

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5080985号
(P5080985)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.

F 1

C09B 44/06	(2006.01)	C09B 44/06	C S P
C09D 11/00	(2006.01)	C09D 11/00	
C09J 11/06	(2006.01)	C09J 11/06	
D06P 1/06	(2006.01)	D06P 1/06	
D06P 3/52	(2006.01)	D06P 3/52	E

請求項の数 9 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-548803 (P2007-548803)
 (86) (22) 出願日 平成17年12月19日 (2005.12.19)
 (65) 公表番号 特表2008-525606 (P2008-525606A)
 (43) 公表日 平成20年7月17日 (2008.7.17)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2005/056892
 (87) 國際公開番号 WO2006/069929
 (87) 國際公開日 平成18年7月6日 (2006.7.6)
 審査請求日 平成20年12月17日 (2008.12.17)
 (31) 優先権主張番号 04107050.9
 (32) 優先日 平成16年12月29日 (2004.12.29)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(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) 復代理人 100119079
 弁理士 伊藤 佐保子
 (74) 復代理人 100151828
 弁理士 杉本 将市
 (74) 代理人 100078662
 弁理士 津国 肇
 (74) 代理人 100113653
 弁理士 東田 幸四郎

最終頁に続く

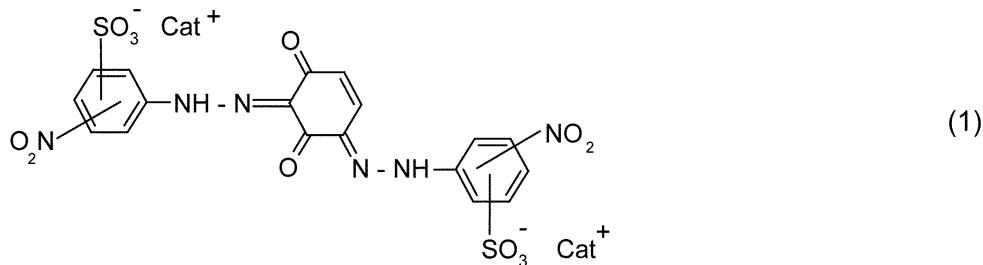
(54) 【発明の名称】有機溶媒に可溶性である染料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1) :

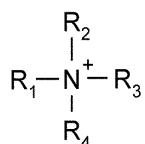
【化1】



10

[式中、Cat⁺は、アンモニウム陽イオン:]

【化4】

[式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、それぞれ互いに独立して、水素、あるいは非置換であるか、またはヒドロキシルもしくはアミノ置換され、場合により酸素原子で中断された]

20

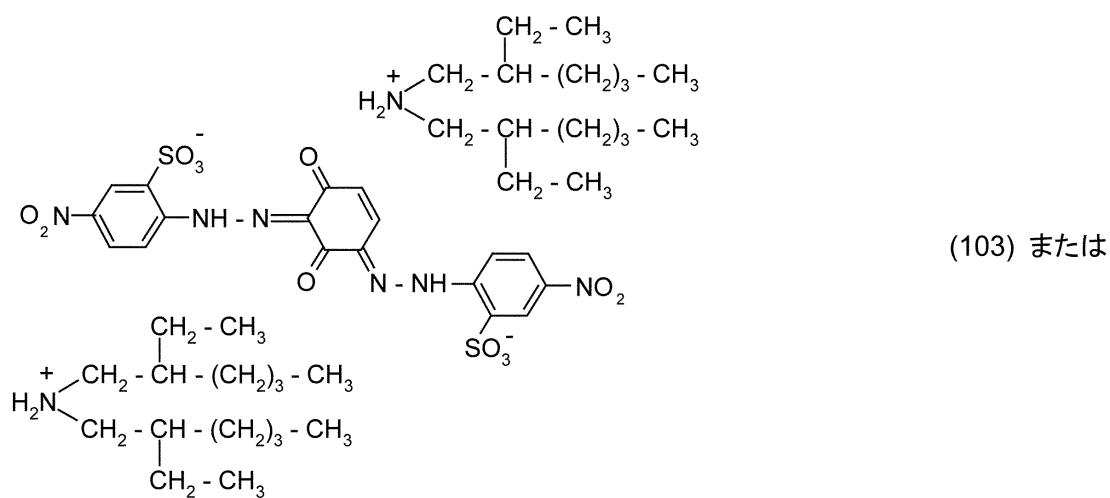
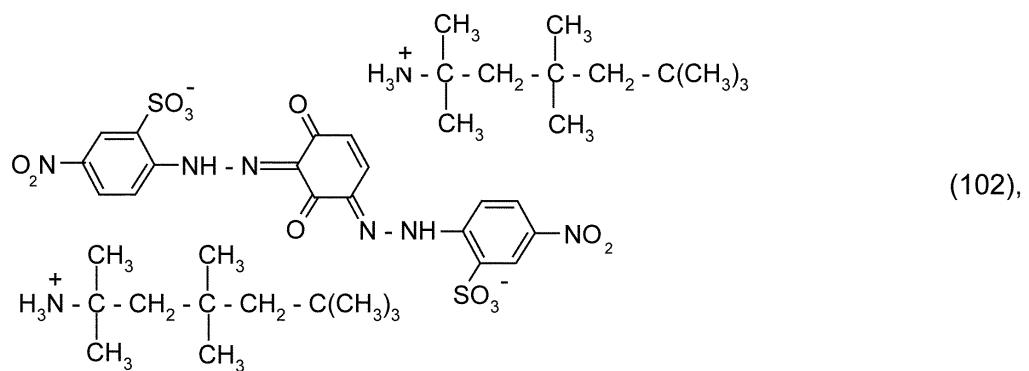
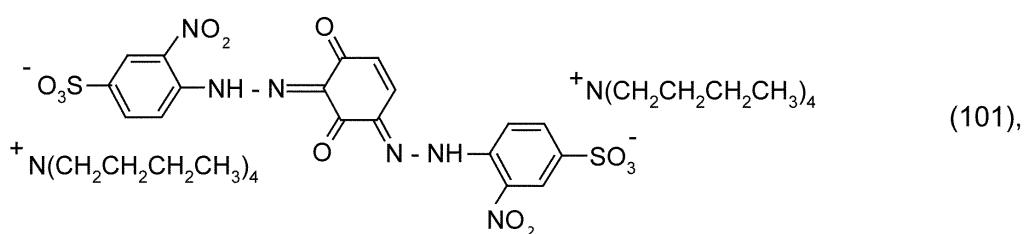
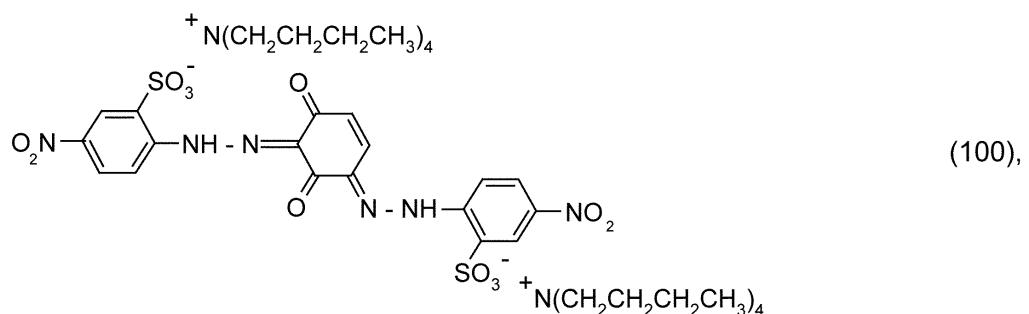
、直鎖もしくは分枝鎖C₂～C₁₄アルキルであって、置換基R₁～R₄の少なくとも一つは、非置換であるか、またはヒドロキシルもしくはアミノ置換され、場合により酸素原子で中断された、直鎖もしくは分枝鎖C₂～C₁₄アルキルであり、Xは、ハロゲンまたは-OHである]である]

