



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년02월08일
C09B 69/00 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0680453
B41M 5/00 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년02월02일

(21) 출원번호	10-2005-7003691	(65) 공개번호	10-2005-0035293
(22) 출원일자	2005년03월03일	(43) 공개일자	2005년04월15일
심사청구일자	2005년03월03일		
번역문 제출일자	2005년03월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2004/008204	(87) 국제공개번호	WO 2004/111135
국제출원일자	2004년06월11일	국제공개일자	2004년12월23일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00167523 2003년06월12일 일본(JP)

(73) 특허권자 다이니치 세이카 고교 가부시기가이샤  
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고

(72) 발명자 나카무라 미치에이  
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이니치세이  
카 고교 가부시기가이샤 내

고이소 히데유키  
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이니치세이  
카 고교 가부시기가이샤 내

사카이 나오키  
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이니치세이  
카 고교 가부시기가이샤 내

자마 요시유키  
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이니치세이  
카 고교 가부시기가이샤 내

노가미 아쓰시  
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이니치세이  
카 고교 가부시기가이샤 내

시마나카 히로유키  
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이니치세이  
카 고교 가부시기가이샤 내

사사키 세이시치  
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이니치세이  
카 고교 가부시기가이샤 내

사이카쓰 히로아키  
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메 7반 6고 다이니치세이  
카 고교 가부시기가이샤 내

(74) 대리인                      강일우  
   홍기천

심사관 : 이동욱

전체 청구항 수 : 총 11 항

## (54) 화상기록용 친수성색소, 화상기록용 수성착색제, 화상기록방법 및 화상기록장치

### (57) 요약

채도, 광택, 농도, 내광성, 내마찰성 등의 프린트품질에 뛰어난 화상을 공급하는 색소, 장기보존성, 프레스안정성 등의 물성에 뛰어난 잉크를 공급하는 친수성색소를 제공할 수 있는, 하기의 일반식(1)로 나타내는 것을 특징으로 하는 화상기록용 친수성색소이다.

[유기안료]-[연결기]-[친수성화합물] (1)

(상기 식에 있어서의 [유기안료]는 그 자신이 친수성기를 갖지 않는 소수성색소이고, [연결기]는 상기 '유기안료'와 '친수성화합물'을 연결함과 동시에, 상기 '유기안료'에 대한 '친수성화합물'의 영향을 차단하는 기이고, [친수성화합물]은 음이온성, 양이온성 및/또는 비이온성의 친수성화합물이다.)

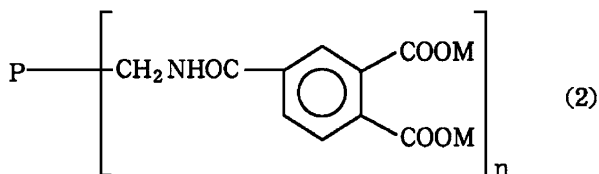
### 특허청구의 범위

#### 청구항 1.

하기의 일반식(1)로 나타내는 화상기록용 친수성색소로서, 상기 친수성색소가 하기 일반식(2)로 나타내는 것을 특징으로 하는 친수성색소:

[유기안료]-[연결기]-[친수성화합물] (1)

(상기 식 (1)에 있어서의 [유기안료]는 그 자신이 친수성기를 갖지 않는 소수성색소이고, [연결기]는 상기 '유기안료'와 '친수성화합물'을 연결함과 동시에, 상기 '유기안료'에 대한 '친수성화합물'의 영향을 차단하는 기이고, [친수성화합물]은 음이온성, 양이온성 및/또는 비이온성의 친수성화합물이다.),



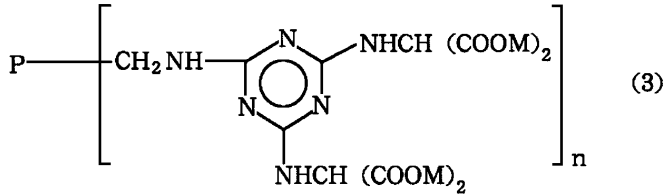
(상기 식 (2) 중의 P는 유기안료분자를 나타내고, M은 수소원자, 알칼리금속, 암모늄기, 탄소수 1~5개의 저급알킬암모늄기, 또는 탄소수 1~5개의 저급알칸올암모늄기를 나타내며, n은 1~4이다.)

#### 청구항 2.

하기의 일반식(1)로 나타내는 화상기록용 친수성색소로서, 상기 친수성색소가 하기 일반식(3)으로 나타내는 것을 특징으로 하는 친수성색소:

[유기안료]-[연결기]-[친수성화합물] (1)

(상기 식 (1)에 있어서의 [유기안료]는 그 자신이 친수성기를 갖지 않는 소수성색소이고, [연결기]는 상기 '유기안료'와 '친수성화합물'을 연결함과 동시에, 상기 '유기안료'에 대한 '친수성화합물'의 영향을 차단하는 기이고, [친수성화합물]은 음이온성, 양이온성 및/또는 비이온성의 친수성화합물이다.)



(상기 식 (3) 중의 P는 유기안료분자를 나타내고, M은 수소원자, 알칼리금속, 암모늄기, 탄소수 1~5개의 저급알킬암모늄기, 또는 탄소수 1~5개의 저급알칸올암모늄기를 나타내며, n은 1~4이다.)

### 청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 친수성색소와 수성매체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 화상기록용 수성착색제.

### 청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 친수성색소를 사용하는 것을 특징으로 하는 화상기록방법.

### 청구항 5.

제 3 항에 기재된 수성착색제를 사용하는 것을 특징으로 하는 화상기록방법.

### 청구항 6.

제 4 항에 기재된 화상기록방법에 의해서 얻어진 것을 특징으로 하는 화상기록물.

