。

## 【0005】

イエロー、マゼンタまたはシアンインクを備える少なくとも1個のノズルを並べて追加的に配置することによって、高い品質で色の再現を得ることが可能である。このプロセスは、多色の印刷として知られており、また三色成分が使用されるとき、三色印刷として知られている。

40

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明の組成物は、紙または紙状基材、紡織繊維材料、プラスチックフィルムおよびプラスチック透明部材に印刷するために、よく知られ且つ妥当なインクジェット印刷機と共に使用され得る。これは、単色印刷での使用のみならず、多色印刷、特に三色印刷にも適用される。

50



## 【 0 0 0 7 】

インクジェット印刷プロセスのためのインク組成物は、インクジェットの特定の要求に合った妥当な導電率、保存における無菌性、粘度および表面張力を有するものでなければならない。加えて、記録材料上の印刷は、良好な特性と堅牢性を有さねばならない。

## 【 0 0 0 8 】

有用な記録材料は、上記のように、好ましくは紙および紙状基材、紡織繊維材料、プラスチックフィルムおよびプラスチック透明部材である。但し、ガラスおよび金属も同様に使用されても良い。

## 【 0 0 0 9 】

有用な紙または紙状基材は、そのような材料で知られているもの全てを含む。インク組成物に特に受入れやすい材料で少なくとも一面側にコートされた紙または紙状基材が、好ましい。そのような紙または紙状基材は、とりわけドイツ特許第 3 0 1 8 3 4 2 号、ドイツ特許第 4 4 4 6 5 5 1 号、欧州特許第 1 6 4 1 9 6 号および欧州特許第 8 7 5 3 9 3 号の明細書に記載されている。

10

## 【 0 0 1 0 】

有用な紡織繊維材料は、特にヒドロキシル含有の繊維材料である。セルロースからなるまたはセルロースを含むセルロース系繊維材料が、好ましい。その例は、綿、リネンまたは麻のような天然繊維材料、および例えばビスコースおよびリヨセルのような再生繊維材料である。

## 【 0 0 1 1 】

有用なプラスチックフィルムおよびプラスチック透明部材は、そのような材料で知られているもの全てを含む。インク組成物に特に受入れやすい材料で少なくとも一面側にコートされたプラスチックフィルムおよびプラスチック透明部材が、好ましい。そのようなプラスチックフィルムおよびプラスチック透明部材は、とりわけ欧州特許第 7 5 5 3 3 2 号、米国特許第 4 9 3 5 3 0 7 号、米国特許特許第 4 9 5 6 2 3 0 号、米国特許特許第 5 1 3 4 1 9 8 号および米国特許特許第 5 2 1 9 9 2 8 号の明細書に記載されている。

20

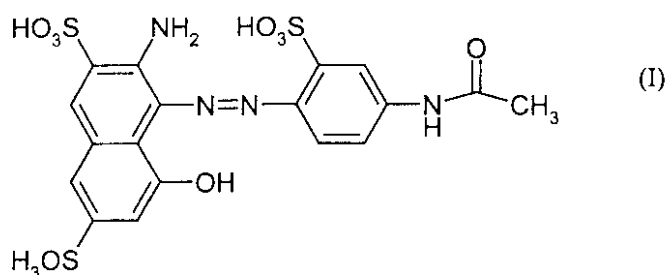
## 【 0 0 1 2 】

本発明は、

1) 次式 (I) の染料と、

## 【 化 1 】

30



40

2) 水、または、水と有機溶剤の混合物、無水の有機溶剤または低融点を持った固体との混合物を含む媒体を含む、記録材料を印刷するためのインクジェット印刷組成物を提供する。

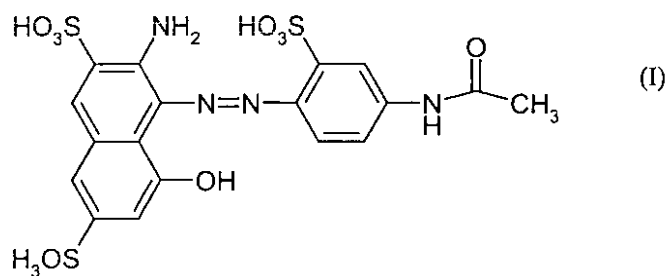
## 【 0 0 1 3 】

以下に記載するように、本発明による組成物に、任意にさらに添加剤が存在しても良い。

## 【 0 0 1 4 】

本発明は、インクジェット印刷のための次式 (I) の化合物

## 【化 2】



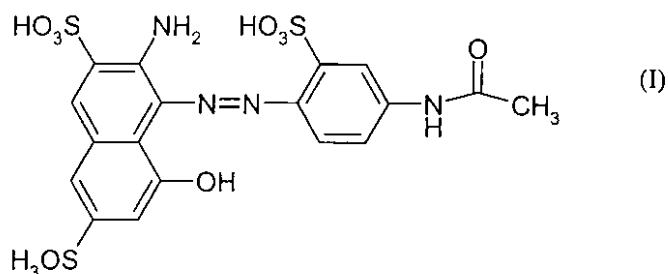
10

の使用、またはインクジェット印刷組成物中の式 (I) の化合物の使用を、さらに提供する。本発明は、さらにインクジェット印刷、または電子写真印刷のための式 (I) の化合物の使用を提供する。本発明は、さらに式 (I) の化合物を含む電子写真印刷のためのトナーを提供する。

## 【 0 0 1 5 】

本発明はさらに、  
フリーの酸として、またはその塩の形で少なくとも次式 (I) の化合物と、

## 【化 3】

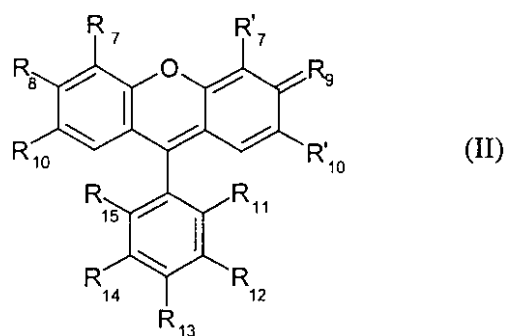


30

式 (II) および / または式 (III) および / または式 (IV) および / または式 (V) による少なくとも 1 種の化合物を含む色素混合物を提供する。

ここで、式 (II) の化合物類は、

## 【化 4】



40

であり、ここで、

$\text{R}_7$  および  $\text{R}'_7$  は、独立してそれぞれ H またはハロゲンを表し、

50

$R_8$  は、 $-OH$  または  $N R_{16} R_{17}$  を表し、ここで、

$R_{16}$  は、 $H$ ；未置換の  $C_{1-4}$  アルキル；置換された  $C_{1-4}$  アルキル；未置換のフェニルまたは置換されたフェニルを表し、

$R_{17}$  は、未置換の  $C_{1-4}$  アルキル；置換された  $C_{1-4}$  アルキル；未置換のフェニルまたは置換されたフェニルを表し、

$R_9$  は、 $O$  または  $N R_{17}$  を表し、ここで、

$R_{17}$  は、上記に定義されるものと同様の意味を有し、

$R_{10}$  および  $R'_{10}$  は、独立してそれぞれ  $H$ ；ハロゲン；未置換の  $C_{1-2}$  アルキルまたは  $-NO_2$  を表し、

