(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C09D 11/00
C09B 47/26

(11) 공개번호 10-2005-0053745
(43) 공개일자 2005년06월08일

(21) 출원번호 10-2005-7005972
(22) 출원일자 2005년04월07일
번역문 제출일자 2005년04월07일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2003/004035
국제출원출원일자 2003년09월19일
(87) 국제공개번호 WO 2004/035701
국제공개일자 2004년04월29일

(30) 우선권주장 0223817.8 2002년10월12일 영국(GB)

(71) 출원인 아베시아 리미티드
영국, 멘체스터 엠9 8제트에스, 브랙클리, 헥사곤 하우스

(72) 발명자 파텔 프라카쉬
영국 맨체스터 엠9 8제트에스 브랙클리 헥사곤 하우스 피.오. 박스 42

(74) 대리인 이영필
목영동
목선영

심사청구 : 없음

(54) 프탈로시아닌 화합물, 상기 화합물을 포함하는 잉크 조성물및 이 조성물을 이용한 인쇄방법

명세서

기술분야

본 발명은 잉크젯 인쇄방법, 이 방법에서 사용하기에 적합한 조성물 및 잉크, 이 조성물과 잉크를 제조하기 위한 신규한 화합물, 인쇄된 기판 및 잉크젯 프린터 카트릿지에 관한 것이다.

배경기술

잉크젯 인쇄는 노즐을 기판과 접촉시키지 않으면서 잉크 방울을 미세 노즐을 통해 기판에 분사하는 인쇄기법이다.

잉크젯 인쇄용 염료 및 잉크에 요구되는 성능 조건은 다양하다. 예를 들어, 바람직하게 이들은 우수한 내수성, 내광성 및 내오존성은 물론 우수한 광학 밀도를 가지며, 샤프하고 패더링되지 않는(non-feathered) 이미지를 제공한다. 얼룩(smudging)을 방지하기 위해서는 잉크가 기판에 도포되었을 때 신속하게 건조되어야 하지만 잉크가 잉크젯 노즐의 선단부에서 크러스트(crust)를 형성하지는 않아야 하는데, 이는 상기 크러스트가 프린터 작동이 중지시킬 수 있기 때문이다. 또한, 잉크는 프린터의 미세 노즐을 막을 수 있는 침전물을 형성하거나 분해하지 않으면서 장기간 보관시에도 안정하여야 한다.

하나의 구리 프탈로시아닌기를 포함하는 염료 및 잉크젯 인쇄시의 그의 용도가 알려져 있다. 예를 들면, C.I.Direct Blue 199 및 C.I.Direct Blue 86이 상업용 잉크젯 인쇄용 잉크에서 착색제로서 사용된다. 미국 특허 제6,149,722호에 개시된 것과 같은 더 새로운 프탈로시아닌도 있다. 그러나, 잉크젯 인쇄에 있어 탁월한 특성을 나타내는 착색제의 제공이 계속 요구되고 있다.

사진과 같은 품질(photorealistic quality)의 인쇄에 있어 특정한 문제점은 내구성의 문제인데, 내구성이란 포토그래픽 인쇄의 생성에 사용되는 착색제가 수년에 걸쳐서도 그의 색상 특성을 유지할 수 있는 능력이다. 인쇄물의 내구성 불량의 주요 원인은 오존과 같은 대기상 오염물질에 의해 인쇄된 착색제가 퀸칭되는 것이다.

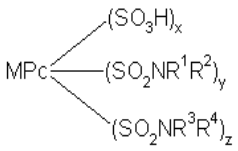
발명의 상세한 설명

본 발명자들은 잉크젯 인쇄법에서 사용할때 특정의 시안 착색제가 성능, 특히 내오존성이 개선된 인쇄물을 제공한다는 것을 발견하기에 이르렀다.

따라서, 본 발명에 따르면,

(a) 하기 화학식(1)의 화합물 및 그의 염;

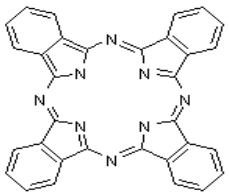
[화학식 1]



식중, M은 Cu 또는 Ni이고,

Pc는 하기 화학식(2)의 프탈로시아닌 핵이며;

[화학식 2]



R^1, R^2 및 R^3는 독립적으로 H이거나 선택적 치환된 C_{1-4} 알킬이고;

R^4는 선택적 치환된 C_{1-4}-히드록시알킬이며;

x는 0보다 크고 1.8보다 작고;

y 및 z는 모두 0보다 크며;

(x + y + z)의 합은 2.4 내지 4.5이다; 및

(b) 액상 매질을 포함하는 조성물을 잉크젯 프린터로 기판에 도포하는 단계를 포함하는, 기판에 이미지를 형성하는 방법을 제공한다.

바람직하게는, 잉크젯 프린터는 작은 오리피스를 통해 기판에 분사되는 점적 형태로 조성물을 기판에 도포한다. 바람직한 잉크젯 프린터는 압전식 잉크젯 프린터 및 열전사 잉크젯 프린터이다. 열전사 잉크젯 프린터에서는 프로그래밍된 히트 펄스가 오리피스에 인접한 레지스터(resistor)에 의하여 저장조 내의 잉크에 가해짐으로써 기판과 오리피스 간의 상대적 운동 중에 잉크가 작은 방울의 형태로 기판을 향해 분사된다. 압전식 잉크 프린터에서는 작은 결정체의 오실레이션(oscillation)에 의하여 오리피스로부터 잉크가 분사된다. 다르게는, 잉크가 이동형 패들 또는 플런저에 연결된 전자식 액튜에이터에 의해 분사될 수 있는데, 이러한 예가 국제 특허 출원 공개 WO 00/48938호 및 국제 특허 출원 공개 WO 00/55089호에 개시되어 있다.

기판은 바람직하게, 종이, 플라스틱, 직물(textile), 금속 또는 유리이고, 보다 바람직하게는 종이, OHP(overhead projector) 슬라이드 또는 직물 재료이며, 가장 바람직하게는 종이이다.