### 청구항 7.

제 5 항에 기재된 화상기록방법에 의해서 얻어진 것을 특징으로 하는 화상기록물.

### 청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 친수성색소를, 화상기록제로서 탑재하고 있는 것을 특징으로 하는 화상기록장치.

### 청구항 9.

제 3 항에 기재된 수성착색제를, 화상기록제로서 탑재하고 있는 것을 특징으로 하는 화상기록장치.

**청구항 10.**

제 8 항에 있어서, 잉크젯프린터인 화상기록장치.

**청구항 11.**

제 9 항에 있어서, 잉크젯프린터인 화상기록장치.

**명세서****기술분야**

본 발명은, 화상기록용 친수성색소(이하 간단히 '친수성색소'라고 한다), 화상기록용 수성(水性)착색제(이하 간단히 '수성 착색제'라고 한다), 그것들을 사용한 화상기록방법 및 화상기록장치에 관한 것이다.

**배경기술**

근래, 잉크젯프린터(이하 간단히 '프린터'라고 한다)는 수성잉크(이하 간단히 '잉크'라고 한다)를 사용하는 대표적인 화상 기록장치로서 널리 보급되고 있다. 또한, 프린터의 고품질화에 의해, 해당 프린터의 용도도 일반문서기록, 칼라문서기록, 칼라연하장작성, 칼라사진인화, 대형도면작성, 대형 광고포스터 도안용 등으로 확대되고 있고, 또한, 이 프린터의 사용자에게 대해서도, 사무용, 업무용의 사용자뿐만 아니라, 상기 이외의 개인 사용자에게도 확대되고 있으며, 더욱이 인쇄공업분야의 컴퓨터-투-플레이트(computer-to-plates)의 발전에 따라, 간이인쇄용, 교정찍쇄용 등의 일반인쇄용도로도 확대되고 있다.

**발명의 상세한 설명**

이러한 배경에서 피기록체, 특히 광택지, 아트지 등의 코트지에 화상을 형성할 때에 있어서는, 채도, 광택, 농도, 내광성, 내마찰성 등의 프린트품질에 뛰어나고, 또한, 잉크로 한 경우에도 장기보존성, 프레스안정성 등의 물성에 뛰어난 잉크용 친수성색소가 요구되고 있다.

색재로서 수용성 염료를 포함하는 잉크를 사용함으로써 채도, 광택, 농도 등에 대해서는 프린트직후에는 양호한 프린트화상을 얻을 수 있다. 이들 수용성 염료로서는 종래 목면의 염색 등에 사용되어 온 직접염료 혹은 나일론의 염색 등에 사용되어 온 산성염료가 사용되고 있다.

이들 염료는, 물에 용해시켜 목면이나 나일론을 염색하기 위해서 술폰기나 카르복실기 등의 수용성기를 가지고 있다. 이들 술폰기나 카르복실기는, 염료의 조색단(助色團)으로서 발색단에 직접적으로 영향을 미치고, 또, 섬유에 대한 염착기능을 가지고 있지만, 염색물의 내광성 면에서는, 염색물의 내광성을 현저히 저하시킨다고 하는 결점이 있다. 마찬가지로, 유용성 염료에 있어서의 술폰아미드기도 해당 염료에 의한 염색물 또는 착색물의 내광성을 현저히 저하시키고 있다.

또한, 안료의 수성분산액을 사용한 잉크에 있어서는, 해당 잉크를 사용하여 형성되는 화상의 선명성, 색의 밝기, 색농도 등의 향상을 도모하기 위해서, 잉크중의 안료의 미세화가 진행되고 있지만, 이러한 미립자화 안료를 사용하더라도, 염료 잉크에 의해서 얻어지는 화상과 비교하여, 상기 화상품질에 있어서의 충분한 개량효과를 보이고 있다고는 할 수 없었다.

본 발명자들은 이러한 문제점을 해결하도록 예의 연구한 결과, 안료에 연결기를 통해 친수성화합물을 연결한 색소가, 잉크의 수성매체에 충분한 용해력을 가지며, 또한 상기 색소를 포함하는 잉크에 의한 화상의 내광성 등이 현저히 개선되는 것을 발견하였다.

본 발명자들은 이러한 지견에 근거하여, 수성착색제, 특히 프린터용의 잉크에 있어서, 채도, 광택, 농도, 내광성, 내마찰성 등의 프린트품질에 뛰어난 화상을 주는 색소, 장기보존성, 프레스안정성 등의 물성에 뛰어난 잉크를 공급하는 친수성색소의 제공을 목적으로 하여 더욱 검토를 거듭한 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[과제를 해결하기 위한 수단]

즉, 본 발명은, 하기의 일반식(1)로 나타내는 것을 특징으로 하는 친수성색소를 제공한다.

#### [유기안료]-[연결기]-[친수성화합물] (1)

(상기 식에 있어서의 [유기안료]는 그 자신이 친수성기를 갖지 않는 소수성색소이고, [연결기]는 상기 '유기안료'와 '친수성화합물'을 연결함과 동시에, 상기 '유기안료'에 대한 '친수성화합물'의 영향을 차단하는 기이고, [친수성화합물]은 음이온성, 양이온성 및/또는 비이온성의 친수성화합물이다.)