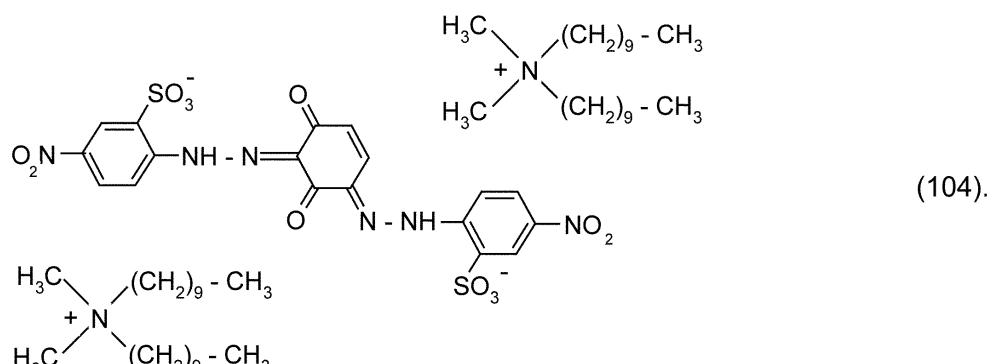
で示される、染料。

【請求項2】

式(100)～(104)：

【化5】



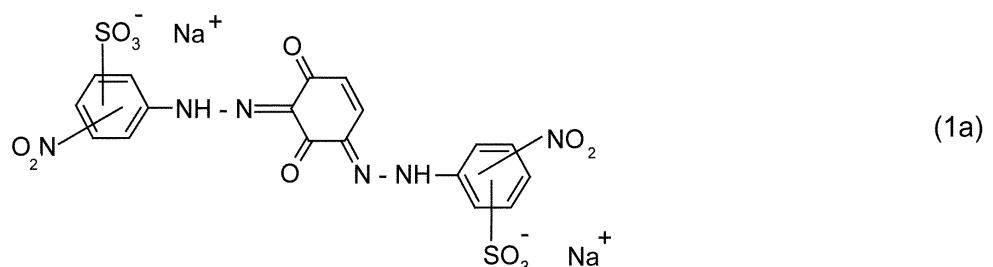


で示される、請求項 1 記載の染料。

【請求項 3】

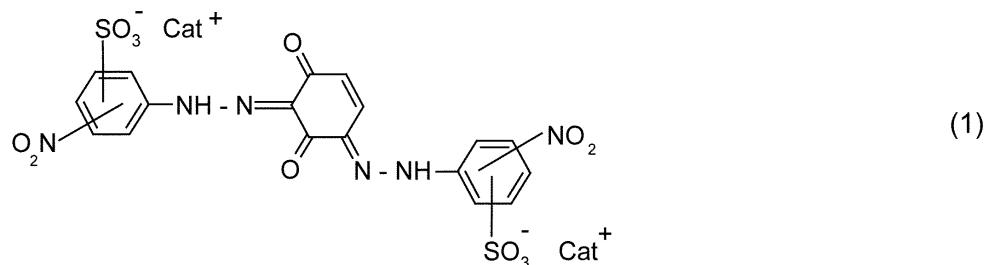
請求項 1 記載の式 (1) の染料を製造する方法であって、有機溶媒 / 水の媒体中で、式 (1a) :

【化 6】



で示される染料を、陽イオン Cat^+ を含む有機アンモニウム化合物を用いて塩に変換して、式 (1) :

【化 7】



[式中、 Cat^+ は、請求項 1 記載の有機陽イオンである]

の染料を形成する工程を含む方法。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の式 (1) の染料を含むプリント用着色剤、プリント用ペーストまたはプリント用インク。

【請求項 5】

半合成または合成疎水性纖維材料を浸染もしくはプリントする方法であって、請求項 1 又は 2 に記載の式 (1) の 1 種類またはそれ以上の染料を、該材料に塗布もしくは混和する工程を含む方法。

【請求項 6】

紙、プラスチックフィルムまたは金属箔に着色もしくはプリントする方法であって、請求項 1 又は 2 に記載の式 (1) の染料 1 種類またはそれ以上を、該材料に塗布もしくは混和する工程を含む方法。