바람직한 종이는 산성, 알칼리성 또는 중성일 수 있는 보통 종이, 코팅지 또는 처리용지일 수 있다.

사진 용지가 특히 바람직하다.

바람직하게는, 화학식(1)의 화합물에서, R^1, R^2 및 R^3는 독립적으로 H이거나 메틸이며, 더욱 바람직하기로는 화학식(1)의 화합물에서, R^1, R^2 및 R^3가 모두 H이다.

화학식(1)의 화합물에서, R^4는 1개 이상의 히드록실기를 포함할 수 있는데, 바람직한 것은 R^4가 하나의 히드록실을 포함하는 것이다.

바람직하게는, 화학식(1)의 화합물에서, R^4는 비치환된 C_{1-4}-히드록시알킬, 보다 바람직하게는 C_2-히드록시알킬이다.

R^1, R^2, R^3 및 R^4에 존재할 수 있는 바람직한 선택적 치환기는 선택적 치환된 알콕시(바람직하게는 C_{1-4}-알콕시), 선택적 치환된 아릴(바람직하게는 페닐), 선택적 치환된 아릴옥시(바람직하게는 페녹시), 선택적 치환된 헤테로사이클릭, 폴리알킬렌 옥사이드(바람직하게는 폴리에틸렌 옥사이드 또는 폴리프로필렌 옥사이드), 카르복시, 포스페이토, 설포, 니트로, 시아노, 할로, 우레이도, $-SO_2F$, 히드록시, 에스테르, $-NR^5R^6$, $-COR^5$, $-CONR^5R^6$, 카르복시에스테르, 설폰 및 $-SON_2R^5R^6$ (식중 R^5 및 R^6는 각각 독립적으로 H이거나 선택적 치환된 알킬 (특히 C_{1-4}-알킬임)로부터 선택적으로 치환된다. R^1, R^2, R^3 및 R^4로 개시된 치환기중 임의의 기에 대한 선택적 치환기는 상기 개시된 바와 같은 치환기 목록으로부터 선택될 수 있다.

특히 바람직한 것은 R^1, R^2 및 R^3가 모두 H이고, R^4가 C_{1-4}-하이드록시알킬, 특히 $-CH_2CH_2OH$인 화학식(1)의 화합물이다.

바람직하게는, 화학식(1)의 화합물에서 x는 0보다 크고 1.5보다 작고, 더욱 바람직하게는 x가 0보다 크고 1.2보다 작으며, 특히 바람직하게는 x가 0.05보다 크고 1.0보다 작고, 보다 더 바람직하게는 x가 0.05보다 크고 0.8보다 작으며, 특히 더 바람직하게는 x가 0.05보다 크고 0.5보다 작다.

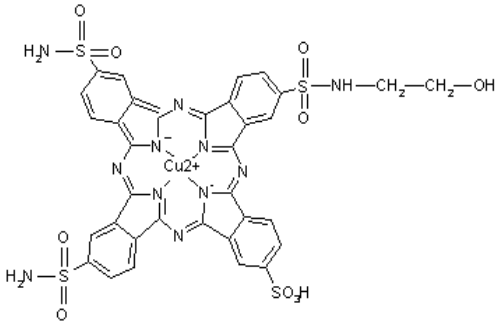
바람직하게는, 화학식(1)의 화합물에서 y + z의 합이 2.4 내지 4.2의 범위, 더 바람직하게는 2.7 내지 4.1의 범위이다.

화학식(1)의 화합물에서 (x + y + z)의 합은 바람직하게는 3.5 내지 4.5이고, 보다 바람직하게는 3.8 내지 4.2이며, 특히 바람직하게는 4.0이다.

화학식(1)의 화합물에서 x, y 및 z의 값은 모두 통계적 평균치를 나타낸다.

x, y 및 z로 표시되는 치환기는 프탈로시아닌 고리 시스템 상의 임의의 취약한 위치 상에 존재할 수 있다.

바람직한 일 구현예에 있어서, 화학식(1)의 화합물은 하기 화학식의 화합물이 아니라는 것을 제시한다.



화학식(1)의 화합물 상에 있는 산성기 또는 염기성기, 특히 산성기는 바람직하게는 염의 형태이다. 따라서, 여기에 나타난 화학식은 유리산 또는 염 형태인 화합물이다.

바람직한 염은 알칼리 금속염, 특히 리튬염, 소듐염 및 포타슘염, 암모늄 및 치환된 암모늄염($(CH_3)_4N^+$과 같은 4급 아민염 포함) 및 그들의 혼합물이다. 특히 바람직한 것은 소듐, 리튬, 암모니아 및 휘발성 아민과의 염들이고, 특히 바람직한 것을 소듐염이다. 화합물은 공지의 방법에 따라 염으로 전환될 수 있다.

화학식(1)의 화합물은 본 명세서에 나타낸 것들 이외의 토토머 형태로 존재할 수 있다. 이들 토토머는 본 발명의 범주에 포함된다.

화학식(1)의 화합물은 설포닐 클로라이드기 및 설폰산기를 가지고 있는 구리 또는 니켈 프탈로시아닌을 화학식 HNR^1R^2 및 HNR^3R^4 (식중, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 전술한 바와 같다)의 화합물과 축합함으로써 제조될 수 있다. 상기 화학식 HNR^1R^2 및 HNR^3R^4의 화합물중 많은 것들이 상업적으로 시판되는데, 그 예가 암모니아와 에탄올아민이며, 다른 것들은 당업자 수준에서 용이하게 제조될 수 있다. 축합은 바람직하게는 pH 7 이상에서 수중에서 실시된다. 통상, 축합은 30 내지 70℃의 온도에서 실시되며, 대개는 24 시간 이내에 종결된다. 화학식 HNR^1R^2 및 HNR^3R^4의 화합물은 혼합물로서 사용되거나, 순차적으로 상기 프탈로시아닌 화합물과 축합될 수 있다.