$R_{11}$  は、 $-SO_3H$  または  $-COOH$  を表し、

$R_{12}$  は、 $H$  またはハロゲンを表し、

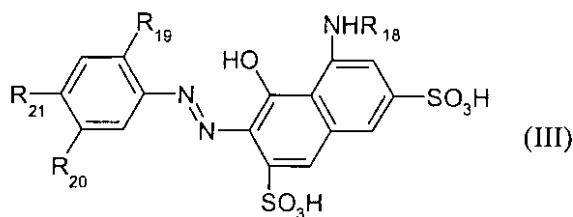
$R_{13}$  は、 $H$ ； $-SO_3H$  またはハロゲンを表し、

$R_{14}$  は、 $H$  またはハロゲンを表し、

$R_{15}$  は、 $H$  またはハロゲンを表し、

式 (III) の化合物類は、

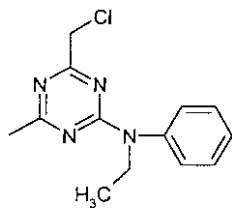
【化 5】



であり、ここで、

$R_{18}$  は、 $H$ ；

【化 6】



； $-CO C_{1-2}$  アルキル； $-CO(CH_2O)_n - R_{22}$ ； $-SO_2 R_{22}$  を表し、ここで

$R_{22}$  は、未置換のフェニルまたは  $-CH_3$  またはハロゲンからなる群の少なくとも 1 種の置換基で置換されたフェニル部分を表し、

$n$  は、 $0$  または  $1$  であり、

$R_{19}$  は、 $H$ ； $-CH_3$ ； $-SO_3H$  または  $-OR_{23}$  を表し、ここで

$R_{23}$  は、 $-CH_3$ ；未置換のフェニル；置換されたフェニルまたはベンジルを表し、

$R_{20}$  は、 $H$ ；ハロゲン； $C_{1-10}$  アルキルまたは  $-NHCOCHBrCH_2Br$  を表し、

$R_{21}$  は、 $H$ ； $-NO_2$ ； $C_{1-15}$  アルキルまたは  $C_{5-7}$  シクロアルキルを表し、

式 (IV) の化合物類は、

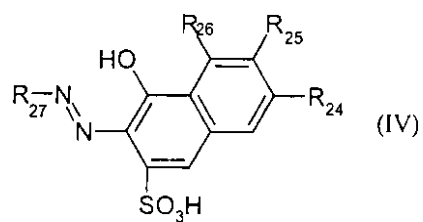
10

20

30

40

## 【化 7】



10

であり、ここで、

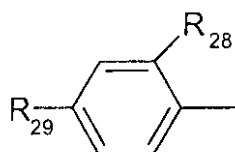
$R_{24}$  は、Hまたは  $-SO_3H$ を表し、

$R_{25}$  は、H；  $-NHCO$   $C_{1-2}$ アルキルまたは  $-OH$ を表し、

$R_{26}$  は、Hまたは  $-OH$ を表し、

$R_{27}$  は、

## 【化 8】



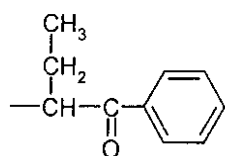
20

を表し、ここで

$R_{28}$  は、Hまたは未置換のフェニルを表し、

$R_{29}$  は、H；  $-COH$ ；  $-NO_2$ ；

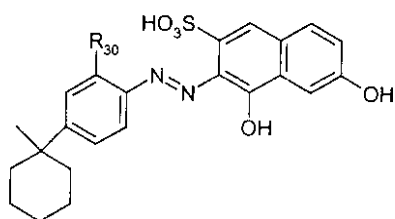
## 【化 9】



30

または、

## 【化 10】

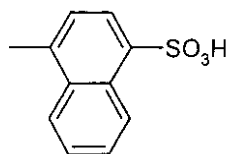


40

を表し、ここで

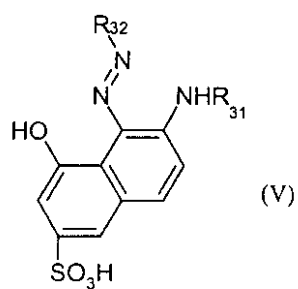
50

$R_{30}$  は、Hまたは  $-\text{CH}_3$  であり、  
 または  $R_{27}$  は、  
 【化 1 1】



10

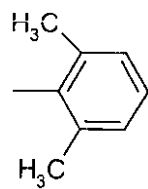
を表し、  
 式 (V) の化合物類は、  
 【化 1 2】



20

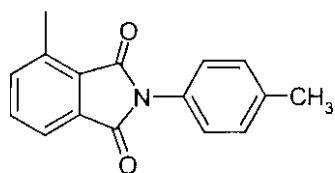
であり、ここで、  
 $R_{31}$  は、Hまたは  
 【化 1 3】

30



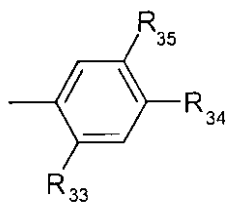
を表し、  
 $R_{32}$  は、  
 【化 1 4】

40



50

または  
【化 1 5】



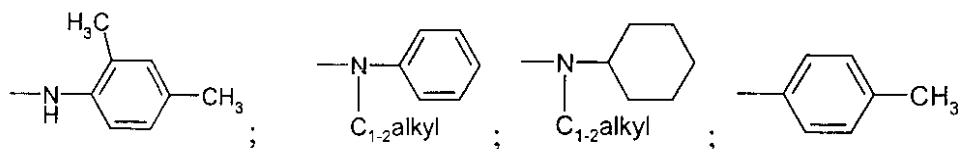
10

を表し、ここで

$R_{33}$  は、H； $-SO_3H$ ； $-CF_3$ ； $-Cl$ ； $-COO$   $C_{1-2}$  アルキル； $-SO_2R_{36}$  を表し、ここで

$R_{36}$  は、未置換のフェニル；置換されたフェニル； $O$ -フェニル； $-NH$ - $C_{1-12}$  アルキル； $-N(C_{1-6}$  アルキル) $_2$ ；未置換の $C_{5-8}$  シクロアルキル；置換された $C_{5-8}$  シクロアルキル；環に組み込まれたN原子、O原子、またはS原子の少なくとも1種を有する $C_{5-8}$  シクロアルキル；

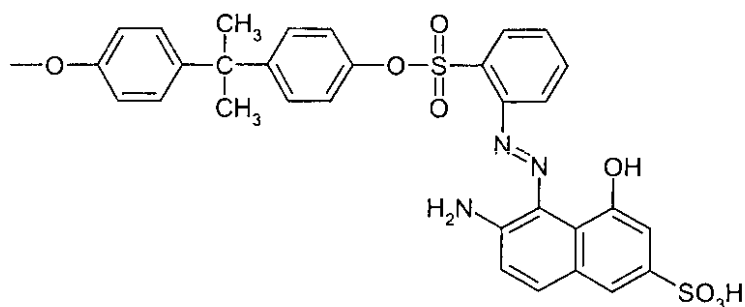
【化 1 6】



20

または

【化 1 7】



30

を表し、

$R_{34}$  は、H； $-NHCO$   $C_{1-4}$  アルキル； $-NHCO$  フェニル（ここで、フェニル環が未置換または置換され得る）； $-N(C_{1-2}$  アルキル) $CO$   $C_{1-4}$  アルキル； $-N(C_{1-2}$  アルキル) $CO$  フェニル（ここで、フェニル環が未置換または置換され得る）；未置換のフェニル；置換されたフェニル； $O$ -フェニル（ここで、フェニルが未置換または置換され得る）；ハロゲン； $-SO_3H$ ； $-NHCOO$   $C_{1-2}$  アルキル； $-NHCOO$   $C_{5-7}$  シクロアルキル（ここで、シクロアルキルが未置換または置換され得る）および $-SO_2NH$ フェニル（ここで、フェニル環が未置換または置換され得る）を表し、