상기 본 발명의 친수성색소에 있어서는, 상기 소수성색소가, 프탈로시아닌, 안트라퀴논, 페릴렌, 페리논, 디옥사진, 퀴나크리돈, 디케토피롤로피롤, 인디고·티오인디고, 퀴노프탈론, 이소인돌리논, 금속착체, 아조, 고분자아조, 아조메틴기를 포함하는 아조 및 아조메틴안료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것, 상기 연결기가, 알킬렌기, s-트리아지닐기, s-트리아지닐-2,4-디아미노기, s-트리아지닐-2,4-디옥시기, s-트리아지닐-2-아미노-4-옥시기, s-트리아지닐-2,4-디아미노알킬기, s-트리아지닐-2-아미노알킬-4-옥시기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은, 상기 본 발명의 친수성색소와 수성매체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 수성착색제, 상기 본 발명의 친수성색소 혹은 상기 본 발명의 수성착색제를 사용하는 것을 특징으로 하는 화상기록방법, 이 화상기록방법에 의해서 얻어진 화상기록물, 상기 본 발명의 친수성색소 혹은 상기 본 발명의 수성착색제를, 화상기록제로서 탑재하고 있는 것을 특징으로 하는 화상기록장치를 제공한다. 이 기록장치로서는, 잉크젯프린터가 바람직하다.

#### [발명의 효과]

본 발명에 의하면, 수성착색제, 특히 프린터용의 잉크에 있어서, 채도, 광택, 농도, 내광성, 내마찰성 등의 프린트품질에 뛰어난 화상을 공급하는 색소, 장기보존성, 프레스안정성 등의 물성에 뛰어난 잉크를 공급하는 친수성색소가 제공된다.

#### [발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

이하에 바람직한 실시형태를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명을 특징짓는 '유기안료'란, 그 자신은 친수성기를 갖지 않는, 분자량이 큰 소수성색소를 의미하여, 구체적으로는 프탈로시아닌, 안트라퀴논, 페릴렌, 페리논, 디옥사진, 퀴나크리돈, 디케토피롤로피롤, 인디고·티오인디고, 퀴노프탈론, 이소인돌리논, 금속착체, 아조, 고분자아조, 아조메틴기를 포함하는 아조 및 아조메틴안료로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기안료를 의미하고 있다.

종래, 안료의 내광성은 8급으로부터 1급의 구분 내지는 E급, VG급, G급, F급, P급으로 표시되고 있지만, 본 발명에서 사용하는 안료로서는, 6급 혹은 G급 이상, 바람직하게는 7급 혹은 VG급 이상, 더욱 바람직하게는 8급 혹은 E급 이상의 안료를 들 수 있다. 안료의 내광성은 안료의 분자구조, 또는 안료의 결정성에 따라서 정해지지만, 본 발명에서는, 안료의 분자구조에 기초하여 내광성이 뛰어난 안료를 사용함으로써, 높은 내광성을 가진 본 발명의 친수성색소를 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명에 있어서 바람직한 안료로서는, 상기 연결기를 도입하는 것이 가능한 치환기를 가지며, 또한 고내광성을 가진 고급안료가 바람직하다.

상기의 바람직한 안료로서는, 예를 들면, 프탈로시아닌안료로서는 동프탈로시아닌 블루(C.I.피그먼트 블루 15), 알루미늄 프탈로시아닌 블루, 무금속프탈로시아닌 블루(C.I.피그먼트 블루 16), 동프탈로시아닌 부분브롬화 그린, 동프탈로시아닌 부분클로로화 그린 등을 들 수 있다.

안트라퀴논안료로서는 프탈로일아미드 옐로우(C.I.피그먼트 옐로우 123), 플라반트론(C.I.피그먼트 옐로우 24), 안트라피리미딘 옐로우(C.I.피그먼트 옐로우 108), C.I.배트(Vat) 옐로우 48, 피란트론 오렌지(C.I.피그먼트 오렌지 40), C.I.피그먼트 레드 177, 디브로모안토안트론(C.I.피그먼트 레드 168), 인단트론 블루(C.I.피그먼트 블루 60) 등을 들 수 있다.

페릴렌안료로서는, 페릴렌 레드 189(C.I.피그먼트 레드 189), 페릴렌 레드 190(C.I.피그먼트 레드 190), C.I.피그먼트 레드 149 등을 들 수 있고, 페리논안료로서는 페리논 오렌지(C.I.피그먼트 오렌지 43), 페리논 레드(C.I.피그먼트 레드 194) 등을 들 수 있다.

디옥사진안료로서는 디옥사진 바이올렛(C.I.피그먼트 바이올렛 23) 등을 들 수 있고, 퀴나크리돈안료로서는 퀴나크리돈 레드(C.I.피그먼트 바이올렛 19), 퀴나크리돈 마젠타(C.I.피그먼트 레드 122), 디클로로퀴나크리돈(C.I.피그먼트 레드 209) 등을 들 수 있다.

디케토피롤로피롤안료로서는 디케토피롤로피롤 레드(C.I.피그먼트 레드 254 및 255) 등을 들 수 있고, 인디고·티오인디고 안료로서는 티오인디고 레드(C.I.피그먼트 레드 87), 티오인디고 마젠타(C.I.피그먼트 레드 87), 디클로로디메틸티오인디고(C.I.피그먼트 바이올렛 36) 등을 들 수 있다.

퀴노프탈론안료로서는 퀴노프탈론 옐로우(C.I.피그먼트 옐로우 138) 등을 들 수 있고, 이소인돌리논안료로서는 이소인돌리논 옐로우(C.I.피그먼트 옐로우 139), C.I.피그먼트 옐로우 109 등을 들 수 있다.

금속착색안료로서는 니켈니트로소 옐로우(C.I.피그먼트 옐로우 153) 등, 및 상기의 각종 고급안료에 유사한 화학구조를 가진 색소를 들 수 있다.

본 발명에 있어서의 연결기는, 상기의 안료에 친수성화합물을 결합시킴과 동시에, 상기 친수성화합물의 숄폰기나 카르복실기 등의 수용성기가, pH의 변화에 의한 색상의 변화나 내광성의 저하 등을 안료에 초래하는 것을 차단하는 기능을 가진 기이다. 예를 들면, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~30), s-트리아지닐기, s-트리아지닐-2,4-디아미노기, s-트리아지닐-2,4-디옥시기, s-트리아지닐-2-아미노-4-옥시기, s-트리아지닐-2,4-디아미노알킬기, s-트리아지닐-2-아미노알킬-4-옥시기 등으로부터 선택된다.