설포닐 클로라이드기 및 선택적으로는 설폰산기를 가지고 있는 구리 및 니켈 프탈로시아닌을 제조하는 방법은, 예를 들면 클로로설폰산 및 선택적으로는 염소화제 (예를 들면, $POCl_3$, PCl_5 또는 티오닐클로라이드)를 이용하여 구리 또는 니켈 프탈로시아닌을 클로로설폰화시키는 것이다.

바람직한 조성물은,

(a) 화학식(1)의 화합물 0.01 내지 30부; 및

(b) 액상 매질 70 내지 99.99부를 포함한다.

성분 (a)의 함량은 바람직하게는 0.1 내지 20부, 더 바람직하게는 0.5 내지 15부, 특히 바람직하게는 1 내지 5부이다. 성분(b)의 함량은 바람직하게는 99.9 내지 80부, 더 바람직하게는 99.5 내지 85부, 특히 바람직하게는 99 내지 95부이다.

바람직하게는, 성분 (a)가 성분 (b)에 완전히 용해된다. 바람직하기로는, 성분 (a)는 20℃에서 성분 (b)에 10% 이상 용해된다. 이로 인해 더 묽은 농도의 잉크를 제조하는데 사용될 수 있는 액체 염료 농축물의 제조가 가능하고, 보관중 액상 매질의 증발이 발생하는 경우에 염료의 침전가능성이 적어진다.

바람직한 액상 매질에는 물, 물과 유기용매의 혼합물 및 무수 유기용매가 있다.

액상 매질이 물과 유기용매의 혼합물을 포함하는 경우, 물과 유기용매의 중량비는 바람직하게는 99:1 내지 1:99, 더 바람직하게는 99:1 내지 50:50, 보다 더 바람직하게는 95:5 내지 80:20이다.

바람직하기로는, 물과 유기용매의 혼합물에 존재하는 유기용매는 수-혼화성 유기용매 또는 그러한 용매들의 혼합물이다. 바람직한 수-혼화성 유기용매로는 C_{1-6}-알칸올, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 사이클로펜탄올 및 사이클로헥산올; 선형 아미드, 바람직하게는 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아미드; 케톤 및 케톤-알콜, 바람직하게는 아세톤, 메틸에테르케톤, 사이클로헥사논 및 디아세톤알콜; 수-혼화성 에테르, 바람직하게는 테트라히드로푸란 및 디옥산; 디올, 바람직하게는 탄소수 2 내지 12의 디올, 예를 들면 펜탄-1,5-디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 펜틸렌글리콜, 헥실렌글리콜 및 티오디글리콜 및 올리고- 및 폴리-알킬렌글리콜, 바람직하게는 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜 및 폴리프로필렌글리콜; 트리올, 바람직하게는 글리세롤 및 1,2,6-헥산트리올; 디올의 모노-C_{1-4}-알킬 에테르, 바람직하게는 탄소수 2 내지 12인 디올의 모노-C_{1-4}-알킬 에테르, 구체적으로는 2-메톡시에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 2-(2-에톡시에톡시)-에탄올, 2-[2-(2-메톡시에톡시)에톡시]에탄올, 2-[2-(2-에톡시에톡시)에톡시]에탄올 및 에틸렌글리콜모노알릴에테르; 고리형 아미드, 바람직하게는 2-피롤리돈, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 카프롤락탐 및 1,3-디메틸이미다졸리돈; 고리형 에스테르, 바람직하게는 카프롤락톤; 설폭사이드, 바람직하게는 디메틸 설폭사이드 및 설폴란이 있다. 바람직하기로는, 액상 매질은 물과 2개 이상, 구체적으로는 2 내지 8개 이상의 수-혼화성 유기용매를 포함한다.

특히 바람직한 수-혼화성 유기용매는 고리형 아미드, 구체적으로는 2-피롤리돈, N-메틸-피롤리돈 및 N-에틸-피롤리돈; 디올, 구체적으로는 1,5-펜탄디올, 에틸렌글리콜, 티오디글리콜, 디에틸렌글리콜 및 트리에틸렌글리콜; 및 디올의 모노-C_{1-4}-알킬 및 C_{1-4}-알킬 에테르, 보다 바람직하게는 탄소수가 2 내지 12인 디올의 C_{1-4}-알킬 에테르, 구체적으로는 2-메톡시-2-에톡시-2-에톡시에탄올이 있다.

물과 하나 이상의 유기용매를 포함하는 적절한 액상 매질의 예들이 미국 특허 US 4,963,189, US 4,703,113, US 4,626,284 및 유럽 특허 EP 4,251,50A에 더 개시되어 있다.

액상 매질이 무수 유기용매 (물 함량이 1중량% 이하)를 포함하는 경우, 용매가 30 내지 200℃, 더 바람직하게는 40 내지 150℃, 특히 바람직하게는 50 내지 125℃의 융점을 갖는 것이 바람직하다. 유기용매는 수-불혼화성이거나 수-혼화성이거나 그러한 용매들의 혼합물이다. 바람직한 수-혼화성 유기용매는 전술한 바와 같은 수-혼화성 유기용매 및 이들의 혼합물들 중에서 어느 것이어도 무방하다. 바람직한 수-불혼화성 용매는, 예를 들면 지방족 탄화수소; 에스테르, 바람직하게는 에틸아세테이트; 염소화된 탄화수소, 바람직하게는 CH_2Cl_2; 및 에테르, 바람직하게는 디에틸에테르; 및 이들의 혼합물일 수 있다.

액상 매질이 수-불혼화성 유기용매를 포함하는 경우, 극성 용매가 포함되는 것이 바람직한데, 이는 극성 용매가 액상 매질 중의 화합물의 용해도를 향상시키기 때문이다. 적절한 극성용매로는 C_{1-4}-알콜이 있다.

앞서의 바람직한 예로부터 보면 액상 매질이 무수 유기용매인 경우에 액상 매질은 케톤(구체적으로는 메틸에틸케톤) 및/또는 알콜(구체적으로는 C_{1-4}-알칸올, 보다 구체적으로는 에탄올 또는 프로판올)을 포함하는 것이 특히 바람직하다.