$R_{35}$  は、H； $-NHCO$   $C_{1-4}$  アルキル； $-NHCO$  フェニル（ここで、フェニル環が未置換または置換され得る）； $-N(C_{1-2}$  アルキル) $CO$   $C_{1-4}$  アルキル； $-N(C_{1-2}$  アルキル) $CO$  フェ

50

ニル（ここで、フェニル環が未置換または置換され得る）；未置換のフェニル；置換されたフェニル；0-フェニル（ここで、フェニルが未置換または置換され得る）；ハロゲン；-Cl；-CH<sub>3</sub>；-COO C<sub>1-4</sub>アルキルおよび-SO<sub>2</sub>NHフェニル（ここで、フェニル環が未置換または置換され得る）を表す。

【0016】

いかなるアルキル基またはアルキレン基も、直鎖または枝分れであっても良い。

【0017】

塩形成のための有用な陽イオンは、特にアルカリ金属、アルカリ土類金属、加えてアンモニウム陽イオンを含む。そのような陽イオンの例は、例えばカリウム、リチウムまたはナトリウムのイオンなどのアルカリ金属陽イオン、および例えばモノ-、ジ-、トリ-またはテトラ-メチルアンモニウム陽イオン、モノ-、ジ-、トリ-またはテトラ-エチルアンモニウム陽イオン、あるいはモノ-、ジ-またはトリ-エタノールアンモニウム陽イオンなどのアンモニウム陽イオンである。それらの陽イオンは、同一でも異なっても良く、すなわちそれらの化合物が混合した塩の形であっても良い。

10

【0018】

式(II)による好ましい化合物類は、C.I. (カラーインデックス) Acid Red 50、C.I. Acid Red 51、C.I. Acid Red 52、C.I. Acid Red 87、C.I. Acid Red 91、C.I. Acid Red 92、C.I. Acid Red 93、C.I. Acid Red 94、C.I. Acid Red 95、C.I. Acid Red 98、C.I. Acid Red 289、C.I. Acid Violet 9またはC.I. Acid Violet 30である。

20

【0019】

式(III)による好ましい化合物類は、C.I. Acid Red 1、C.I. Acid Red 33、C.I. Acid Red 35、C.I. Acid Red 40、C.I. Acid Red 76、C.I. Acid Red 106、C.I. Acid Red 138、C.I. Acid Red 155、C.I. Acid Red 160、C.I. Acid Red 172、C.I. Acid Red 249、C.I. Acid Red 264またはC.I. Acid Red 265である。

【0020】

式(IV)による好ましい化合物類は、C.I. Acid Red 15、C.I. Acid Red 19、C.I. Acid Red 29、C.I. Acid Red 60、C.I. Acid Red 68、C.I. Acid Red 154またはC.I. Acid Red 176である。

30

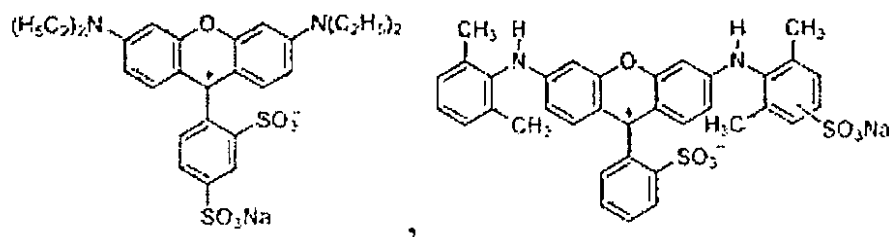
【0021】

式(V)による好ましい化合物類は、C.I. Acid Red 30、C.I. Acid Red 34、C.I. Acid Red 37、C.I. Acid Red 42、C.I. Acid Red 54、C.I. Acid Red 57、C.I. Acid Red 231、C.I. Acid Red 266、C.I. Acid Red 301またはC.I. Acid Red 337である。

【0022】

特に好ましい混合物は、式(1e)による化合物と、それぞれ次のような式を有するC.I. Acid Red 52および/またはC.I. Acid Red 289を含む。

【化18】



40

【0023】

50

本発明によるインクジェット印刷組成物中において、さらにいかなる色素も使用することなく、色素(Ⅰ)を使用することが可能である。

【0024】

本発明の更なる実施態様は、インクジェット印刷プロセスによって、記録材料、好ましくは紙および紙状基材、紡織繊維材料、プラスチックフィルムおよびプラスチック透明部材を印刷するための組成物であって、

1) 上記に定義されるような式(Ⅰ)の染料および

2) 水、または、水と有機溶剤の混合物、無水の有機溶剤または低融点を持った固体との混合物を含む媒体

を含む、組成物に関する。そのインクジェット印刷組成物は、任意に添加剤をさらに含んでも良い。

【0025】

本発明の更なる実施態様は、記録材料、好ましくは紙および紙状基材、紡織繊維材料、プラスチックフィルムおよびプラスチック透明部材を印刷するためのインクジェット印刷組成物であって、

1) 上記に定義されるような色素混合物および

2) 水、または、水と有機溶剤の混合物、無水の有機溶剤または低融点を持った固体との混合物を含む媒体

を含む、インクジェット印刷組成物に関する。そのインクジェット印刷組成物は、任意に添加剤をさらに含んでも良い。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

色素混合物が使用される場合、本発明による色素混合物は、好ましくは

式(Ⅰ)による少なくとも1種の化合物を50～99重量%、および

式(Ⅱ)による少なくとも1種の化合物および/または式(Ⅲ)による少なくとも1種の化合物および/または式(Ⅳ)による少なくとも1種の化合物および/または式(Ⅴ)による少なくとも1種の化合物を1～50重量%の量で含む。

重量%は色素の全量に関するものであり、その重量%の合計は常に100である。

【0027】

本発明のさらなる実施態様は、インクジェット印刷プロセスのための上記組成物の使用に関する。

【0028】

インク中に使用される式(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)、(Ⅳ)および/または(Ⅴ)の染料は、好ましくは塩の形で低濃度であり、すなわち染料の重量を基準として、0.5重量%未満の全塩含有量を有する。より高い塩含有量を有する染料(それらの準備および/または増量剤のその後の添加による)は、例えば限外濾過、逆浸透または透析のような膜分離プロセスによって、脱塩されても良い。

【0029】

好ましくは、そのインクは、インクの全重量基準で、0.5～35重量%、好ましくは1～35重量%、より好ましくは2～30重量%、最も好ましくは2.5～20重量%の範囲で、染料の全量を含む。

【0030】

そのインクは、99.5～65重量%、好ましくは99～65重量%、より好ましくは98～70重量%、最も好ましくは97.5～80重量%で、水と有機溶剤、無水の有機溶剤または低融点を持った固体との混合物を含む、上記媒体2)を含む。

【0031】

前記媒体2)が水と有機溶剤または無水の有機溶剤を含む混合物である場合、式(Ⅰ)による少なくとも1種の化合物と、式(Ⅱ)による少なくとも1種の化合物および/または式(Ⅲ)による少なくとも1種の化合物および/または式(Ⅳ)による少なくとも1種の化合物および/または式(Ⅴ)による少なくとも1種の化合物を含む染料混合物は、

10

20

30

40

50



好ましくはこの媒体に完全に溶解される。

【0032】

好ましくは、式(I)による少なくとも1種の化合物と、式(II)による少なくとも1種の化合物および/または式(III)による少なくとも1種の化合物および/または式(IV)による少なくとも1種の化合物および/または式(V)による少なくとも1種の化合物を式(I)による新規化合物と同様に含む染料混合物は、20においてこの媒体2)中で2.5重量%以上の溶解度を有する。