【請求項 7】

請求項 1 又は 2 に記載の式 (1) の染料の使用であって、半合成もしくは合成疎水性纖維材料、紙、プラスチックフィルムまたは金属箔の着色もしくはプリントの際の使用。

10

20

30

40

50

【請求項 8】

請求項5又は6に記載の方法あるいは請求項7に記載の使用によって着色またはプリントされた材料。

【請求項 9】

インクジェットプリンターにおける請求項4記載のプリント用インクの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機溶媒に可溶性である、アゾ化合物に基づく染料、それを製造する方法、ならびに有色プラスチックまたは重合体有色粒子の製造における、またプリント用インク、プリント用着色剤、コーティング組成物および木材染色液としての、その使用に関するものである。 10

【0002】

本発明の目的は、有機溶媒に易溶性であって、優れた溶解度、強い色の濃さ、および優れた光堅牢性を有し、たとえば、可溶性プリント用染料および木材染色液として、また極性プラスチックの着色に用いることができ、水には難溶性である、重金属を含まない染料を提供することである。これは、現在公知である重金属無含有化合物を用いては達成することができない。

【0003】

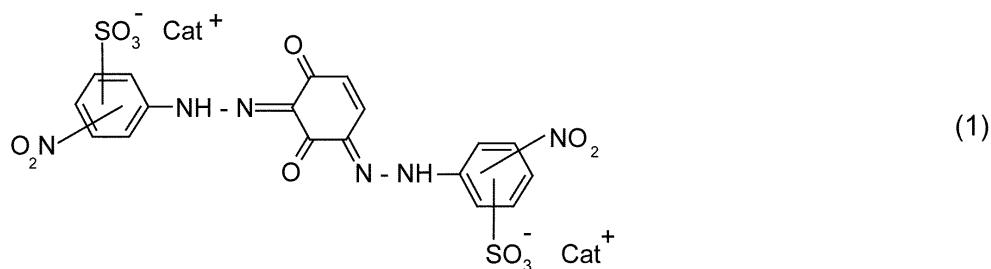
ここに、特定の有機塩の形態をなす本発明による染料は、上記の目的を実質的な程度にまで達成することが驚異的にも見出された。 20

【0004】

上記により、本発明は、式(1)：

【0005】

【化8】



30

【0006】

[式中、Cat⁺は、有機陽イオンである]

で示される染料に関するものである。

【0007】

有機陽イオンであるCat⁺は、たとえば、18-クラウン-6Na⁺(式

【0008】

【化9】

40



【0009】

の化合物)、またはN(R₅, R₆, R₇, R₈) [R₅~R₈は、それぞれ互いに独立して、水素、C₁~C₁₆アルキルもしくはC₁~C₄アルコールである]である。

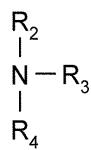
【0010】

Cat⁺は、好ましくは、式：

50

【0011】

【化10】



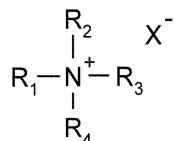
【0012】

で示されるアミンのか、または式：

【0013】

【化11】

10



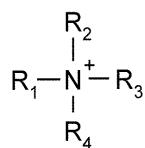
【0014】

で示されるアンモニウム化合物のアンモニウム陽イオン：

【0015】

【化12】

20



【0016】

[式中、R₁、R₂、R₃およびR₄は、それぞれ互いに独立して、水素、あるいは非置換であるか、またはヒドロキシルもしくはアミノ置換され、場合により酸素原子で中断された、直鎖もしくは分枝鎖C₂～C₁₄アルキルであって、置換基R₁～R₄の少なくとも一つは、非置換であるか、またはヒドロキシルもしくはアミノ置換され、場合により酸素原子で中断された、直鎖もしくは分枝鎖C₂～C₁₄アルキルであり、Xは、ハロゲンまたは-OHである]

30

である。

【0017】

Cat⁺としては、Primene 81R（登録商標）（Rohm & Haasの商品）から誘導された陽イオン、すなわち、高度に分岐したC₁₂～C₁₄アルキル側鎖を有するか、または水酸化C₁～C₁₄テトラアルキルアンモニウム、特に水酸化テラブチルアンモニウムの第一級アミン混合物が特に好適である。陽イオンCat⁺は、混合物の形態であってもよい。

【0018】

Cat⁺は、より格別には+N(CH₂CH₂CH₂CH₃)₄である。

【0019】

40

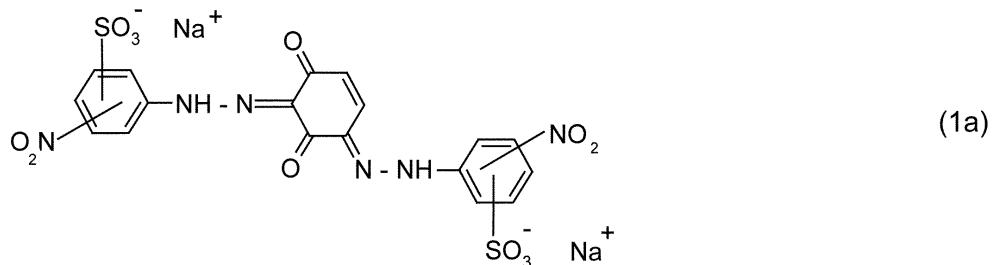
Cat⁺が、少なくとも一つの分枝鎖基を有する有機陽イオンである、式(1)の染料も同様に好ましい。本発明の文脈中では、少なくとも一つの分枝鎖基を有する有機陽イオンCat⁺は、たとえば、分枝鎖C₃～C₁₄アルキル鎖を有する第一級アミン、または少なくとも一つの直鎖もしくは分枝鎖C₃～C₁₄アルキル鎖を有する第二級、第三級もしくは第四級アミンを意味すると解される。