무수 유기용매는 하나의 유기용매일 수 있거나, 두개 이상의 유기용매들의 혼합물일 수 있다. 매질이 무수 유기용매인 경우에는 2 내지 5개의 서로 다른 유기용매들의 혼합물인 것이 바람직하다. 그러므로 잉크의 건조특성과 보관 안정성에 대하여 우수한 제어력을 가지도록 매질을 선택할 수 있다.

무수 유기용매를 포함하는 액상 매질은 특히 신속한 건조 시간이 필요한 경우에, 특히 플라스틱, 금속 및 유리와 같이 소수성이고 비흡수성인 기판에 인쇄될 경우에 유용하다.

액상매질은 잉크젯 인쇄용 잉크 분야에서 종래부터 사용되고 있는 추가 성분들을 포함할 수 있는데, 이러한 추가 성분의 예로는 점도 및 표면장력 개질제, 부식방지제, 살생물제, 코게이션(kogation) 감소제 및 이온성이거나 비이온성일 수 있는 계면활성제가 있다.

대체로 필수적인 것은 아니지만 추가의 착색제를 조성물에 첨가함으로써 색조와 성능 특성을 더 개선할 수 있다. 그러한 착색제로는 C.I.Direct Yellow 86, 132, 142 및 173; C.I.Direct Blue 199 및 307; C.I. Food Black 2; C.I.Direct Black 168 및 195; 및 C.I.Acid Yellow 23이 있으며, 세이코 엡손사(Seiko Epson Corporation), 휴렛팩커드사(Hewlett Packard Company), 캐논사 및 렉스마크 인터내셔날(Canon Inc. & Lexmark International)에서 시판되는 잉크젯 프린터에서 사용되는 염료중 어느 것이 포함된다. 그러한 추가의 염료를 첨가하면 전반적인 용해도가 증가함으로써 생성되는 잉크에 대한 코게이션(노즐 막힘)을 줄일 수 있다.

조성물이 사용중에 잉크젯 프린터의 노즐을 폐색시키지 않도록 하기 위해서는 고순도 성분을 이용하여 조성물을 제조하고/하거나 제조후 조성물을 정제하는 것이 바람직하다. 적절한 정제법이 이미 알려져 있는데, 예로는 한외여과법, 역삼투법, 이온교환법 및 이들을 조합한 방법이 있다 (정제 전이나 후에 고순도 성분들을 본 발명에 따른 잉크에 첨가한다). 이 정제법에 따르면 합성에 의해 생성되는 무기염과 부산물 모두가 실질적으로 제거된다. 정제하면 잉크젯 프린터의 사용에 적합한 저점도 수용액을 제조하는데 도움이 된다.

바람직하게는, 조성물은 25℃에서의 점도가 20 cP 이하, 더 바람직하게는 10 cP 이하, 보다 더 바람직하게는 5 cP 이하이다. 잉크젯 프린터를 이용하여 기판에 적용하기에는 저점도 조성물이 특히 적합하다.

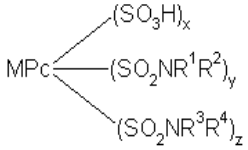
바람직하게는, 조성물은 (조성물의 성분에 결합된 임의의 2가 및 3가 금속 이온 이외의) 2가 또는 3가의 금속 이온을 500 ppm 이하, 더 바람직하게는 250 ppm 이하, 보다 더 바람직하게는 100 ppm 이하, 특히 더 바람직하게는 10 ppm 이하로 포함한다. 2가 및 3가 유리 금속은 보관시에 잉크젯 프린터 노즐을 폐색시킬 수 있는 불용성 착물을 형성할 수 있다.

바람직하게는, 조성물은 10 ㎛ 이하, 더 바람직하게는 3 ㎛ 이하, 보다 더 바람직하게는 2 ㎛, 특히 더 바람직하게는 1 ㎛ 이하의 평균 포어 크기를 갖는 필터를 통해 여과된다. 여과하면 미여과시에 많은 잉크젯 프린터에서 발견되는 것과 같이 미세한 노즐 폐색을 일으키는 입자상 물질이 제거된다.

바람직하기로는, 조성물은 할라이드 이온을 500 ppm 이하, 더 바람직하게는 250 ppm 이하, 보다 더 바람직하게는 100 ppm 이하, 특히 더 바람직하게는 10 ppm 이하로 포함한다. 고농도의 할라이드 이온은, 예를 들면 잉크젯 프린터 헤드의 금속부 부식과 같은 치명적인 작용을 일으킬 수 있다.

본 발명의 제2 태양은, (a) 화학식(1)의 화합물과 그의 염; 및 (b) 물과 유기용매의 혼합물 또는 무수 유기용매를 포함하는 액상 매질을 포함하는 조성물을 제공한다:

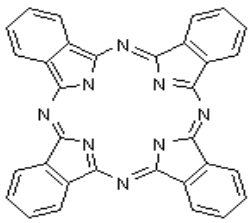
[화학식 1]



식중, M은 Cu 또는 Ni이고,

Pc는 하기 화학식(2)의 프탈로시아닌 핵을 나타내며;

[화학식 2]



R^1, R^2 및 R^3는 독립적으로 H이거나 선택적 치환된 C_{1-4} 알킬이고;

R^4는 선택적 치환된 C_{1-4}-히드록시알킬이며;

x는 0보다 크고 1.8보다 작고;

y 및 z는 모두 0보다 크며;

(x + y + z)의 합은 2.4 내지 4.5이다.

바람직한 조성물은 본 발명의 제1 태양에 개시한 것이다.

화학식(1)의 화합물로서 바람직한 것은 본 발명의 제1 태양에 개시한 것이다.

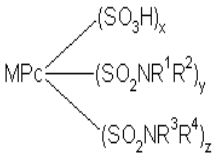
물과 유기용매의 혼합물에서 유기용매로서 바람직한 것은 본 발명의 제1 태양에서 개시한 바와 같다.

무수 유기용매중 바람직한 것은 본 발명의 제1 태양에서 개시한 바와 같다.