본 발명에 있어서의 친수성화합물이란, 종래 공지의 음이온성, 양이온성 및/또는 비이온성의 친수기를 가진 화합물이다. 예를 들면, 카르복실기, 숄폰기, 황산에스테르기, 인산에스테르기 등의 음이온성기, 1급~3급아미노기, 제4급암모늄기 등의 양이온성기, 알콜성수산기, 폴리에틸렌글리콜기, 폴리에틸렌글리콜모노알킬에테르기 등의 비이온성기, 폴리에틸렌글리콜모노프탈레이트, 폴리에틸렌글리콜모노설페이트, 폴리에틸렌글리콜모노포스페이트 등의 음이온·비이온성기 등을 가진 화합물을 들 수 있다.

연결기를 통해 안료에 도입되는 상기의 친수성화합물의 기로서는, 예를 들면, 하기와 같은 화합물의 기를 들 수 있다.

#### (1) 연결기가 알킬렌기인 친수성화합물의 기;

트리멜리트산모노아미드메틸렌기의 디나트륨염, 프탈산모노아미드메틸렌기의 모노나트륨염, 카르복시메틸아미도메틸렌기의 나트륨염, 디(카르복시메틸)아미도메틸렌기의 디나트륨염, 글루타민산 유래의 글루타르산-1-이미노메틸렌기의 디나트륨염, 아스파라긴산 유래의 호박산-1-이미노메틸렌기의 디나트륨염, 트리멜리트산모노아미도메틸렌기의 디나트륨염, 프탈산모노아미도메틸렌기의 모노나트륨염, 트리멜리트산모노아미도프로필렌기의 디나트륨염, 프탈산모노아미도프로필렌기의 모노나트륨염, 숄포호박산모노아미도메틸렌기의 디나트륨염, 숄포프탈산모노아미도메틸렌기의 디나트륨염, 트리멜리트산(메톡시폴리에틸렌글리콜모노에스테르)모노아미도메틸렌기의 모노나트륨염 등.

#### (2) 연결기가 s-트리아지닐기인 친수성화합물의 기;

4,6-비스(3',4'-디카르복시페닐렌아미노)-s-트리아지닐-2-아미노기의 테트라나트륨염, 4,6-비스(4'-카르복시페닐아미노)-s-트리아지닐-2-아미노기의 디나트륨염, 4,6-비스(카르복시메틸아미노)-s-트리아지닐-2-아미노기의 디나트륨염, 4,6-비스[디(카르복시메틸)아미노]-s-트리아지닐-2-아미노기의 테트라나트륨염, 4,6-비스(프로피온산-1-아미노)-s-트리아지닐-2-아미노기의 디나트륨염, 4,6-비스(글루타르산-1-아미노)-s-트리아지닐-2-아미노기의 테트라나트륨염, 4,6-비스(호박산-1-아미노)-s-트리아지닐-2-아미노기의 테트라나트륨염, 4,6-비스(숄포에틸아미노)-s-트리아지닐-2-아미노기의 디나트륨염, 4,6-비스(N-메틸-숄포에틸아미노)-s-트리아지닐-2-아미노기의 디나트륨염, 4,6-비스(폴리옥시에틸렌아미노)-s-트리아지닐-2-아미노기, 4,6-비스(3',4'-디카르복시페닐렌아미노)-s-트리아지닐-2-옥시기의 테트라나트륨염, 4,6-비스(카르복시메틸아미노)-s-트리아지닐-2-옥시기의 디나트륨염, 4,6-비스(3',4'-디카르복시페닐렌아미노)-s-트리아지닐-2-아미노메틸기의 테트라나트륨염, 4,6-비스[디(카르복시메틸)아미노]-s-트리아지닐-2-아미노메틸기의 테트라나트륨염 등을 들 수 있다.

본 발명의 친수성색소의 합성방법으로서, 예를 들면, 하기와 같은 방법을 들 수 있다.

- (1) 안료 혹은 그 유도체에 연결기를 형성하는 다관능성 반응성화합물을 반응시키고, 이어서 상기 반응생성물과 반응하는 친수성화합물(혹은 잠재성 친수기를 가진 친수성화합물의 전구체)을 반응시키고, 전구체의 경우는 더욱 잠재성 친수기를 친수기로 바꾸는 방법,
- (2) 친수성화합물 혹은 그 전구체를, 연결기를 형성하는 다관능성 반응성화합물과 반응시키고, 이어서 상기 반응생성물을 안료 혹은 그 유도체에 반응시키는 방법,
- (3) 친수성화합물 혹은 그 전구체를, 연결기를 형성하는 다관능성화합물을 통해 안료의 중간체 혹은 그 유도체에 반응시키고, 이어서 얻어진 반응생성물을 사용하여 안료로 하는 방법 등을 들 수 있다.

상기의 각 제조방법의 예를 더욱 구체적으로 설명한다.