【0020】

式(1)の染料は、それ自体は公知である方法に従って製造することができる。それは、たとえば、有機溶媒／水の媒体中で、式(1a)：

【0021】

【化13】



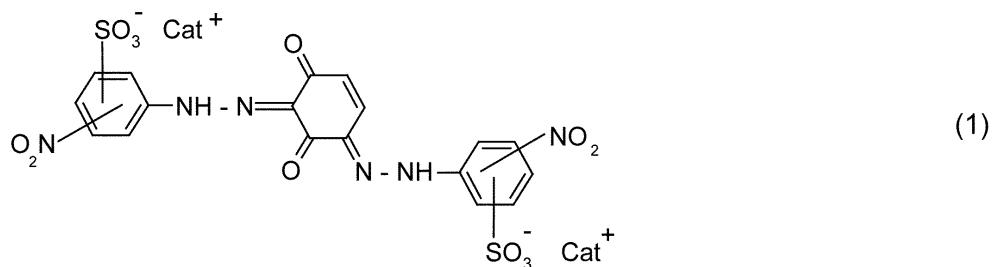
【0022】

10

で示される染料を、陽イオン Cat^+ を含む有機アンモニウム化合物を用いて塩に変換して、式(1)の染料を形成することによって得られる：

【0023】

【化14】



20

【0024】

Cat^+ は、上に示した定義および好適な意味を有する。

【0025】

この場合の溶媒は、たとえば、アルコール、アミド、ケトン、カルボン酸エステル、たとえば酢酸エチル、塩素化炭化水素、たとえば CH_2Cl_2 または CHCl_3 、炭化水素、たとえばヘキサン、ヘプタン、トルエンまたはキシレン、またはアミンのような、極性有機溶媒であることができる。反応温度は、一般的には、室温(約20)ないし用いられる溶媒の沸点であることができる。

30

【0026】

式(1a)の化合物は、公知であるか、またはそれ自体は公知である方式で製造することができる。

【0027】

本発明による染料が溶解できる有機溶媒は、たとえば、直鎖、分枝鎖もしくは環状アルコール、直鎖、分枝鎖もしくは環状ケトン、カルボン酸エステル、トルエン、キシレン、およびたとえば CH_2Cl_2 または CHCl_3 のような塩素化炭化水素である。

【0028】

本発明による染料は、極性溶媒中で、特にメタノール、エタノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトンおよびイソブチルメチルケトン中で特に優れた溶解度を有する。

40

【0029】

本発明は、有色プラスチックまたは重合体有色粒子を製造する方法であって、高分子量の有機材料、および彩色有效量の式(1)の少なくとも1種類の染料を混ぜ合わせることを含む方法にも関するものである。

【0030】

式(1)の染料を用いる高分子量の有機物質の着色は、たとえば、そのような染料を、ロールミル、または混合もしくは粉碎装置を用いて、そのような物質と混合する結果、高分子量の材料中に染料が溶解または微細に分散することによって実施される。そして、混合された染料を伴う高分子量有機材料は、たとえばカレンダ加工、圧縮成形、押出成形

50

、塗装、紡績、流し込みまたは射出成形のような、それ自体は公知である方法に従って加工されて、着色された材料がその最終的形状を獲得する。染料の混合は、実際の加工工程の直前に、粉体の染料、および顆粒化されたか、または粉体の高分子量有機材料、ならびに場合により追加の成分、たとえば添加剤を、押出装置の取入れ帯域に直接、連続的かつ同時に仕込むことによって実施することもできて、成分は、加工の直前に混合される。しかし、一般的には、より均一に着色された物質を得ることができるため、染料は、予め高分子量有機材料に混ぜ込むのが好適である。

【0031】

剛体でない成形品を製造するか、またはその脆性を低減するには、しばしば、いわゆる可塑剤を高分子量化合物に、成形前に混和するのが望ましい。可塑剤としては、たとえば、リン酸、フタル酸またはセバシン酸のエステルを用いてもよい。本発明による方法では、可塑剤は、着色剤の混和の前後に重合体に混和することができる。高分子量有機材料への式(1)の染料の添加に加えて、異なる色調を達成するために、望みの量の更なる染料または他の着色剤を、場合により更なる添加剤、たとえば充填剤または乾燥剤とともに、加えることも可能である。特に纖維または薄膜の形態での、熱可塑性プラスチックを染色するのが好適である。

【0032】

本発明に従って着色することができる、好適な高分子量有機材料は、非常に一般的には、2.5以上の誘電率を有する重合体、特にポリエステル、ポリカーボネート(PC)、ポリスチレン(PS)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン/アクリロニトリル(SAN)およびアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン(ABS)である。特に好ましいのは、ポリエステルおよびポリアミドである。より特に好ましいのは、テレフタル酸およびグリコール、特にエチレングリコールの重縮合によって得られる直鎖芳香族ポリエステル、またはテレフタル酸および1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンの縮合生成物、たとえばポリエチレンテレフタレート(PET)またはポリブチレンテレフタレート(PBT)；またポリカーボネート、たとえば，-ジメチル-4,4-ジヒドロキシジフェニルメタンおよびホスゲンから得られるもの、またはポリ塩化ビニルおよびポリアミドに基づく重合体、たとえばポリアミド-6またはポリアミド-6,6である。

【0033】

本発明による染料は、上記の材料、特にポリエステルおよびポリアミドである材料に、非常に優れた使用堅牢性の特性、特に光に対する優れた堅牢性を有する濃い色調を付与する。

【0034】

本発明による式(1)の染料は、半合成および特に合成疎水性纖維材料、より格別には織物材料をプリントするのに、また紙、プラスチック薄膜または金属箔、特にアルミニウム箔をプリントするのに用いることもできる。

【0035】

考慮に入れられる半合成織物材料は、特に、2.5酢酸セルロースおよび三酢酸セルロースである。

【0036】

合成疎水性織物材料は、特に、直鎖芳香族ポリエステル、たとえばテレフタル酸およびグリコール、特にエチレングリコールのポリエステル、またはテレフタル酸および1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサンの縮合生成物；ポリカーボネート、たとえば，-ジメチル-4,4-ジヒドロキシジフェニルメタンおよびホスゲンから得られるポリカーボネート；ならびにポリ塩化ビニルおよびポリアミドに基づく纖維からなる。