특히 바람직한 것은 본 발명의 제2 태양에 따른 조성물이 잉크젯 인쇄용 잉크 또는 액상 염료 농축물인 경우이다. 농축물은 착색제를 운반함으로써 염료를 건조시키고 과량의 액체를 운반하는데 관련된 비용을 최소화시키는 수단으로서 유용하다.

본 발명의 제3 태양은 하기 화학식(1)의 화합물 및 그의 염을 제공하는 것인데, 단 화학식(1)의 화합물은 하기 화학식 3의 화합물이 아니다.

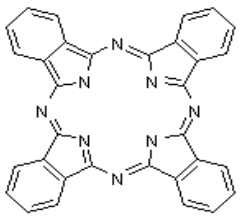
[화학식 1]



식중, M은 Cu 또는 Ni이고,

Pc는 하기 화학식(2)의 프탈로시아닌 핵을 나타내며;

[화학식 2]



R^1 , R^2 및 R^3는 독립적으로 H이거나 선택적 치환된 C_{1-4} 알킬이고;

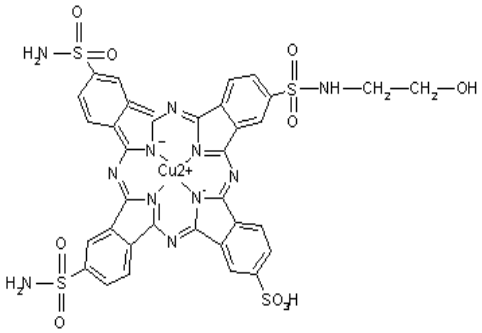
R^4는 선택적 치환된 C_{1-4}-히드록시알킬이며;

x는 0보다 크고 1.8보다 작고;

y 및 z는 모두 0보다 크며;

(x + y + z)의 합은 2.4 내지 4.5이다;

[화학식 3]



화학식(1)의 화합물은 본 발명의 제1 태양에서 바람직한 것들이다.

화학식(1)의 화합물은 본 발명의 제1 태양에 개시한대로 제조될 수 있다.

화학식(1)의 화합물은 수려하고 강력한 시안 색조를 가지며 잉크젯 인쇄용 잉크의 제조에 사용되는 유용한 착색제이다. 이들 화합물은 우수한 발란스의 용해성, 저장 안정성, 내수성, 내광성의 면에서 이득을 준다. 특히, 이들은 탁월한 내광성 및 내오존성을 나타낸다. 또한, 이 화합물들은 저렴한 중간산물들로부터 제조되는데, 보다 정교한 일부 프탈로시아닌의 제조에서와 같이 복잡하거나 비용이 많이 들지 않는다.

본 발명의 제4 태양은 본 발명의 제3 태양에 따른 화학식(1)의 화합물과 액상 매질을 포함하는 조성물을 제공한다. 바람직한 액상 매질은 본 발명의 제1 태양에서 설명한 대로 물, 물과 유기용매의 혼합물 및 무수 유기용매를 포함한다.

본 발명의 제5 태양은 본 발명의 제2 또는 제4 태양에 따른 조성물 또는 본 발명의 제3 태양에 따른 화합물을 이용하여 본 발명의 제1 태양에 따른 방법에 의해 인쇄된 종이, 플라스틱, 직물, 금속 또는 유리, 특히 종이, OHP(overhead projector) 슬라이드 또는 직물지, 구체적으로는 종이, 보다 구체적으로는 보통 용지, 코팅지 또는 처리용지, 그리고 가장 바람직하게는 사진 용지급의 종이를 제공한다.

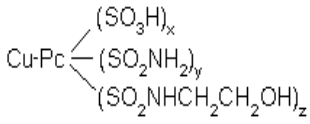
본 발명의 제6 태양은 챔버와 잉크를 포함하며, 상기 잉크가 챔버에 들어있고 본 발명의 제2 또는 제4 태양에 개시된 바와 같은 것인 잉크젯 프린터 카트릿지를 제공한다.

하기의 실시예를 들어 본 발명을 더 상세하게 설명할 것인데, 이 실시예에서 모든 부와 퍼센트는 별도의 언급이 없는한 중량부 및 중량퍼센트이다.

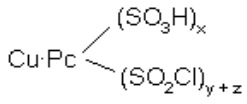
실시예

실시예 1

x가 0.8이고 (y + z)가 3.2인 하기의 염료의 제조방법



단계 1


의 제조방법

온도를 50 내지 60℃ 범위로 유지하면서, 구리 프탈로시아닌(118.7g; 몰비 1)을 교반된 클로로설폰산(310㎖; 몰비 23)과 오염화인(37.8㎖; 몰비 2)의 혼합물에 조금씩 가하였다. 이 혼합물을 140℃로 서서히 가열하고, 교반하에 이 온도에서 3시간 동안 두었다. 이어서, 반응 혼합물을 얼음(3㎏), 물(1400㎖) 및 염화나트륨(160g)의 혼합물에 쏟아부었다. 형성된 침전물을 감압하에 여과하여 수거하고 3%의 염수(500㎖)로 세척하여 단계 2에서 사용하였다.

단계 2

표제 염료의 제조방법

물(2리터), 에탄올아민(24.6g, 몰비 2) 및 35%의 암모니아 용액(20g; 몰비 2)를 5리터 들이 비이커에서 혼합한 다음, 빙욕(pH = 11.5, 온도: 8 ℃)에 넣었다. 상기 단계 1에서 생성되는 프탈로시아닌 설포닐 클로라이드 페이스트(몰비 1)를 혼합물에 서서히 가하는데, 이때 온도를 5℃ 아래로 유지하고 10% v/v 수산화나트륨을 첨가하여 pH를 8로 유지하였다. 반응 혼합물을 밤새 실온에서 두었다가 40 ℃에서 4시간 동안 가열하였다. 염화나트륨(50% w/v)를 가하고, 생성되는 침전물을 감압하에 여과하여 수거한 다음, 투석하여 탈염시켜서 x가 0.8이고 (y + z)가 3.2인 표제 염료를 수득하였다.