【0033】

本発明のインク組成物が紙または紙状基材を印刷するために使用されるとき、そのインクは好ましくは次のような組成物と共に使用される。媒体が水と有機溶剤の混合物である場合、水の有機溶剤に対する重量比が、好ましくは99:1~1:99、より好ましくは99:1~50:50、特に好ましくは95:5~80:20の範囲内にある。

【0034】

水との混合物中に含まれる有機溶剤としては、水溶性の溶剤または異なった水溶性溶剤の混合物が好ましい。好ましい水溶性の有機溶剤は、 $C_{1-6}$ のアルコール類、好ましくはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール、シクロペンタノールおよびシクロヘキサノール；直鎖アミン類、好ましくはジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミド；ケトン類およびケトアルコール類、好ましくはアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンおよびジアセトンアルコール；水と相溶性のエーテル類、好ましくはテトラヒドロフランおよびジオキサン；ジオール類、好ましくは2~12個の炭素原子を有するジオール類、例えば1,5-ペンタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ペンチレングリコール、ヘキシレングリコールおよびチオジグリコール、およびオリゴ-並びにポリ-アルキレングリコール類、好ましくはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコール；トリオール類、好ましくはグリセロールおよび1,2,6-ヘキサントリオール；ジオール類のモノ- $C_{1-4}$ アルキルエーテル類、好ましくは2~12個の炭素原子を有するジオール類のモノ- $C_{1-4}$ アルキルエーテル類、特に好ましくは2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]-エタノール、2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エタノール、ジエチレングリコール-モノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテルおよびポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えば花王株式会社のEmulgen 66（Emulgenは花王株式会社の商標））；アルカーノアミン類、好ましくは2-ジエチルアミン-1-エタノール、3-ジメチルアミン-1-プロパノール、3-ジエチルアミン-1-プロパノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、2-(2-ジエチルアミノエトキシ)エタノール、モノ-、ジ-、トリエタノールアミン、モノグリコールアミン類およびポリグリコールアミン類（それらは、ドイツ特許出願公開第2061760号明細書に記載されるように、アンモニア、およびメチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、モノ-、ジ-およびトリエタノールアミン類のようなアルキル-またはヒドロキシアアルキルアミン類を、例えば酸化エチレン、酸化1,2-プロピレン、酸化1,2-ブチレン、酸化2,3-ブチレンのような酸化アルキレン類と、適当な比率で反応させることによって得ても良い）、好ましくはジエチレングリコールアミン、トリエチレングリコールアミン、ビス-ジエチレングリコールアミン、ポリオキシエチレン-(6)-トリエタノールアミン、ポリオキシエチレン-(9)-トリエタノールアミン、*o*-(2-アミノエチル)-ポリエチレングリコール750、*o,o*-ビス-(2-アミノプロピル)-ポリエチレングリコール500, 800, 1900, 2000、*o,o'*-ビス-(3-アミノプロピル)-ポリエチレングリコール1500、環状アミド類、好ましくは2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*-エチル-2-ピロリドン、*N*-(2-ヒドロキシ)エチル-2-ピロリドン、カプロラクタ

ムおよび 1, 3 - ジメチルイミダゾーリドン；環状エステル類、好ましくはカプロラクトン；スルホキシド類、好ましくはジメチルスルホキシドおよびスルホランである。

【0035】

好ましい組成物において、2) による媒体が、水および 2 種以上の、より好ましくは 2 ~ 8 種の水溶性有機溶剤を含む。

【0036】

特に好ましい水溶性溶剤は、環状アミド類、特に 2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドンおよび N - (2 - ヒドロキシ) エチル - 2 - ピロリドン； $C_{1-6}$  のアルコール類、好ましくは n - プロパノールおよびシクロヘキサノール、ジオール類、好ましくは 1, 5 - ペンタンジオール、エチレングリコール、チオジグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよび 1, 2 - プロピレングリコール、トリオール類、好ましくはグリセロール；およびジオール類のモノ  $C_{1-4}$  アルキルエーテル類、より好ましくは 2 ~ 12 個の炭素原子を有するジオール類のモノ  $C_{1-4}$  アルキルエーテル類、特に好ましくは 2 - [2 - (2 - メトキシエトキシ) - エトキシ] - エタノール、ジエチレングリコール - モノ - n - ブチルエーテル、(例えば花王の Emulgen 66 (Emulgen は花王株式会社の商標))、2 - ジエチルアミン - 1 - エタノール、3 - ジメチルアミン - 1 - プロパノール、3 - ジエチルアミン - 1 - プロパノール、2 - (2 - ジエチルアミノエトキシ) エタノール、トリエタノールアミン、ジエチレングリコールアミン、ポリグリコールアミン類、好ましくはポリオキシエチレン - (6) - トリエタノールアミン、ポリオキシエチレン - (9) - トリエタノールアミン、o - (2 - アミノエチル) - ポリエチレン 750、o,o - ビス - (2 - アミノプロピル) - ポリエチレン 500 および o,o - ビス - (3 - アミノプロピル) - ポリエチレングリコール 1500 である。

【0037】

好ましい 2) による媒体は、

(a) 75 ~ 95 重量部の水と

(b) 25 ~ 5 重量部の 1 種以上の水溶性溶剤

を含み、それらの部は、(a) と (b) の全合計が 100 である。

【0038】

水および 1 種以上の有機溶剤を含むさらに有用なインク組成物の例は、米国特許第 4963189 号、米国特許特許第 4703113 号、米国特許特許第 4626284 号および欧州特許出願公開第 425150 号の明細書において見られる。

【0039】

2) による媒体が無水(すなわち水が 1 重量%未満)の有機溶剤を含む場合、この溶剤は、30 ~ 200、より好ましくは 40 ~ 150、特に好ましくは 50 ~ 125 の沸点を有する。

【0040】

有機溶剤は、水不溶性、水溶性、またはそのような溶剤の混合物であり得る。

【0041】

好ましい水溶性有機溶剤は、上記の全ての水溶性有機溶剤およびそれらの混合物である。

【0042】

好ましい水不溶性溶剤は、とりわけ脂肪族炭化水素類；エステル類、好ましくは酢酸エチル；塩素化炭化水素類、好ましくは  $CH_2Cl_2$ ；およびエーテル類、好ましくはジエチルエーテル；およびそれらの混合物である。

【0043】

2) による液体媒体が水不溶性の有機溶剤を含む場合、その液体媒体中での染料の溶解性を増すために、極性溶剤を添加することが好ましい。

【0044】

そのような極性溶剤の例は、 $C_{1-4}$  のアルコール類、好ましくはエタノールまたはプロパノール；ケトン類、好ましくはメチルエチルケトンである。

## 【0045】

無水の有機溶剤は、単一の溶剤または2種以上の異なる溶剤の混合物からなり得る。

それが、異なる溶剤の混合物である場合、2～5種の異なる無水の溶剤を含む混合物が好ましい。これは、保存中のインク組成物の乾燥特性および安定性を良好に制御出来るような2)の媒体の提供を可能にする。

## 【0046】

無水の有機溶剤またはそれらの混合物を含むインク組成物は、急速な乾燥時間が要求されるとき、および特にそれらがプラスチック、金属およびガラスのような疎水性で且つ非吸収性の基材上への印刷のために使用されるとき、特別に興味深い。

## 【0047】

好ましい低融点媒体は、60～125の融点を有する。有用な低融点の固体は、長鎖の脂肪酸またはアルコール、好ましくは $C_{18-24}$ の炭素鎖を有するもの、およびスルホンアミドを含む。