【0037】

本発明による染料は、ポリエステル/羊毛およびポリエステル/セルロース性纖維の混紡をプリントするのにも非常に適切である。

【0038】

10

20

30

40

50

該織物材料は、様々な加工形態、たとえば纖維、原糸または不織布の形態、織布または編物の形態をなすことができる。

【0039】

本発明による染料は、使用前に染料調合物へと転換するのが好都合である。そのためには、染料を、その粒径が平均して $0.1 \sim 1.0$ ミクロン(μm)になるように粉碎する。粉碎は、分散剤の存在下で実施することができる。たとえば、乾燥した染料は、分散剤とともに粉碎するか、または分散剤とともにペースト形態に捏和し、次いで減圧下でか、または噴霧によって乾燥する。そうして得られた調合物は、水を加えた後に、プリント用着色剤またはプリント用ペーストを製造するのに用いることができる。

【0040】

本発明は、プリント用着色剤またはプリント用ペーストの製造の際の本発明による染料の、場合によりその他の染料とも併せての使用はもとより、得られたプリント用着色剤またはプリント用ペーストにも関するものである。

【0041】

プリント用着色剤またはプリント用ペーストに加えるべき染料の量は、望みの色の濃さに依存し；概して、プリントしようとする材料を基準にして $0.01 \sim 1.5$ 重量%、特に $0.02 \sim 1.0$ 重量%の量が適切であると判明している。

【0042】

プリントするには、慣用のプリント用元のり、たとえば、改質もしくは非改質天然産物、たとえばアルギン酸塩、ブリティッシュガム、アラビアゴム、クリスタルガム、イナゴマメ粉、トラガカントゴム、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、澱粉、または合成生成物、たとえばポリアクリルアミド、ポリアクリル酸もしくはその共重合体、またはポリビニルアルコールを用いることになる。

【0043】

プリント用ペーストは、望みであれば、酸供与体、たとえばブチロラクトンまたはリン酸水素ナトリウム、防腐剤、金属イオン封鎖剤、乳化剤、有機溶媒、たとえばアルコール、エステル、トルエンおよびキシレン、結合剤、たとえばニトロセルロースおよびビニル共重合体、柔軟剤、たとえばクエン酸、酸化剤、脱気剤、光安定剤およびUV安定剤も含む。

【0044】

プリントするには、プリント用ペーストを、プリントしようとする材料の表面全体か、またはその一部に直接塗布し、慣用的種類のプリント機、たとえばフレキソプリントノインタリオプリント機、オフセットプリント機、輪転機または平版プリント機を用いるのが好都合である。本発明によるプリント用ペーストは、転写プリントにも適切である。

【0045】

本発明による染料は、列挙された材料、特にポリエステル材料に、非常に優れた使用堅牢性の特性を有する均一な色調を付与する。

【0046】

本発明は、プリント用インク、好ましくはインクジェット法に用いられるインクの製造の際の式(1)の染料の使用にも関するものである。

【0047】

本発明は、インクジェットプリント法に用いられる水性インクであって、式(1)の少なくとも1種類の染料を含む水性インクにも関するものである。

【0048】

該インク中に存在する染料の総量は、インクの全重量を基準にして、好ましくは、 $0.5 \sim 3.5$ 重量%、特に $1 \sim 3.0$ 重量%、より特別には $1 \sim 2.0$ 重量%である。特に好適な下限は、 1.2 重量%、特に 1.5 重量%である。特に好適な上限は、 1.5 重量%、特に 1.0 重量%である。

【0049】

該インクは、好ましくは、可溶化剤または保湿剤、たとえば水混和性有機溶媒、たとえ

10

20

30

40

50

ば、C₁～C₄アルコール、たとえばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソブロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールまたはイソブタノール；アミド、たとえばジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミド；ケトンまたはケトンアルコール、たとえばアセトン、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、たとえばテトラヒドロフランまたはジオキサン；含窒複素環化合物、たとえばN-メチル-2-ピロリドンまたは1,3-ジメチル-2-イミダゾリドン；ポリアルキレンゲリコール、好ましくは、100～800の分子量を有する低分子量ポリエチレンゲリコール、たとえばジエチレンゲリコール、トリエチレンゲリコール、テトラエチレンゲリコール、ポリエチレンゲリコール200、ポリエチレンゲリコール300、ポリエチレンゲリコール400またはポリエチレンゲリコール600、特に150～400の分子量を有するもの、または低分子量ポリプロピレンゲリコール、たとえばジプロピレンゲリコール、トリプロピレンゲリコール、ポリプロピレンゲリコールP400またはポリプロピレンゲリコールP425；ポリアルキレンゲリコールのC₁～C₄アルキルエーテル、たとえばジエチレンゲリコールモノブチルエーテル、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-(2-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；C₂～C₆アルキレンゲリコールまたはチオグリコール、たとえばエチレンゲリコール、プロピレンゲリコール、ブチレンゲリコール、1,5-ペンタンジオール、チオジグリコール、ヘキシレンゲリコール；更にはポリオール、たとえばグリセリンまたは1,2,6-ヘキサントリオール；あるいは多価アルコールのC₁～C₄アルキルエーテル、たとえば2-メトキシエタノールまたは1-メトキシプロパン-2-オールを含む。
10

【0050】

より格別には、該インクは、150～400の分子量を有するポリエチレンゲリコール、ジエチレンゲリコールモノブチルエーテル、N-メチル-2-ピロリドンおよびグリセリン、特にテトラエチレンゲリコール、ポリエチレンゲリコール400、ジエチレンゲリコールモノブチルエーテルおよびグリセリンからなる群からの少なくとも1種類の可溶化剤または保湿剤を、通常、インクの全重量を基準にして2～30重量%、特に5～25重量%、より格別には20～25重量%の量で含む。

【0051】

該インクは、可溶化剤、たとえば-カプロラクタムを更に含んでもよい。
30

【0052】

本発明によるインク中の保湿剤としては、たとえば、好ましくは0.1～30重量%、特に2～30重量%の量での、尿素、または乳酸ナトリウム（好都合には50～60%水溶液の形態で）ならびにグリセリンおよび/またはプロピレンゲリコールの混合物も考慮に入れられる。