실시예 2 내지 9

$POCl_3$, 에탄올아민 및 암모니아의 몰비가 표 1에 표시된 대로인 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다.

실시예 10 내지 16

단계 1

각 실시예에서 사용된 $POCl_3$의 몰비가 표 1에 표시된 대로인 것인 제외하고는 실시예 1, 단계 1의 방법을 반복하였다.

단계 2

물(1 리터) 및 에탄올아민(12g, 몰비 1)을 혼합한 다음, 빙욕에 놓았다. 상기 단계 1에 기재된 대로 제조된 프탈로시아닌 설포닐 클로라이드 페이스트(몰비 1)를 혼합물에 서서히 가했는데, 이때 온도를 5℃ 아래로 유지하고 10% v/v 암모니아 용액을 첨가하여 pH를 8로 유지하였다. 반응 혼합물을 밤새 실온에서 두었다가 40℃에서 4시간 동안 가열하였다. 염화나트륨(20% w/v)를 가하고, 생성되는 침전물을 감압하에 여과하여 수거한 다음, 투석하여 탈염시켜서 하기 표 1의 실시예 10 내지 16에 기재한 프탈로시아닌 염료를 수득하였다.

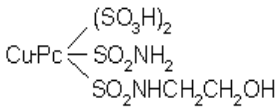
표 1

실시예	$POCl_3$ (몰비)	에탄올아민 (몰비)	암모니아 (몰비)	x	y + z
2	2	4	2	0.1	4.0
3	2	6	2	0.1	4.0
4	2	2	4	1.1	3.0
5	2	2	6	1.0	3.0
6	2.5	2	4	0.4	3.4
7	2.5	4	2	0.2	3.6
8	2.5	2	6	0.2	3.4
9	2.5	2	2	0.6	3.2
10	1.5	1	AR	1.3	2.8
11	2	1	AR	0.8	3.2
12	2.5	1	AR	1.4	2.6
13	3	1	AR	0.8	3.2
14	3.5	1	AR	0.4	3.6
15	3.8	1	AR	0.4	3.8
16	1	1	AR	0.7	3.4

AR - 단계 (g)에서 pH는 8로 조절되도록 함.

비교예

프탈로시아닌 염료



를 미국 특허 제6,149,722호의 실시예 1에 개시된 대로 제조하였는데, 상기 미국특허는 인용으로서 본 명세서에 통합된다.

실시예 17 내지 33

잉크 1 내지 16의 제조

실시예 1 내지 16의 화합물(3.5g)을 2-피롤리돈 / 티오디글리콜 / Sufynol™ 465(중량비는 5:5:1)로 이루어진 액상 매질 100㎖에 용해시켰다. 하기 표 2에서, 잉크 1은 실시예 1의 화합물을 포함하고, 잉크 2는 실시예 2의 화합물을 포함하고, 그러한 방식으로 계속된다.

비교용 잉크의 제조

비교예의 화합물 (3.5g)을 2-피롤리돈 / 티오디글리콜 / Sufynol™ 465(중량비는 5:5:1)로 이루어진 액상 매질 100㎖에 용해시켰다.

실시예 34

내오존성

Canon 5800™ IJ 프린터를 이용하여 실시예 1 내지 16의 잉크와 비교용 잉크를 여러가지 종이에 인쇄하였다. 이어서, 인쇄된 기판에 대한 오존 안정성을 오존 테스트 캐비넷 (Hampden Test Equipment)을 이용하여 평가하였다. 이 테스트를 40℃의 온도 및 50%의 상대 습도 하에 1 ppm의 오존 존재하에서 24시간 동안 실시되었다. 인쇄된 잉크의 내오존성은 오존에의 노출 전과 후의 광학 밀도 차이에 의해 판정된다 (Gretag MacBeth Spectrolino 사용). 따라서, %OD 손실율이 낮아질수록 내오존성은 좋아진다. 결과를 하기 표 2에 나타내었는데, 결과로부터 본 발명의 화합물을 기본으로 하는 잉크는 우수한 내오존성을 나타낸다는 것을 명백하게 알 수 있다.

표 2

잉크	기질	% OD 손실율
잉크 1	HP Premium Plus	2
잉크 1	Canon PR101	48
잉크 1	SEC Premium Photo	53
잉크 2	HP Premium Plus	0
잉크 2	Canon PR101	27
잉크 2	SEC Premium Photo	21
잉크 3	HP Premium Plus	0
잉크 3	Canon PR101	27
잉크 3	SEC Premium Photo	12
잉크 4	HP Premium Plus	2
잉크 4	Canon PR101	53
잉크 4	SEC Premium Photo	54
잉크 5	HP Premium Plus	3
잉크 5	Canon PR101	52
잉크 5	SEC Premium Photo	45
잉크 6	HP Premium Plus	2
잉크 6	Canon PR101	39
잉크 6	SEC Premium Photo	38
잉크 7	HP Premium Plus	3
잉크 7	Canon PR101	30
잉크 7	SEC Premium Photo	28
잉크 8	HP Premium Plus	2
잉크 8	Canon PR101	33
잉크 8	SEC Premium Photo	33
잉크 9	HP Premium Plus	-1
잉크 9	Canon PR101	41
잉크 9	SEC Premium Photo	41
잉크 10	HP Premium Plus	2
잉크 10	Canon PR101	43
잉크 10	SEC Premium Photo	45
잉크 11	HP Premium Plus	1
잉크 11	Canon PR101	37
잉크 11	SEC Premium Photo	39
잉크 12	HP Premium Plus	4
잉크 12	Canon PR101	55
잉크 12	SEC Premium Photo	56
잉크 13	HP Premium Plus	3
잉크 13	Canon PR101	23