#### 상기 (1)의 방법

예를 들면, 미리 시아누린산 클로라이드 2몰당량의 이미노디초산, 1몰당량의 암모니아를 반응시킨 2-아미노-4,6-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아진을 합성한다. 동프탈로시아닌 블루안료를 진한황산에 용해하고, 파라포름알데히드를 반응시켜 메틸올기 치환체를 합성한다. 이어서 상기에서 얻은 2-아미노-4,6-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아진을 반응시켜, 4',6'-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아지닐아미노메틸동프탈로시아닌을 합성한다. 이어서 카르복실산기를 수산화나트륨수용액으로 중화함으로써 4',6'-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아지닐아미노메틸동프탈로시아닌나트륨염을 얻을 수 있다. 상기 친수성색소에 있어서 s-트리아지닐아미노메틸기가 연결기이며, 카르복시메틸아미노기가 친수기인 카르복실산나트륨염기를 연결하여, 안료를 가용화시키는 기능을 가진다. 4',6'-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아지닐아미노메틸기의 개수는 반응시키는 몰비에 의해서 바뀐다. 동프탈로시아닌의 경우에는, 이 동프탈로시아닌으로부터 유도된 친수성색소를 가용화하기 위해서는 1분자당 평균 대략 3개 내지 4개 이상의 카르복실산나트륨염의 치환기가 필요하다. 다른 안료에 대해서도 상기와 같이 반응시켜, 본 발명의 친수성색소를 합성할 수가 있다.

#### 상기 (2)의 방법

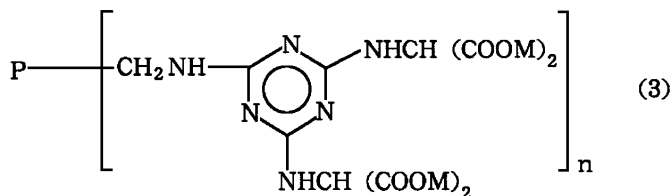
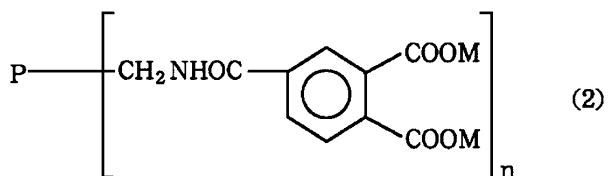
예를 들면, 트리멜리트산이미드에 포름알데히드를 반응시켜 메틸올기 치환체를 합성한다. 동프탈로시아닌 블루안료를 진한황산에 용해하고, 트리멜리트산이미드의 메틸올치환체와 반응시켜, 트리멜리트산아미도메틸동프탈로시아닌을 합성한다. 이어서 이미드기를 수산화나트륨수용액으로 가수분해함으로써 트리멜리트산아미도메틸 동프탈로시아닌나트륨염을 얻을 수 있다. 상기 친수성색소에 있어서, 메틸렌기가 연결기를 형성하고, 트리멜리트산아미도(디카르복시벤조산아미드)기가, 친수기인 카르복실산나트륨염기를 연결하여, 안료를 가용화시킨다. 트리멜리트산아미도메틸렌기의 갯수는, 반응시키는 원료의 몰수에 의해서 바뀐다. 잠재성 친수기를 가진 전구체의 잠재성 친수기로서는, 예를 들면, 카르복실산 저급알킬(C1~C3)에스테르기, 카르복실산 아미드기 등을 들 수 있다. 다른 안료에 대해서도 마찬가지로 반응시켜, 친수성색소를 합성할 수 있다.

또한, 다른 합성예로서, 예를 들면, 시아누린산 클로라이드에 2몰당량의 이미노디초산(혹은 그 디메틸에스테르)을 반응시켜, 2-클로로-4,6-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아진(혹은 그 디메틸에스테르)을 합성한다. 얻어진 트리아진유도체의 염소를 아미노기를 가진 안료, 예를 들면, 피그먼트 레드 177의 아미노기에 반응시켜, 적색의 친수성색소를 얻는다. 또한, 페릴렌테트라카르복실산비스(아미노페닐이미드)의 이미노기에 반응시켜(디메틸에스테르의 경우는 더욱 가수분해하여), 적색의 친수성색소를 얻는다. 상기 친수성색소에 있어서, s-트리아지닐아미노기가 연결기가 되며, 카르복실산나트륨염기를 연결하고 있다.

#### 상기 (3)의 방법

예를 들면, 2,4-비스(디카르복시메틸아미노)-6-(아미노)페닐아미노-s-트리아진을 페릴렌테트라카르복실산무수물에 반응시켜, 적색의 친수성색소를 얻는다. 또한, 2',4'-비스(디부톡시카르보닐아미노)-s-트리아지닐-6'-(4-아미노)프탈로디니트릴과 프탈로디니트릴을 몰비 2:2로 염화동과 함께 프탈로디니트릴법에 준하여 반응시켜, 동프탈로시아닌유도체를 얻는다. 상기 유도체를 알칼리가수분해하여, 2',4'-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아지닐-6'-(4-아미노)동프탈로시아닌의 나트륨염을 얻는다. 상기 친수성색소에 있어서 s-트리아지닐아미노기가 연결기가 되며, 카르복실산나트륨염기를 연결시키고 있다.

본 발명에 있어서 특히 바람직한 친수성색소로서는, 하기 일반식(2) 또는 (3)으로 나타내는 색소를 들 수 있다.



상기 식 중의 P는 유기안료분자를 나타내고, M은 수소원자, 알칼리금속, 암모늄기, 탄소수 1~5개의 저급알킬암모늄기, 또는 탄소수 1~5개의 저급알칸올암모늄기를 나타내며, n은 1~4이다. 상기 안료로서는, 예를 들면, 동프탈로시아닌안료(C.I.피그먼트 블루 15), 퀴나크리돈안료(C.I.피그먼트 바이올렛 19), 플라반트론안료(C.I.피그먼트 옐로우 24)를 들 수 있다.

본 발명의 수성착색제는, 이상의 본 발명의 친수성색소와 수성매체로 이루어지는 것을 특징으로 한다. 상기 수성착색제의 바람직한 예는 잉크젯용 잉크이다. 이러한 잉크로서는, 색상적으로는 시안, 마젠타, 옐로우의 3색 잉크, 또한 스카이블루, 핑크를 가한 5색 잉크, 3색 잉크에 오렌지, 그린, 바이올렛색 잉크를 가한 6색 잉크, 그것들에 블랙 잉크를 가한 잉크의 조합 등을 들 수 있고, 이들 잉크는 본 발명의 상기 친수성색소를 색재로서 함유하고 있다.