【0053】

該インクは、天然または合成起源の増粘剤を、とりわけ粘度を調整するために含んでもよい。

【0054】

列挙され得る増粘剤の例は、商業的に入手可能なアルギン酸増粘剤、澱粉エーテルおよびイナゴマメ粉エーテル、特にアルギン酸ナトリウム（それ自体でか、または改質セルロース、たとえばメチル-、エチル-、カルボキシメチル-、ヒドロキシエチル-、メチルヒドロキシエチル-、ヒドロキシプロピル-またはヒドロキシプロピルメチル-セルロースとの、特に、好ましくは20～25重量%のカルボキシメチルセルロース混合物としてのそれ）を包含する。合成増粘剤としては、たとえば、ポリ(メタ)アクリル酸またはポリ(メタ)アクリルアミドを基剤とするものが更に列挙され得る。
40

【0055】

該インクは、そのような増粘剤を、インクの全重量を基準にして、たとえば、0.01～2重量%、特0.01～1重量%、より格別には0.01～0.5重量%の量で含有する。
50

【0056】

該インクは、緩衝物質、たとえばホウ砂、ホウ酸塩、リン酸塩、ポリリン酸塩またはクエン酸塩も含んでよい。列挙され得る例は、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、更にはクエン酸ナトリウムである。それらは、たとえば4~9、特に5~8.5のpH値を確立するために、インクの全重量を基準にして、特に0.1~3重量%、より格別には0.1~1重量%の量で用いられる。

【0057】

該インク中に存在し得る更なる添加剤は、界面活性剤または潤滑剤である。

【0058】

考慮に入れられる界面活性剤または潤滑剤は、商業的に入手可能な陰イオンまたは非イオン界面活性剤である。

10

【0059】

更に、該インクは、慣用の添加剤、たとえば、消泡剤、または特に真菌および/または細菌の増殖を抑制する物質を更に含んでもよい。そのような添加剤は、通常、インクの全重量を基準にして0.01~1重量%の量で用いられる。

【0060】

考慮に入れられる防腐剤は、ホルムアルデヒド発生剤、たとえばパラホルムアルデヒドおよびトリオキサン、特にホルムアルデヒド水溶液、たとえば30~40重量%ホルムアルデヒド水溶液、イミダゾール化合物、たとえば2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾール、チアゾール化合物、たとえば1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンまたは2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オン、ヨウ素化合物、ニトリル、フェノール、ハロアルキルチオ化合物またはピリジン誘導体、特に1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンまたは2-n-オクチルイソチアゾリン-3-オンである。

20

【0061】

該インクは、慣用の方式で、個々の成分を、たとえば望みの量のエタノールまたは水中で、一緒に混合することによって製造することができる。インク中に存在する懸濁質および不溶性成分は、たとえば0.2~0.5μmの孔径を有するフィルター越しの濾過によって、除去する。

【0062】

30

1~40mPa秒、特に1~20mPa秒、より格別には1~10mPa秒の粘度を有するインクが好ましい。

【0063】

本発明によるインクは、インクを小さい間隙から液滴の形態で絞り出し、平面的基板に仕向けて、その上に画像を形成する、記録システムに用いるのに適切である。適切な基板は、たとえば、紙、プラスチック薄膜または織物纖維材料、好ましくは紙またはプラスチック薄膜、特にプラスチック被覆された紙を包含する。適切な記録システムは、たとえば、紙へのプリントまたは織物へのプリントに用いるための、商業的に入手可能なインクジェットプリンターを包含する。

【0064】

40

本発明によるインクでプリントすることができる紙の例としては、商業的に入手可能なインクジェット紙、写真紙、光沢紙、プラスチック被覆紙、たとえば、Epson Ink-jet Paper、Epson Photo Paper、Epson Glossy Paper、Epson Glossy Film、HP Special Ink-jet Paper、Encad Photo Gloss PaperおよびIlford Photo Paperが列挙され得る。本発明によるインクでプリントすることができるプラスチック薄膜は、たとえば、透明または半透明/不透明のそれである。適切なプラスチック薄膜は、たとえば、3M Transparency Filmである。たとえばEpson Glossy Paperのような、光沢紙が好ましい。

【0065】

50

織物繊維材料としては、特に、窒素含有またはヒドロキシル基含有繊維材料、たとえばセルロース、絹、羊毛または合成ポリアミド、特に絹で製造された、織布布地が考慮に入れられる。

【0066】

インクジェットプリント法の場合、インクの個々の液滴は、ノズルから基板へと制御された方式で吹き付けられる。このために用いられるのは、主として、連続インクジェット法およびドロップオンデマンド法である。連続インクジェット法の場合、液滴は、連続的に生成されて、プリント操作に必要とされない液滴は、受容器に放出され、再循環される。一方、ドロップオンデマンド法の場合、液滴は、所望に応じて生成され、プリントに用いられる；すなわち、液滴は、プリント操作に必要とされるときにのみ生成される。液滴の生成は、たとえば、圧電インクジェットヘッドまたは熱エネルギー（バブルジェット）を用いて実施することができる。本発明による方法のためには、圧電インクジェットヘッドによるプリントが好ましいが、連続インクジェット法によるプリントも好適である。10

【0067】

本発明は、本発明による染料の、上に列挙された使用、たとえば半合成または合成疎水性織物材料、特に織物材料をプリントする方法における使用であって、本発明による染料を該材料に塗布することを含む使用にも関するものである。列挙された疎水性繊維材料は、好ましくは、織物用ポリエステル材料である。本発明による方法によって処理することができる更なる基板、および好適な工程条件は、上記で、本発明による染料の使用に関する更に詳しい説明中に見出すことができる。20