잉크 13	SEC Premium Photo	19
잉크 14	HP Premium Plus	0
잉크 14	Canon PR101	17
잉크 14	SEC Premium Photo	12
잉크 15	HP Premium Plus	1
잉크 15	Canon PR101	15
잉크 15	SEC Premium Photo	7
잉크 16	HP Premium Plus	2
잉크 16	Canon PR101	28
잉크 16	SEC Premium Photo	25
비교용 잉크	HP Premium Plus	4
비교용 잉크	Canon PR101	71
비교용 잉크	SEC Premium Photo	64

추가의 잉크

표 A와 B에 기재한 잉크는 실시예 1 내지 16에서 만들어진 화합물을 이용하여 제조될 수 있다. 두번째 컬럼부터는 열거된 숫자가 각 성분의 부를 나타내는데, 모든 부는 중량부이다. 잉크는 열전사 잉크젯 프린터 또는 압전식 잉크젯 프린터에 의해 종이에 도포될 수 있다. 표 A 및 B에서 사용된 약어들은 다음과 같다:

PG = 프로필렌글리콜

DEG = 디에틸렌글리콜

NMP = N-메틸피롤리돈

DMK = 디메틸케톤

IPA = 이소프로판올

MEOH = 메탄올

2P = 2-피롤리돈

MIBK = 메틸이소부틸케톤

P12 = 프로판-1,2-디올

BDL = 부탄-2,3-디올

CET = 세틸암모늄브로마이드

PHO = Na_2HPO_4

TBT = 3급 부탄올

TDG = 티오디글리콜

표 A

실시예	염료 함량	물	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Na 스테아레이트	IPA	MEOH	2P	MIBK
1	2.0	80	5		6	4					5	
2	3.0	90		5	5		0.2					
3	10.0	85	3		3	3				5	1	
4	2.1	91		8								1
5	3.1	86	5					0.2	4			5
6	1.1	81			9		0.5	0.5			9	
7	2.5	60	4	15	3	3			6	10	5	4
8	5	65		20					10			
9	2.4	75	5	4		5				6		5
10	4.1	80	3	5	2	10		0.3				
11	3.2	65		5	4	6			5	4	6	5
12	5.1	96								4		
13	10.8	90	5						5			
14	10.0	80	2	6	2	5			1		4	
15	1.8	80		5							15	
16	2.6	84			11						5	
14	3.3	80	2			10				2		6
15	12.0	90				7	0.3		3			
14	5.4	69	2	20	2	1					3	3
15	6.0	91			4						5	

표 B

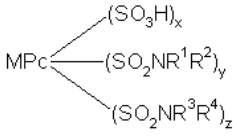
실시예	염료 함량	물	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	PI2
1	3.0	80	15			0.2					5	
2	9.0	90		5						1.2		5
3	1.5	85	5	5		0.15	5.0	0.2				
4	2.5	90		6	4					0.12		
5	3.1	82	4	8		0.3						6
6	0.9	85		10					5	0.2		
7	8.0	90		5	5			0.3				
8	4.0	70		10	4				1		4	11
9	2.2	75	4	10	3				2		6	
10	10.0	91			6						3	
11	9.0	76		9	7		3.0			0.95	5	
12	5.0	78	5	11							6	
13	5.4	86			7						7	
14	2.1	70	5	5	5	0.1	0.2	0.1	5	0.1	5	
15	2.0	90		10								
16	2	88						10				
14	5	78			5			12			5	
15	8	70	2		8			15			5	
14	10	80						8			12	
15	10	80		10								

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 하기 화학식(1)의 화합물과 그의 염; 및

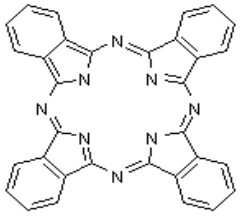
[화학식 1]



식중, M은 Cu 또는 Ni이고,

Pc는 하기 화학식(2)의 프탈로시아닌 핵을 나타내며;

[화학식 2]



R^1, R^2 및 R^3는 독립적으로 H이거나 선택적 치환된 C_{1-4} 알킬이고;

R^4는 선택적 치환된 C_{1-4}-히드록시알킬이며;

x는 0보다 크고 1.8보다 작고;

y 및 z는 모두 0보다 크며;

(x + y + z)의 합은 2.4 내지 4.5이다;

(b) 액상 매질을 포함하는 조성물을 잉크젯 프린터를 이용하여 기판에 도포하는 단계를 포함하는, 기판상에 이미지를 형성하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식(1)의 화합물에서 R^1, R^2 및 R^3가 모두 H인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 2항에 있어서, 화학식(1)의 화합물에서 R^4가 비치환된 C_{1-4}-히드록시알킬인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항 내지 3항중 어느 한항에 있어서, 화학식(1)의 화합물에서 R^4가 C_2-히드록시알킬인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제1항 내지 4항중 어느 한항에 있어서, 화학식(1)의 화합물에서 x가 0보다 크고 1.5보다 작은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제1항 내지 5항중 어느 한항에 있어서, 상기 화학식(1)의 화합물에서 x가 0보다 크고 1.2보다 작은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제1항 또는 6항에 있어서, 상기 화학식(1)의 화합물에서 x가 0.05보다 크고 1.0보다 작은 것을 특징으로 하는 방법.

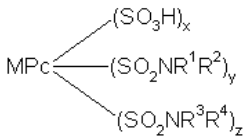
청구항 8.

제1항 내지 7항중 어느 한항에 있어서, 상기 화학식(1)의 화합물에서 x가 0.05보다 크고 0.5보다 작은 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

(a) 하기 화학식(1)의 화합물 및 그의 염; 및

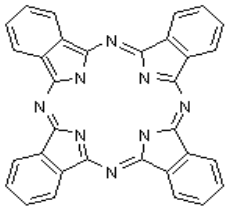
[화학식 1]



식중, M은 Cu 또는 Ni이고,

Pc는 하기 화학식(2)의 프탈로시아닌 핵을 나타내며;

[화학식 2]



R^1, R^2 및 R^3는 독립적으로 H이거나 선택적 치환된 C_{1-4} 알킬이고;

R^4는 선택적 치환된 C_{1-4}-히드록시알킬이며;

x는 0보다 크고 1.8보다 작고;

y 및 z는 모두 0보다 크며;

(x + y + z)의 합은 2.4 내지 4.5이다;

(b) 물과 유기 용매 및 무수 용기용매를 포함하는 액상 매질을 포함하는 조성물.