## 【0048】

本発明のインク組成物は、インクジェット用インクに通常使用される付加的成分、例えば粘度改良剤、表面張力改良剤、生物毒、腐蝕抑制剤、均染剤、乾燥剤、保湿剤、インク浸透添加剤、光安定剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、凝集抑制剤、イオン性または非イオン性界面活性剤、導電性塩およびpH緩衝剤を助剤としてさらに含んでも良い。

これらの助剤は、好ましくは0～5重量%の量で添加される。

## 【0049】

本発明のインク組成物における沈殿を防止するために、使用される染料が十分に精製されねばならない。これは、通常知られた精製方法で実施され得る。

## 【0050】

紡織繊維材料に印刷する場合、溶剤に加えて、有用な添加剤が、水溶性で非イオン性のセルロースエステルまたはアルギン酸塩を含む。

## 【0051】

好ましい材料は、紙である。紙はそのままのものあるいは処理されたものでも良い。

1～40 mPa・s、特に5～40 mPa・s、好ましくは10～40 mPa・sの粘度を有するインク組成物が好ましい。10～35 mPa・sの粘度を有するインク組成物が特に好ましい。

## 【0052】

15～73 mN/m、特に20～65 mN/m、特に好ましくは30～50 mN/mの表面張力を有するインク組成物が好ましい。

0.1～100 mS/cm、特に0.5～70 mS/cm、特に好ましくは1.0～60 mS/cmの導電性を有するインク組成物が好ましい。

## 【0053】

インクは、緩衝物質、例えばホウ砂、ホウ酸塩またはクエン酸塩をさらに含んでも良い。その例は、ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウムおよびクエン酸ナトリウムである。

それらは、pHを例えば5～9、特に6～8に設定するために、インクの全重量を基準に特に0.1～3重量%、好ましくは0.1～1重量%の量で使用される。クエン酸塩緩衝剤は、アルギン酸塩系のインクの場合に好ましい。

## 【0054】

インクは、通例の添加剤、例えば抑泡剤または特にかびおよび/またはバクテリアの成長阻止剤をさらに含んでも良い。これらは、通常インクの全重量を基準に0.01～1重量%で使用される。

## 【0055】

印刷用インクさらに染料混合物も、少なくとも式(I)による化合物、および式(II)、(III)、(IV)および/または式(V)の化合物類から選択される少なくとも1種のさらなる化合物を含む。

## 【0056】

10

20

30

40

50

本発明のプロセスによって得られる印刷物は、良好で汎用的な堅牢性、良好な耐光堅牢性、さらにシャープな輪郭および高い色の濃さをも有する。そのインクは高い光学濃度の印刷を提供する。

【0057】

使用される印刷用インクは、良好な安定性と良好な粘度特性で注目に値する。本発明の記録用流体は、インクジェットプロセスに適合した範囲内にある粘度と表面張力値を有する。印刷中に高い剪弾力が生じた場合でさえも、その粘度は実質上変化しないで維持される。

【0058】

本発明による記録用流体は、保存において、不明瞭な印刷またはノズルつまりにつながる沈殿物を形成しがちではない。 10

【0059】

本発明のさらなる側面は、三色刷りにおける印刷用インクの使用である。三色刷りは、全ての記録材料についての非常に大きな用途である。この印刷方式は、イエロー、レッドおよびブルーのインク組成物で通常実施される。更に、本発明のマゼンタ染料混合物が、ブラック、レッドおよび/またはシアンの記録用流体と組合わせてインクセットとして使用されても良い。

【0060】

本発明による色素混合物は、他の色素または色素混合物をばかすために使用されても良い。本発明による混合物自体が、望まれる色相を達成するために他の適合し得る色素混合物とブレンドされても良い。その色素を混合物にブレンドする代わりに、望まれる色を達成するために異なる色相のインクを混合することも可能である。 20

【0061】

例えば、色相着色剤が、C.I. Direct Red 1, 11, 37, 62, 75, 81, 87, 89, 95, 227; C.I. Acid Red 115, 131, 144, 152, 186, 245; C.I. Pigment Red 122, 176, 184, 185および269からなる群から(とりわけ)選択されても良い。乾燥染料混合物の全重量を基準として、0.001~5重量%、好ましくは0.01~1重量%の量で、その色相着色剤が存在する。

【0062】

本発明は、さらに、本発明による組成物で印刷された記録材料を提供する。 30

【0063】

さらに、本発明の染料混合物は、電子写真用のトナーおよび顕色剤、例えば1成分および2成分の粉末トナー、磁気トナー、液体トナー、重合化トナーおよび他の特別なトナーにおける、着色剤として有用である。

【0064】

標準的なトナーバインダーは、スチレン、スチレン-アクリレート、スチレン-ブタジエン、アクリレート、ポリエステル、フェノール系のエポキシ樹脂類、ポリスルホン類、ポリウレタン類(個別的にまたは組合せで)、更にポリエチレンおよびポリプロピレンのような付加重合樹脂類、重付加樹脂類、および重縮合樹脂類であって、さらに電荷制御剤、ワックスまたはフロー剤のような配合剤がそれら中に存在あるいはそれらに添加されても良い。本発明による染料混合物は、粉末中、および、例えば金属、木、プラスチック、ガラス、セラミック、コンクリート、テキスタイル材、紙またはゴム等で出来た粒子の表面をコートするのに用いられる粉末被覆剤、特に摩擦帯電または静電帯電によってスプレーされる粉末被覆剤中における着色剤として、さらに有用である。使用される粉末被覆樹脂は、一般に、通例の硬化剤を伴うエポキシ樹脂類、カルボキシル-およびヒドロキシル-含有ポリエステル樹脂類、ポリウレタン樹脂類およびアクリル樹脂類である。樹脂類の組合せも用いられる。例えば、エポキシ樹脂類は、カルボキシル-およびヒドロキシル-含有ポリエステル樹脂類と組合わせてよく使用される。 40

【0065】

本発明の染料混合物は、カラーフィルターのための、加えて減色発生(ピー グレゴリ 50

- (P. Gregory) の「Topics in Applied Chemistry: High Technology Applications of Organic Colorants」 Plenum Press, ニューヨーク 1991年、15 - 25頁) の添加剤のための着色剤として、さらには電子新聞のための電子インク中の着色剤としても有用である。