본 발명의 잉크내에 있어서의 친수성색소의 함유량은, 프린트화상의 발색농도, 채도, 광택 등의 프린트화질을 충분히 만족시키고, 건조성, 내광과성 등의 견뢰성을 만족시키는 함유량이고, 또한, 잉크로서의 점도 및 보존안정성을 만족시키는 함유량이다. 이들 면에서 친수성색소의 함유량은, 잉크의 0.5~20질량%, 바람직하게는 1~10질량%이다.

또한, 본 발명의 잉크중에는, 형성되는 잉크의 내마찰성 등의 물성, 프린트의 샤프함이나 광택 등의 프린트화질을 한층 더 향상시키기 위해서, 필요에 따라 친수성 중합체를 함유시켜도 좋다. 이러한 친수성 중합체로서는, 종래부터 잉크에 사용되고 있는 종래 공지의 알칼리가용성 중합체가 바람직하다. 바람직한 알칼리가용성 중합체는, 잉크중의 친수성색소의 용해조제로서 작용함과 동시에, 친수성색소의 바인더로서도 작용한다. 이러한 친수성 중합체로서는, 알칼리수용액에 가용인 중합체이면 특히 한정되지 않지만, 중량평균분자량이 50,000 이하, 바람직하게는 40,000 이하의 중합체를 사용하는 것이, 잉크내에 있어서의 친수성색소의 용해안정성 면에서도 바람직하다.

상기의 친수성 중합체로서는, 친수성 모노머와 소수성 모노머로 이루어지는 친수성 랜덤공중합체, 친수성 그래프트공중합체 혹은 친수성 블록공중합체 등을 들 수 있다. 여기서 친수성 모노머로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산, 크로톤산 등의  $\alpha,\beta$ -에틸렌성 불포화카르복실산, 그들의 에틸렌글리콜에스테르, 폴리에틸렌글리콜에스테르, 알콕시폴리에틸렌글리콜에스테르 등; 말레인산, 푸마르산, 이타콘산 등의 불포화2염기산 및 그들의 하프알킬(C1~C18)에스테르, 하프아미드, 디(에틸렌글리콜모노에스테르), 디(폴리에틸렌글리콜모노에스테르), 디(알콕시폴리에틸렌글리콜에스테르) 등; 스티렌술포산, 비닐술포산 등을 들 수 있고, 소수성 모노머로서는, 예를 들면, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌 등의 스티렌유도체; 비닐나프탈렌유도체; (메타)아크릴산의 지방족, 지환식, 방향족 알콜(C1~C30)에스테르, 알콕시(C1~C4)알킬(C2~C4)에스테르 등의  $\alpha,\beta$ -에틸렌성 불포화카르복실산의 지방족, 지환식, 방향족 알콜에스테르 등; 말레인산, 푸마르산, 이타콘산 등의 불포화2염기산의 지방족, 지환식, 방향족 알콜(C1~C30)디에스테르 등; 초산비닐, 부타디엔, 이소프렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등을 들 수 있다.

상기에서, 더욱 임의로 사용되는 코모노머로서는, (메타)아크릴니트릴, (메타)아크릴아미드, N-메틸올(메타)아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드 등을 들 수 있다. 잉크중에 있어서의 친수성 중합체의 함유량은, 상기 친수성색소에 대하여 5~100질량%가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 8~50질량%이다. 이러한 친수성 중합체를 수성매체에 가용화하기 위해서 사용하는 알칼리로서는, 특히 한정되지 않지만, 예를 들면, 암모니아, 제1급, 제2급 또는 제3급의 유기아민(염기성 합질소복소환화합물을 포함한다), 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 수산화알칼리금속으로 이루어지는 군으로부터 선택된 화합물이 바람직하다.

본 발명의 잉크에 사용하는 바람직한 수성매체는, 물 또는 물과 수용성 유기용제의 혼합용매이며, 물로서는, 이온교환수(탈이온수)를 사용하는 것이 바람직하다. 또, 잉크내 물의 함유량은, 통상 10~70질량%, 바람직하게는 20~50질량%의 범



위이다. 또한, 수용성 유기용제로서는, 잉크의 건조방지기능이나 색소의 용해촉진 등을 위해 사용되고, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 티오디글리콜, 헥실렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,2,6-헥산트리올, 글리세린 등의 알킬렌기가 2~6개의 탄소원자를 포함하는 알킬렌폴리올; 에틸렌글리콜모노알킬(C1~C4)에테르, 디에틸렌글리콜알킬(C1~C4)에테르, 트리에틸렌글리콜모노알킬(C1~C4)에테르 등의 다가알콜의 저급알킬에테르; N-메틸-2-피롤리돈, 2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘 등을 들 수 있다. 잉크의 건조성의 콘트롤 혹은 친수성 중합체 등, 첨가하는 재료의 용해성의 향상 등을 위해서, n-프로필알콜, 이소프로필알콜, n-부틸알콜, sec-부틸알콜, tert-부틸알콜 등의 탄소수 1~4의 알킬알콜을 필요에 따라 잉크중에 첨가할 수 있다. 본 발명의 잉크는, 상기의 성분 그 외에 필요에 따라 원하는 물성치를 가진 잉크로 하기 위해서, 상기 이외의 계면활성제, 소포제, 방부제 등을 첨가할 수 있다. 더욱이 노즐에 있어서의 잉크의 건조방지제로서 요소, 티오요소, 에틸렌요소 또는 그들의 유도체를 함유할 수도 있다.