【0068】

本発明は、該方法を用いてプリントされた、疎水性繊維材料、好ましくはポリエステル織物材料、紙、またはプラスチック薄膜もしくは金属箔にも関するものである。

【0069】

本発明による式(1)の染料は、その他の記録法、たとえば熱転写プリントにも更に適切である。

【0070】

以下の実施例は、本発明を例示するのに役立つ。別途指示されない限り、部は重量部であり、百分率は重量百分率である。温度は、摂氏で示される。重量部と体積部との関係は、グラムと立方センチメートルとのそれと同じである。30

【0071】

実施例 1

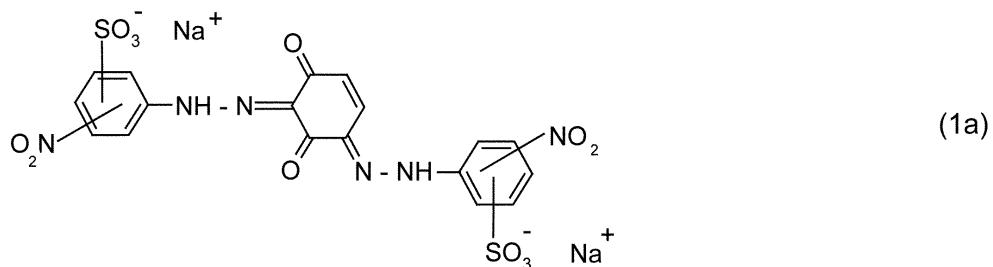
ジアゾ化

スルホン化フラスコ内で、2-スルホ-4-ニトロアニリンのナトリウム／アンモニウム塩(86%)298.8gを、脱塩水4,800ml中に攪拌しつつ加え、次いで、塩酸(37%)130mlを加えた。次いで、氷浴を用いて、0~5への冷却を実施し、4M硝酸ナトリウム278.4mlを、15分間にわたって加えた。混合物を、更に1時間攪拌した。過剰な硝酸ナトリウムを、1Mアミノスルホン酸を用いて破壊した。次いで、pH値を、30%NaOHを用いて2.5に上昇させた。レゾルシノール60gおよび水1,200mlの溶液を、30分間にわたって滴加し、その間、pH値を約3に保った。温度は、540

の範囲内のままであった。25分後、温度を10に、またpH値を5に上昇させた。次いで、橙赤色の懸濁液を、約1時間攪拌し、必要なときは、過剰なジアゾを、少量のレゾルシノールを用いて分解した。反応混合物を、室温で12時間更に攪拌し、次いで、濾取り、次いで20%塩化ナトリウム溶液100mlで洗浄した。次いで、フィルターケーキを、減圧下、70で12時間乾燥した。式(1a)：

【0072】

【化15】



【0073】

の化合物315gを得た。

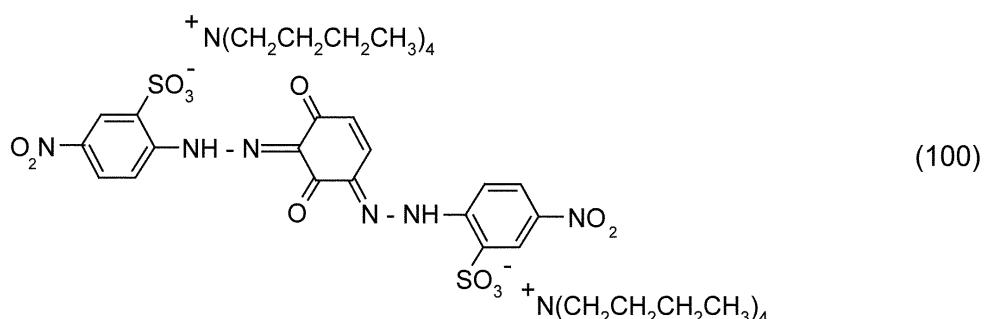
【0074】

塩変換(0.01mol)

脱塩水200mlを、初期投入量として四つロスルホン化フラスコに導入し、40℃に加熱した。式(1a)の化合物7.36gを、一部分ずつこれに加えた。懸濁液を、1N水酸化ナトリウム溶液を用いて、pH7.0に調整したところ、溶液になった。次いで、イソブチルメチルケトン300mlおよび臭化テトラブチルアンモニウム(98%)7.73gを逐次加え、混合物を68℃の内部温度まで加熱した。次いで、ギ酸(100%)を用いて、pH値を3.5に調整し、その後15~20分間攪拌した。有機相を、分液漏斗内で分離し、次いで完全に濃縮した。式(100):

【0075】

【化16】



【0076】

の橙色の染料10.4g(理論値の89.5%)を得た。

【0077】

実施例2

ガラスビーカー内で、2-スルホ-4-ニトロアニリン(81.5%)52.5gを、脱塩水800ml中に攪拌しつつ加え、次いで、37%塩酸7mlを加えた。次いで、氷浴を用いて、0~5℃への冷却を実施し、4M硝酸ナトリウム46.4mlを、少量(約2ml)の塩酸を同時に加えつつ、45分間にわたって加えた。混合物を、40分間更に攪拌した。過剰な硝酸ナトリウムを、1Mアミノスルホン酸を用いて破壊した。

【0078】

カップリング

ガラスビーカー内の脱塩水100mlに、レゾルシノール10.0g(Fluka purum)を溶解した。次いで、得られたカップリング溶液を、氷冷ジアゾニウム溶液に30分間にわたって加え、その間、pH値を、炭酸水素ナトリウムの添加によって2.3~3.7に保った。濃密な橙赤色の懸濁液が得られた。次いで、pH値を、炭酸水素ナトリウムを用いて6.4に調整し、脱塩水100mlで希釈した。懸濁液を、150分間更に攪拌し、次いで濾過し、その後、12%塩化ナトリウム溶液200mlで洗浄した。フィルター-キを、真空キャビネット内で70℃で12時間乾燥した。式(1a)の化合物74gを得た。

10

20

30

40

50

【0079】

塩変換 (0.016 mol)