【実施例】

【0066】

以下の実施例は、本発明を説明するものである。他に断らない限り、温度はセルシウス度で示され、部および%は重量によるものである。

【0067】

インク組成物の例

10

本発明による好ましいインク組成物は、

0.5 ~ 35部の式(I)の化合物、

65 ~ 99.5部の、水、または、水と有機溶剤、無水の有機溶剤または低融点を持った固体との混合物を含む媒体、および任意に

0 ~ 5部の1種以上の添加剤

を含む。

【0068】

本発明による、より好ましいインク組成物は、

1 ~ 20部の式(I)の化合物、

80 ~ 99部の、水、または、水と有機溶剤、無水の有機溶剤または低融点を持った固体との混合物を含む媒体、および任意に

20

0 ~ 5部の1種以上の添加剤

を含む。

【0069】

本発明による特に好ましいインク組成物は、

1 ~ 5部の式(I)の化合物、

95 ~ 99部の、水、または、水と有機溶剤、無水の有機溶剤または低融点を持った固体との混合物を含む媒体、および任意に

0 ~ 5部の1種以上の添加剤

を含む。

30

【0070】

本発明による、より好ましいインク組成物は、

0.5 ~ 35部の、式(I)の少なくとも1種の化合物と、式(II)、(III)、(IV)および/または(V)の少なくとも1種の化合物を含む染料混合物、

65 ~ 99.5部の、水、または、水と有機溶剤、無水の有機溶剤または低融点を持った固体との混合物を含む媒体、および任意に

0 ~ 5部の1種以上の添加剤

を含む。

【0071】

本発明による特に好ましいインク組成物は、

40

1 ~ 20部の、式(I)の少なくとも1種の化合物と、式(II)、(III)、(IV)および/または(V)の少なくとも1種の化合物を含む染料混合物、

80 ~ 99部の、水、または、水と有機溶剤、無水の有機溶剤または低融点を持った固体との混合物を含む媒体、および任意に

0 ~ 5部の1種以上の添加剤

を含む。

【0072】

本発明によるさらに好ましいインク組成物は、

1 ~ 5部の、式(I)の少なくとも1種の化合物と、式(II)、(III)、(IV)および/または(V)の少なくとも1種の化合物を含む染料混合物、

50

95～99部の、水、または、水と有機溶剤、無水の有機溶剤または低融点を持った固体との混合物を含む媒体、および任意に

0～5部の1種以上の添加剤を含む。

#### 【0073】

本発明による上記の組成物に関するすべての部の全合計は、100部である。

上記の組成物は、好ましくはその媒体を40℃に加熱し、次に式(Ie)の少なくとも1種の化合物と式(II)、(III)、(IV)および/または(V)の少なくとも1種の化合物を含む染料混合物を添加することによって製造される。次いで、その組成物は室温まで冷却される。

10

このインク組成物は、好ましくは紙または紙状基材の印刷に使用される。

#### 【0074】

次の実施例は、保護の範囲をそれらの実施例に限定することなく、本発明の説明のために供するものである。その実施例では、他に断らない限り、全ての部および全ての%が重量によるものであり、与えられる温度がセルシウス度で示される。

#### 【0075】

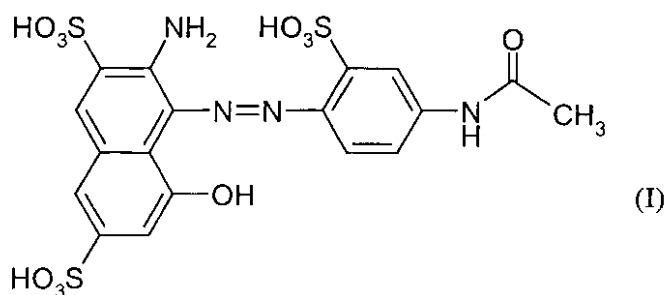
##### 実施例1

##### a) ジアゾ化とカップリング

1-アセチルアミノ-4-アミノベンゼン-3-スルホン酸46g(0.2モル)が、300mlの水中で間接的にジアゾ化される。その反応溶液が、5℃で500mlの水における2-アミノ-8-ヒドロキシナフタリン-3,6-ジスルホン酸63.8g(0.2モル)の懸濁物に添加される。酢酸ナトリウム溶液の添加によって、そのpH値が2.5～4に調整される。この反応の停止後に次式(I)による化合物が、濾過で分離される。

20

#### 【化19】



30

#### 【0076】

##### b) 単離

濾液が澄んでくるまで、a)のプレスケーキがブラインで洗浄される。そのプレスケーキをアルカリpHの脱イオン水中に溶解して、膜濾過によって脱塩した後、濃縮された溶液が乾燥され、残留物が粉末に粉碎された。

40

#### 【0077】

##### c) 配合

その粉末が20～40℃で水に溶解され、全ての配合剤が添加されて、色素Iが2.5重量%、N-メチル-2-ピロリドンが1.5重量%、水が82.5重量%のインクを得た。

#### 【0078】

50

色素(1)を含む実施例1のインクがミクロ濾過(0.45マイクロメートルの細孔を有する)によって濾過されて、インクジェット印刷のために使用する準備がなされた。

【0079】

以下の配合が、上記されたような材料を印刷するために使用される。そのような組成物は、実施例1のc)の記載と同様な手順で、但し実施例1のc)に記載された方法で前もって精製された色素(1)と、さらに次の実施例に示されるような配合剤を使用して、形成された。

【0080】

実施例2:

色素Iを2.5重量%

ジエチレングリコールを15重量%

水を82.5重量%

【0081】

実施例3:

色素Iを2.5重量%

ジエチレングリコールを10重量%

N-メチル-2-ピロリドン5重量%

水を82.5重量%

【0082】

実施例4:

色素Iを2.5重量%

チオジグリコールを10重量%

N-メチル-2-ピロリドン5重量%

水を82.5重量%

【0083】

実施例5:

色素Iを2.5重量%

グリセロールを5重量%

ジエチレングリコールを5重量%

トリエタノールアミンを2重量%

水を85.5重量%

【0084】

実施例6:

色素Iを2.5重量%

ジエチレングリコールを10重量%

Emulgen 66を1重量%

水を86.5重量%

【0085】

実施例7:

色素Iを2.5重量%

ジエチレングリコールを10重量%

ジエチレングリコール-モノ-n-ブチルエーテルを3重量%

水を84.5重量%

【0086】

色素混合物

次式(1)の化合物(1)を90重量%、およびC.I. Acid Red 52を10重量%

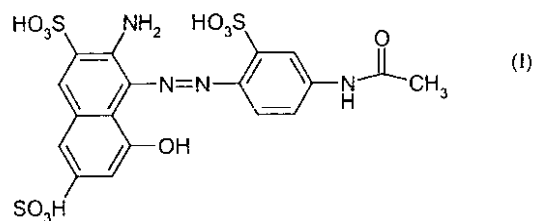
10

20

30

40

## 【化 2 0】



10

使用された色素は、膜濾過による脱塩によって前もって精製された。次の実施例 8 ~ 12 におけるインクは、実施例 1 の c) の記載と同様な手順により、但し次の実施例に示されるような配合剤を使用して、形成された。

## 【0087】

実施例 8 :

色素混合物 1 を 2 . 5 重量 %

N - メチル - 2 - ピロリドン を 1 5 重量 %

水を 8 2 . 5 重量 %

## 【0088】

20

実施例 9 :

色素混合物 1 を 2 . 5 重量 %

1 , 2 - プロピレングリコール を 2 0 重量 %

水を 7 7 . 5 重量 %

## 【0089】

実施例 10 :

色素混合物 1 を 2 . 5 重量 %

ジエチレングリコール を 8 重量 %

グリセロール を 5 重量 %

Emulgen 6 6 を 1 重量 %

30

水を 8 3 . 5 重量 %

## 【0090】

実施例 11 :

色素混合物 1 を 2 . 5 重量 %

ジエチレングリコールアミン を 5 重量 %

グリセロール を 5 重量 %

水を 8 7 . 5 重量 %

## 【0091】

実施例 12 :

色素混合物 1 を 2 . 5 重量 %

40

チオジグリコール を 1 0 重量 %

ジエチレングリコール を 5 重量 %

水を 8 2 . 5 重量 %

## 【0092】

精製された色素が、粉末に粉碎されて、色素混合物 2 - 17 で示されるような比率に混合された。

## 【0093】



【表 1】

表 1 (色素混合物2-17)