본 발명의 친수성색소를 수성매체중의 용해에 사용하는 용해장치는, 일반적으로 사용되는 용해장치이면 어떠한 것이라도 좋지만, 예를 들면, 교반기가 부착된 가열, 냉각을 할 수 있는 용해조, 교반기 및 콘텐서 등이 장착된 반응장치 등의 종래 공지의 용해장치에 의해 용해처리할 수 있다. 용해 후, 필터나 원심분리기 등으로 미용해성분을 제거하는 등의 방법을 사용하여도 좋다.

또한, 본 발명의 친수성색소는, 종래 잉크의 색재로서 사용되고 있는 미립자화한 안료의 수성미분산액이나 슬폰화한 안료, 특히 슬폰화한 카본블랙안료(일본 특허공개공보 2003-165926호 참조)를 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 종래의 색재를 포함하는 잉크와 본 발명의 친수성색소를 포함하는 잉크를, 4색 내지 7색 잉크중의 1색 내지 복수색 잉크로서 사용하여, 세트 잉크로서 사용하더라도 좋다.

본 발명의 잉크는, 색농도, 채도 등의 발색성에 뛰어나고, 프린트품질에 뛰어나며, 특히 프린트헤드로부터 잉크액 방울을 비상시켜 기록을 하는 잉크젯기록방식에 알맞은 잉크이다. 또한, 본 발명의 수성착색제는, 습식전자인쇄용 습식현상제나 수성그래비아잉크, 수성프렉소잉크 등의 인쇄잉크의 착색제, 종이용의 착색제, 직포용 날염제의 착색제 등으로서도 바람직하다.

## 실시예

다음에 구체적인 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 한편, 문장중의 '부' 및 '%'은 특히 한정성이 없는 한 질량기준이다.

### <실시예 1>

#### (a) 친수성색소 용액의 조제

트리멜리트산이미드를 진한황산에 용해하고, 1.2배 당량의 파라포름알데히드를 반응시켜 메틸올치환체를 합성한다. 거기에 동프탈로시아닌 블루안료(C.I.피그먼트 블루 15)를 첨가 및 용해하고, 트리멜리트산이미드의 메틸올치환체를 반응시키고, 반응혼합물을 대량의 얼음물속에 주입하여 반응생성물을 석출시키고, 여과, 세정하여, 트리멜리트산이미도메틸동프탈로시아닌을 얻었다. 이어서, 통상의 방법에 따라서 수산화나트륨수용액을 가하여 가수분해반응을 하였다. 불용해분을 여과하여 제거하였다. 얻어진 트리멜리트산이미도메틸 동프탈로시아닌나트륨염의 청색수용액을 묽은초산을 가하여 산성으로 하여 재석출시키고, 수세 및 건조하여 동프탈로시아닌의 트리멜리트산모노아미도메틸유도체를 얻었다. 치환도는 대략 2.5였다(이하, 청색안료유도체-1이라 한다).

마찬가지로 하여, 동프탈로시아닌 블루안료 대신에, 퀴나크리돈안료(C.I.피그먼트 바이올렛 19)를 반응시켜 퀴나크리돈의 트리멜리트산모노아미도메틸유도체를 얻었다(이하, 적색안료유도체-1이라 한다).

마찬가지로 하여, 플라반트론안료(C.I.피그먼트 옐로우 24)를 반응시켜 트리멜리트산모노아미도메틸유도체를 얻었다(이하, 황색안료유도체-1이라 한다).

#### (b) 프린터용 잉크의 조제

청색안료유도체-1의 건조물을 10부 취하여, 거의 당량의 수산화나트륨을 포함하는 알칼리수용액 80부에 첨가하여 교반하였다. pH를 보면서 알칼리수용액을 가하여, 1시간 교반하고, 상기 청색안료유도체-1을 용해하였다. 용해 후 pH를

8.0~8.5로 조정하고, 원심분리처리하여, 청색안료유도체-1의 농도를 10%로 조정하였다. 상기에서 얻은 10% 색소수용액 60부에 대하여, 에틸렌글리콜 10부, 글리세린 20부, 서피놀(SURFYNOL) 82(에어·프로덕트사 제조) 1부, 물 9부의 혼합액 40부를 가하여, 충분히 교반한 후, 포어사이즈 5 $\mu$ m의 멤브레인필터로 여과를 하여, 프린터용 시안색 잉크를 얻었다.

마찬가지로 하여, 상기의 청색안료유도체-1 대신에 적색안료유도체-1 및 황색안료유도체-1을 사용하여 10% 마젠타색 색소수용액 및 10% 노란색 색소수용액을 만들어, 프린터용 마젠타색 잉크 및 노란색 잉크를 조제하였다.

### (c) 프린터용 잉크의 평가

상기 (b)에서 얻어진 잉크를 잉크 커트리지에 충전하여, 프린터에 의해 잉크젯용 광택지 Photolike QP(코니카사 제조)에 솔리드인쇄를 하였다. 1일간 실내에 방치한 후, 맥베스(MACBETH) RD-914(맥베스사 제조)를 사용하여 광학농도를, 색채색차계(CR-321, 미놀타사 제조)를 사용하여 채도를, micro-TRI-gloss(BYK 사제)를 사용하여 60°광택을 각각 측정하였다. 또한, 세로, 가로, 직선의 직선을 인쇄하여 비틀어진 정도를 눈으로 관찰하여 프린트품질을 평가하였다. 또한 내광성을 평가하기 위해서 인쇄물을 내광성측진시험장치(아이 슈퍼 UV테스터(I-SUPER UV TESTER); 이와사키덴키사 제조)에 의해 조사강도 60mW/cm<sup>2</sup>, 온도 63℃에서 15시간 자외선을 조사하여, 시험전후의 광학농도, 채도를 측정하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

실시에 1의 잉크				시안색	마젠타색	노란색
프린트 화상 성능	프린트화질	광학농도		2.55	1.92	2.04
		채도		60.8	76.2	90.5
		프린트 비틀림		◎	◎	◎
		60° 광택		99	105	103
	내광성	광학농도	시험전	2.55	1.92	2.04
			시험후	2.50	1.33	1.85
		채도	시험전	60.8	76.2	90.5
			시험후	55.4	56.4	70.6

프린트 비틀림 평가 ◎ : 비틀림 없음

○ : 거의 비틀림 없음

✕ : 비틀림 있음

### <비교예 1>

시판의 염료잉크를 사용하여 실시예 1(c)과 같은 잉크평가를 하여, 결과를 표 2에 기술하였다.