청구항 10.

제9항에 있어서, 상기 화학식(1)의 화합물에서 R^1, R^2 및 R^3가 모두 H인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 11.

제9항 또는 10항에 있어서, 화학식(1)의 화합물에서 R^4가 비치환된 C_{1-4}-히드록시알킬인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12.

제11항에 있어서, 화학식(1)의 화합물에서 R^4가 C_2-히드록시알킬인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13.

제9항 내지 12항중 어느 한항에 있어서, 화학식(1)의 화합물에서 x가 0보다 크고 1.5보다 작은 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14.

제13항에 있어서, 상기 화학식(1)의 화합물에서 x가 0보다 크고 1.2보다 작은 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 15.

제13항 또는 14항에 있어서, 상기 화학식(1)의 화합물에서 x가 0.05보다 크고 1.0보다 작은 것을 특징으로 하는 조성물.

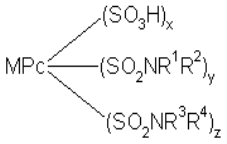
청구항 16.

제13 내지 15항중 어느 한항에 있어서, 상기 화학식(1)의 화합물에서 x가 0.05보다 크고 0.5보다 작은 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 17.

하기 화학식(1)의 화합물 및 그의 염이며,

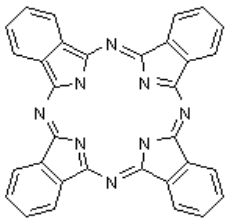
[화학식 1]



식중, M은 Cu 또는 Ni이고,

Pc는 하기 화학식(2)의 프탈로시아닌 핵을 나타내며;

[화학식 2]



R^1 , R^2 및 R^3는 독립적으로 H이거나 선택적 치환된 C_{1-4} 알킬이고;

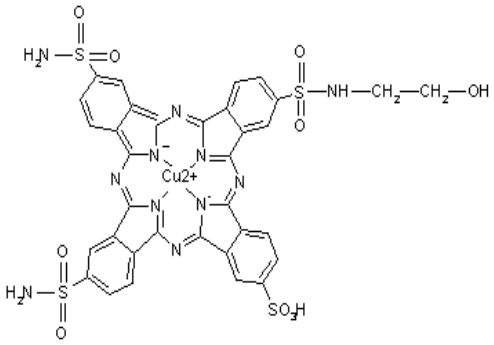
R^4는 선택적 치환된 C_{1-4}-히드록시알킬이며;

x는 0보다 크고 1.8보다 작고;

y 및 z는 모두 0보다 크며;

(x + y + z)의 합은 2.4 내지 4.5이다;

단, 화학식(1)의 화합물은 하기의 화합물이 아닌 화합물.



청구항 18.

제17항에 있어서, 상기 화학식(1)의 화합물에서 R^1, R^2 및 R^3가 모두 H인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 19.

제17항 또는 18항에 있어서, 화학식(1)의 화합물에서 R^4가 비치환된 C_{1-4}-히드록시알킬인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 20.

제19항에 있어서, 화학식(1)의 화합물에서 R^4가 C_2-히드록시알킬인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 21.

제17항 내지 20항중 어느 한항에 있어서, 화학식(1)의 화합물에서 x가 0보다 크고 1.5보다 작은 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 22.

제21항에 있어서, 상기 화학식(1)의 화합물에서 x가 0보다 크고 1.2보다 작은 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 23.

제21항 또는 22항에 있어서, 상기 화학식(1)의 화합물에서 x가 0.05보다 크고 1.0보다 작은 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 24.

제21 내지 23항중 어느 한항에 있어서, 상기 화학식(1)의 화합물에서 x가 0.05보다 크고 0.5보다 작은 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 25.

제17항 내지 24항중 어느 한항에 따른 화학식(1)의 화합물 및 액상 매질을 포함하는 조성물.

청구항 26.

제1항 내지 8항중 어느 한항에 따른 방법으로 인쇄된 종이, 플라스틱, 직물, 금속 또는 유리.

청구항 27.

제9항 내지 16항 또는 25항중 어느 한항에 따른 조성물로 인쇄된 종이, 플라스틱, 직물, 금속 또는 유리.

청구항 28.

제17항 내지 24항중 어느 한항에 따른 조성물로 인쇄된 종이, 플라스틱, 직물, 금속 또는 유리.

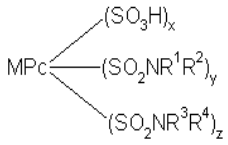
청구항 29.

잉크와 챔버를 포함하며, 상기 잉크는 챔버에 들어있고, 상기 잉크가 제9항 내지 16항 또는 25항중 어느 한항에 정의된 것임을 특징으로 하는 잉크젯 프린터 카트릿지.

요약

(a) 하기 화학식(1)의 화합물과 그의 염; 및 (b) 액상 매질을 포함하는 조성물을 잉크젯 프린터로 기판에 도포하는 단계를 포함하는, 기판 상에 이미지를 형성하는 방법을 개시한다.

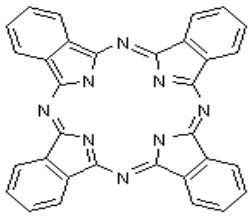
[화학식 1]



식중, M은 Cu 또는 Ni이고,

Pc는 하기 화학식(2)의 프탈로시아닌 핵을 나타내며;

[화학식 2]



R^1 , R^2 및 R^3는 독립적으로 H이거나 선택적 치환된 C_{1-4} 알킬이고;

R^4는 선택적 치환된 C_{1-4}-히드록시알킬이며;

x는 0보다 크고 1.8보다 작고;

y 및 z는 모두 0보다 크며;

(x + y + z)의 합은 2.4 내지 4.5이다

또한, 조성물, 잉크, 화합물 및 잉크젯 프린터 카트릿지를 개시한다.