混合物	化合物 1	化合物 1 の重量%	化合物 2	化合物 2 の重量%
2	式(I)の化合物	95	C. I. Acid Red 52	5
3	式(I)の化合物	80	C. I. Acid Red 52	20
4	式(I)の化合物	70	C. I. Acid Red 52	30
5	式(I)の化合物	95	C. I. Acid Red 289	5
6	式(I)の化合物	80	C. I. Acid Red 289	20
7	式(I)の化合物	70	C. I. Acid Red 289	30
8	式(I)の化合物	95	C. I. Acid Red 1	5
9	式(I)の化合物	85	C. I. Acid Red 1	15
10	式(I)の化合物	95	C. I. Acid Red 60	5
11	式(I)の化合物	85	C. I. Acid Red 60	15
12	式(I)の化合物	95	C. I. Acid Red 30	5
13	式(I)の化合物	90	C. I. Acid Red 30	10
14	式(I)の化合物	80	C. I. Acid Red 30	20
15	式(I)の化合物	95	C. I. Acid Red 37	5
16	式(I)の化合物	90	C. I. Acid Red 37	10
17	式(I)の化合物	80	C. I. Acid Red 37	20

10

20

## 【0094】

次の実施例 13 ~ 42 におけるインクは、実施例 1 の c) の記載と同様な手順により、ただし次のような配合剤を使用して、形成された。

## 【0095】

30

実施例 13 :

色素混合物 2 を 2 . 5 重量%

ジエチレングリコールを 10 重量%

1 - プロパノールを 5 重量%

水を 82 . 5 重量%

## 【0096】

実施例 14 :

色素混合物 2 を 2 . 5 重量%

ジエチレングリコールを 8 重量%

ジエチレングリコール - モノ - n - ブチルエーテルを 4 重量%

40

1 - プロパノールを 3 重量%

水を 82 . 5 重量%

## 【0097】

実施例 15 :

色素混合物 2 を 2 . 5 重量%

エチレングリコールを 10 重量%

N - メチル - 2 - ピロリドン を 5 重量%

水を 82 . 5 重量%

## 【0098】

実施例 16 :

50

色素混合物 3 を 2 . 5 重量 %

ポリエトキシ化 - ( 9 ) - トリエタノールアミンを 1 5 重量 %

水を 8 2 . 5 重量 %

【 0 0 9 9 】

実施例 1 7 :

色素混合物 3 を 2 . 5 重量 %

ジエチレングリコールを 1 5 重量 %

水を 8 2 . 5 重量 %

【 0 1 0 0 】

実施例 1 8 :

色素混合物 3 を 2 . 5 重量 %

ジエチレングリコールを 1 0 重量 %

Emulgen 6 6 を 1 重量 %

水を 8 6 . 5 重量 %

【 0 1 0 1 】

実施例 1 9 :

色素混合物 4 を 2 . 5 重量 %

ポリエトキシ化 - ( 6 ) - トリエタノールアミンを 1 5 重量 %

水を 8 2 . 5 重量 %

【 0 1 0 2 】

実施例 2 0 :

色素混合物 4 を 2 . 5 重量 %

チオジグリコールを 1 0 重量 %

ジエチレングリコールを 5 重量 %

水を 8 2 . 5 重量 %

【 0 1 0 3 】

実施例 2 1 :

色素混合物 4 を 2 . 5 重量 %

トリエチレングリコールを 1 0 重量 %

1 - プロパノールを 5 重量 %

水を 8 2 . 5 重量 %

【 0 1 0 4 】

実施例 2 2 :

色素混合物 4 を 2 . 5 重量 %

1 , 5 - ペンタンジオールを 1 0 重量 %

ジエチレングリコールを 5 重量 %

水を 8 2 . 5 重量 %

【 0 1 0 5 】

実施例 2 3 :

色素混合物 5 を 2 . 5 重量 %

2 - [ 2 - ( 2 - メトキシエトキシ ) エトキシ ] - エタノールを 1 5 重量 %

水を 8 2 . 5 重量 %

【 0 1 0 6 】

実施例 2 4 :

色素混合物 5 を 2 . 5 重量 %

N - ( 2 - ヒドロキシ ) エチル - 2 - ピロリドン を 1 5 重量 %

水を 8 2 . 5 重量 %

【 0 1 0 7 】

実施例 2 5 :

色素混合物 5 を 2 . 5 重量 %

10

20

30

40

50

2 - ジエチルアミノ - 1 - エタノールを 10 重量 %

o,o - ビス - ( 2 - アミノプロピル ) - ポリエチレングリコール 500 を 5 重量 %

水を 82.5 重量 %

【 0108 】

実施例 26 :

色素混合物 6 を 2.5 重量 %

ジエチレングリコールを 15 重量 %

水を 82.5 重量 %

【 0109 】

実施例 27 :

色素混合物 6 を 2.5 重量 %

N - エチル - 2 - ピロリドン を 10 重量 %

トリエタノールアミンを 3 重量 %

水を 84.5 重量 %

【 0110 】

実施例 28 :

色素混合物 6 を 2.5 重量 %

o - ( 2 - アミノエチル ) - ポリエチレングリコール 750 を 10 重量 %

チオジグリコールを 5 重量 %

水を 82.5 重量 %

【 0111 】

実施例 29 :

色素混合物 6 を 2.5 重量 %

3 - ジメチルアミン - 1 - プロパノールを 10 重量 %

グリセロールを 5 重量 %

水を 82.5 重量 %

【 0112 】

実施例 30 :

色素混合物 7 を 2.5 重量 %

N - メチル - 2 - ピロリドン を 10 重量 %

Emulgen 66 を 1 重量 %

水を 86.5 重量 %

【 0113 】

実施例 31 :

色素混合物 7 を 2.5 重量 %

ジエチレングリコールを 10 重量 %

Emulgen 66 を 1 重量 %

水を 86.5 重量 %

【 0114 】

実施例 32 :

色素混合物 7 を 2.5 重量 %

ジエチレングリコールを 10 重量 %

シクロヘキサノールを 5 重量 %

水を 82.5 重量 %

【 0115 】

実施例 33 :

色素混合物 8 を 2.5 重量 %

ジエチレングリコールを 10 重量 %

ポリオキシエチレン - ( 9 ) - トリエタノールアミンを 5 重量 %

水を 82.5 重量 %

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 6 】

実施例 3 4 :

色素混合物 9 を 2 . 5 重量 %  
1 , 5 - ペンタンジオールを 1 0 重量 %  
グリセロールを 5 重量 %  
水を 8 2 . 5 重量 %

## 【 0 1 1 7 】

実施例 3 5 :

色素混合物 1 0 を 2 . 5 重量 %  
トリエタノールアミンを 1 0 重量 %  
Emulgen 6 6 を 1 重量 %  
水を 8 6 . 5 重量 %

10

## 【 0 1 1 8 】

実施例 3 6 :

色素混合物 1 1 を 2 . 5 重量 %  
ジエチレングリコールを 1 0 重量 %  
o,o - ビス - ( 3 - アミノプロピル ) - ポリエチレングリコール 1 5 0 0 を 5 重量 %  
水を 8 2 . 5 重量 %

## 【 0 1 1 9 】

実施例 3 7 :

色素混合物 1 2 を 2 . 5 重量 %  
ポリオキシエチレン - ( 6 ) - トリエタノールアミンを 1 0 重量 %  
1 - プロパノールを 5 重量 %  
水を 8 2 . 5 重量 %

20

## 【 0 1 2 0 】

実施例 3 8 :

色素混合物 1 3 を 2 . 5 重量 %  
ジエチレングリコールを 1 5 重量 %  
水を 8 2 . 5 重量 %

## 【 0 1 2 1 】

実施例 3 9 :

色素混合物 1 4 を 2 . 5 重量 %  
ジエチレングリコールを 1 0 重量 %  
Emulgen 6 6 を 1 重量 %  
水を 8 6 . 5 重量 %

30

## 【 0 1 2 2 】

実施例 4 0 :

色素混合物 1 5 を 2 . 5 重量 %  
3 - ジエチルアミン - 1 - プロパノールを 1 5 重量 %  
水を 8 2 . 5 重量 %

40

## 【 0 1 2 3 】

実施例 4 1 :