표 2

비교예 1의 잉크				시안색	마젠타색	노란색
프린트 화상 성능	프린트화질	광학농도		2.51	2.06	2.24
		채도		55.3	83.4	118
		프린트 비틀림		◎	◎	◎
		60° 광택		45	52	53
	내광성	광학농도	시험전	2.51	2.06	2.24
			시험후	2.29	0.21	0.90
		채도	시험전	55.3	83.4	118
			시험후	49.4	12.8	62.2

프린트 비틀림 평가 ◎ : 비틀림 없음

○ : 거의 비틀림 없음

✕ : 비틀림 있음

표 1, 2로부터 명백하듯이, 본 발명에 의한 잉크는, 프린트품질에 있어서 광학농도, 채도, 프린트 비틀림 등은 시판의 염료 잉크와 동등하고, 인쇄물의 광택과 내광성이 염료잉크에 비하여 매우 우수하였다.

<실시예 2>

(a) (친수성 색소용액의 조제)

동프탈로시아닌 블루안료를 진한황산에 용해하여 2배 당량의 파라포름알데히드를 반응시켜 메틸올치환체를 합성한다. 이어서 2-아미노-4,6-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아진을 반응시켜, 4',6'-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아지닐아미노메틸 동프탈로시아닌을 합성한다. 카르복실산기를 수산화나트륨수용액으로 중화하여 용해시키고, 불용해분을 여과 및 제거하였다. 이어서, 얻어진 4',6'-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아지닐아미노메틸 동프탈로시아닌나트륨 염의 청색수용액을 묽은초산을 가하여 산성색소를 재석출시키고, 수세 및 건조하여 4',6'-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아지닐아미노메틸 동프탈로시아닌을 얻었다. 치환도는 대략 1.5였다(이하, 청색안료유도체-2라 한다).

마찬가지로 하여, 동프탈로시아닌 블루안료 대신에, 퀴나크리돈안료(C.I.피그먼트 바이올렛 19)를 반응시켜 퀴나크리돈의 4',6'-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아지닐아미노메틸유도체를 얻었다(이하, 적색안료유도체-2라 한다). 마찬가지로 하여 플라반트론안료(C.I.피그먼트 옐로우 24)를 반응시켜 4',6'-비스(디카르복시메틸아미노)-s-트리아지닐아미노메틸유도체를 얻었다(이하, 황색안료유도체-2라 한다).

(b) 프린터용 잉크의 조제

청색안료유도체-2의 건조물 20부를 거의 당량의 수산화나트륨을 포함하는 알칼리수용액 80부에 첨가하여 교반하였다. pH를 보면서 알칼리수용액을 가하고, 1시간 교반하여, 용해하였다. 용해 후 pH를 8.0~8.5로 조정하고, 원심분리처리하여, 농도를 15%로 조정하였다. 상기에서 얻은 15% 색소수용액 60부에 대하여, 에틸렌글리콜 10부, 글리세린 20부, 서피놀 82(에어·프로덕트사 제조) 1부, 물 9부의 혼합액 40부를 가하여, 충분히 교반한 후, 포어사이즈 5 $\mu$ m의 멤브레인필터로 여과를 하여, 프린터용 시안색잉크를 얻었다.

마찬가지로 하여, 상기의 청색안료유도체-2 대신에 적색안료유도체-2 및 황색안료유도체-2를 사용하여 15% 마젠타색 색소수용액 및 15% 노란색 색소수용액을 만들어, 프린터용 마젠타색 잉크 및 노란색 잉크를 조제하였다.

(c) 프린터용 잉크의 평가

상기 (c)에서 얻어진 잉크를 실시예 1에 기술한 방법으로 평가하여, 결과를 표 3에 기술하였다.

표 3

실시예 2의 잉크				시안색	마젠타색	노란색
프린트 화상 성능	프린트화질	광학농도		2.23	2.03	2.16
		채도		62.5	80.4	92.4
		프린트 비틀림		◎	◎	◎
		60° 광택		100	99	96
	내광성	광학농도	시험전	2.23	2.03	2.16
			시험후	1.90	1.70	1.86
		채도	시험전	62.5	80.4	92.4
			시험후	55.4	50.2	68.3

프린트 비틀림 평가 ◎ : 비틀림 없음

○ : 거의 비틀림 없음

✕ : 비틀림 있음

표 3으로부터 명백하듯이, 본 발명에 의한 잉크는, 프린트품질에 있어서 광학농도, 채도, 프린트 비틀림 등은 시판의 염료 잉크와 동등하고, 인쇄물의 광택과 내광성이 염료잉크에 비하여 매우 우수하였다.

### 산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 수성착색제, 특히 프린터용 잉크에 있어서, 채도, 광택, 농도, 내광성, 내마찰성 등의 프린트품질에 뛰어난 화상을 공급하는 색소, 장기보존성, 프레스안정성 등의 물성에 뛰어난 잉크를 공급하는 친수성색소가 제공된다.