色素混合物 1 6 を 2 . 5 重量 %  
チオジグリコールを 1 0 重量 %  
ジエチレングリコールを 5 重量 %  
水を 8 2 . 5 重量 %

## 【 0 1 2 4 】

実施例 4 2 :

色素混合物 1 7 を 2 . 5 重量 %  
2 - ( 2 - ジエチルアミノエトキシ ) - エタノールを 1 0 重量 %

50

ジエチレングリコールを 5 重量 %

水を 82.5 重量 %

【0125】

#### 応用例

上に示されたようなインクが、HP 880C DeskJet Printerに投入され、A4 のHP Premium Inkjet 紙上に印刷された(HPとDeskJetは、Hewlett Packard (Palo Alto、カリフォルニア州、米国)の登録商標である)。印刷の異なる特性が試験されており、その結果がそのインク組成物の次にリストで示される(表2)。最後の欄(アスタリスク(\*)付き)に、印刷された際に結果として得られた色相の差が、マゼンタである応用例A-I~A-IIIを基準として与えられている。

10

【0126】

【表2】

表2 (応用例A-I~A-XXVII)

応用例	インク準備	耐光堅牢度	鮮明さ	耐水堅牢度	色相の差(*)
A-I	実施例1	すぐれた	すぐれた	非常に良好	
A-II	実施例2	すぐれた	すぐれた	非常に良好	
A-III	実施例6	すぐれた	すぐれた	非常に良好	
A-IV	実施例8	非常に良好	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-V	実施例10	非常に良好	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-VI	実施例13	すぐれた	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-VII	実施例15	すぐれた	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-VIII	実施例16	良好	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-IX	実施例18	良好	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-X	実施例19	程よい	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-XI	実施例20	程よい	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-XII	実施例23	すぐれた	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-XIII	実施例24	すぐれた	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-XIV	実施例28	良好	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-XV	実施例29	良好	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-XVI	実施例30	程よい	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-XVII	実施例32	程よい	すぐれた	非常に良好	より青味がかった
A-XVIII	実施例33	すぐれた	良好	非常に良好	より青味がかった
A-XIX	実施例34	非常に良好	良好	非常に良好	より青味がかった
A-XX	実施例35	非常に良好	良好	非常に良好	より青味がかった
A-XXI	実施例36	良好	良好	非常に良好	より青味がかった
A-XXII	実施例37	非常に良好	良好	非常に良好	より黄味がかった
A-XXIII	実施例38	非常に良好	良好	非常に良好	より黄味がかった
A-XXIV	実施例39	非常に良好	良好	非常に良好	より黄味がかった
A-XXV	実施例40	すぐれた	良好	非常に良好	より黄味がかった
A-XXVI	実施例41	すぐれた	良好	非常に良好	より黄味がかった
A-XXVII	実施例42	すぐれた	良好	非常に良好	より黄味がかった

20

30

40

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/JP 02/05474															
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C09D11/00 C09B29/30 C09B39/00 C09B29/00																	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D C09B																	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched																	
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data																	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category *</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>EP 1 160 291 A (ILFORD IMAGING CH GMBH) 5 December 2001 (2001-12-05) page 3, line 30 - line 53; claims 1,7-10 ---</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 00 78876 A (EWING PAUL NICHOLAS ; SHAWCROSS ANDREW PAUL (GB); HOLBROOK MARK (GB) 28 December 2000 (2000-12-28) page 18, line 7 - line 21 page 7, line 29 -page 8, line 4; claims ---</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 3 211 554 A (PAUL DREYFUSS) 12 October 1965 (1965-10-12) compound Nos. 2 and 19 column 3, line 10 - line 11 column 3, line 48 ---</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">-/-</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	EP 1 160 291 A (ILFORD IMAGING CH GMBH) 5 December 2001 (2001-12-05) page 3, line 30 - line 53; claims 1,7-10 ---	1-11	Y	WO 00 78876 A (EWING PAUL NICHOLAS ; SHAWCROSS ANDREW PAUL (GB); HOLBROOK MARK (GB) 28 December 2000 (2000-12-28) page 18, line 7 - line 21 page 7, line 29 -page 8, line 4; claims ---	1-11	Y	US 3 211 554 A (PAUL DREYFUSS) 12 October 1965 (1965-10-12) compound Nos. 2 and 19 column 3, line 10 - line 11 column 3, line 48 ---	1-11		-/-	
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
Y	EP 1 160 291 A (ILFORD IMAGING CH GMBH) 5 December 2001 (2001-12-05) page 3, line 30 - line 53; claims 1,7-10 ---	1-11															
Y	WO 00 78876 A (EWING PAUL NICHOLAS ; SHAWCROSS ANDREW PAUL (GB); HOLBROOK MARK (GB) 28 December 2000 (2000-12-28) page 18, line 7 - line 21 page 7, line 29 -page 8, line 4; claims ---	1-11															
Y	US 3 211 554 A (PAUL DREYFUSS) 12 October 1965 (1965-10-12) compound Nos. 2 and 19 column 3, line 10 - line 11 column 3, line 48 ---	1-11															
	-/-																
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.																	
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search  6 February 2003		Date of mailing of the international search report  24/02/2003															
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Härtinger, S															

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatq PCT/I	pplication No 2/05474
--------------------	--------------------------

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online! BEILSTEIN INSTITUT ZUR FOERDERUNG DER WISSENSCHAFTEN, FRANKFURT, DE; BRN 4109680, XP002230246 abstract & VAN BEEK ET AL: JOURNAL OF THE SOCIETY OF DYERS COLOUR, vol. 89, 1973, pages 389-391, -----	1-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/JP 02/05474

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1160291 A	05-12-2001	EP 1160291 A1	05-12-2001
		AT 213759 T	15-03-2002
		DE 50000117 D1	04-04-2002
		US 2002017218 A1	14-02-2002
WO 0078876 A	28-12-2000	AU 5545200 A	09-01-2001
		EP 1194490 A1	10-04-2002
		WO 0078876 A1	28-12-2000
US 3211554 A	12-10-1965	CH 398307 A	15-03-1966
		BE 606364 A	
		CH 418128 A	31-07-1966
		DE 1139378 B	08-11-1962
		FR 1292672 A	04-05-1962
		GB 914876 A	09-01-1963
		NL 136530 C	
		NL 267358 A	



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 B 29/30	C 0 9 D 11/00	4 J 0 3 9
C 0 9 D 11/00	D 0 6 P 1/06	
D 0 6 P 1/06	D 0 6 P 3/60	A
D 0 6 P 3/60	D 0 6 P 5/00	1 1 1 A
D 0 6 P 5/00	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
G 0 3 G 9/09	G 0 3 G 9/08	3 6 1

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

(特許庁注：以下のものは登録商標)

バブルジェット

(72)発明者 ハーゼマン, ルードビヒ

ドイツ連邦共和国, 7 9 3 7 9 ミュールハイム, ミューレンバッハベーク 4

F ターム(参考) 2C056 FC06

2H005 AA06 AA21 CA21

2H086 BA55

4H056 BA02 BB05 BB12 BC01 BD01 BF26F BF28F FA01

4H057 AA02 BA02 BA22 BA24 DA01 DA24 GA06

4J039 BC02 BC03 BC05 BC07 BC12 BC20 BC31 BC32 BC36 BC40

BC52 BC54 BC65 BC68 BC72 BC73 BC74 BC75 BC77 BC79

BE02 BE12 CA03 CA06 EA38 EA42 EA43 EA46 FA01 FA02

FA03 GA24