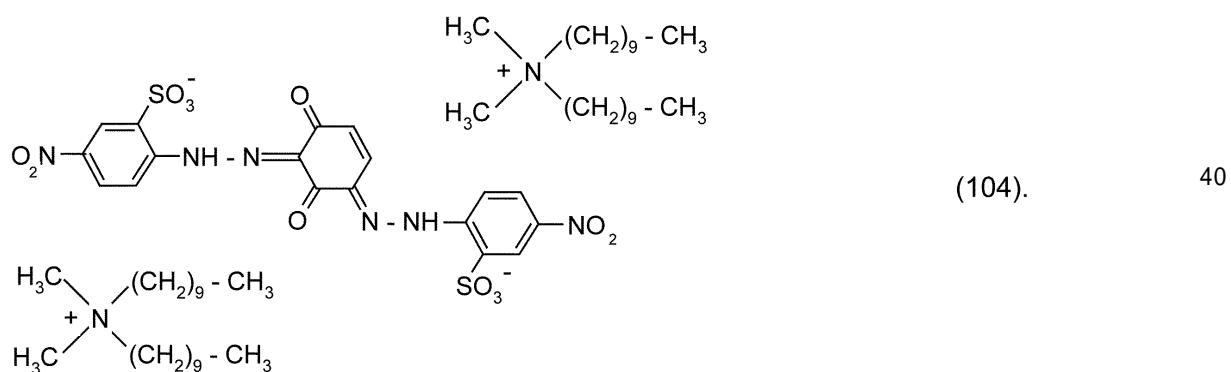
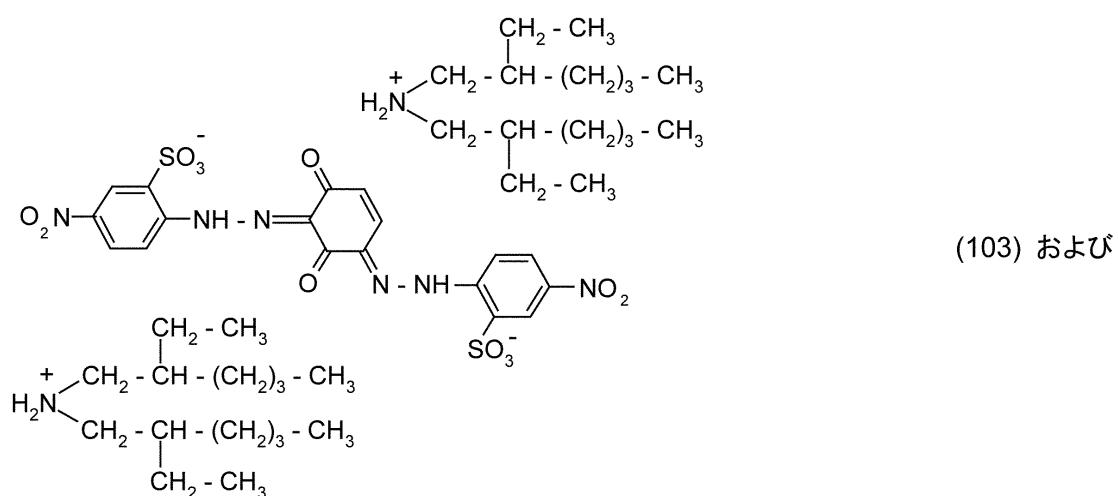
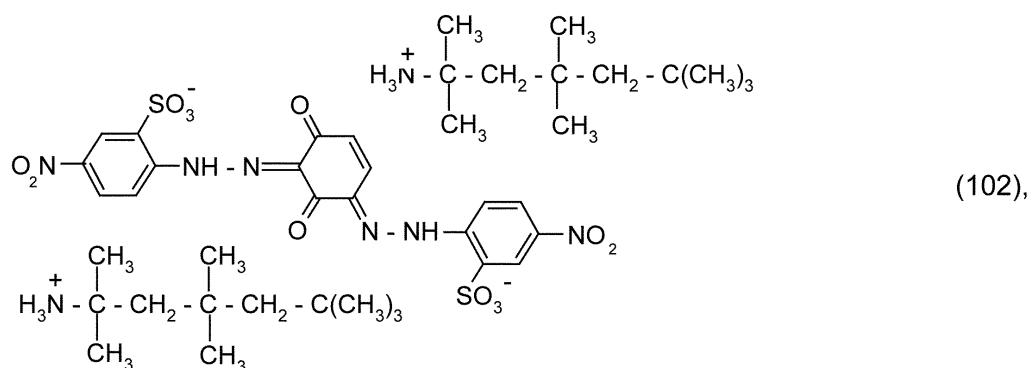
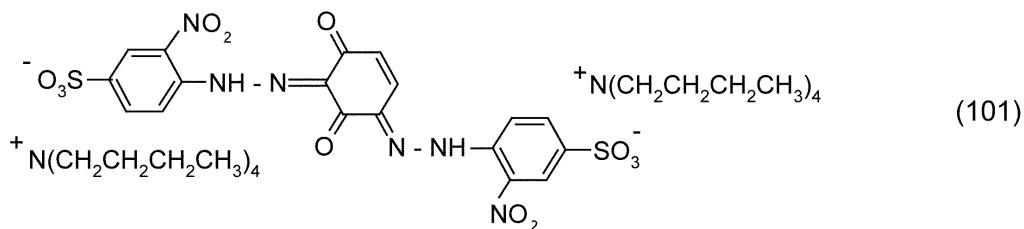
脱塩水250mlを、初期投入量として四つ口スルホン化フラスコに導入し、70℃に加熱した。式(1a)の化合物11.0gをこれに一部分ずつ加えた。懸濁液を、1N水酸化ナトリウム溶液を用いて、pH7.0に調整したところ、溶液になった。次いで、酢酸エチル150mlおよび臭化テトラブチルアンモニウム(98%)12.5gを逐次加え、混合物を、68℃の内部温度まで加熱した。有機相を、分液漏斗内で分離した。水相を、酢酸エチル100mlを用いて再度抽出した。次いで、有機相を完全に濃縮した。式(100)の橙色の染料14.7g(理論値の83%)を得た。

【0080】

実施例1および2と同様にして、下式の染料を製造した：

【0081】

【化17】



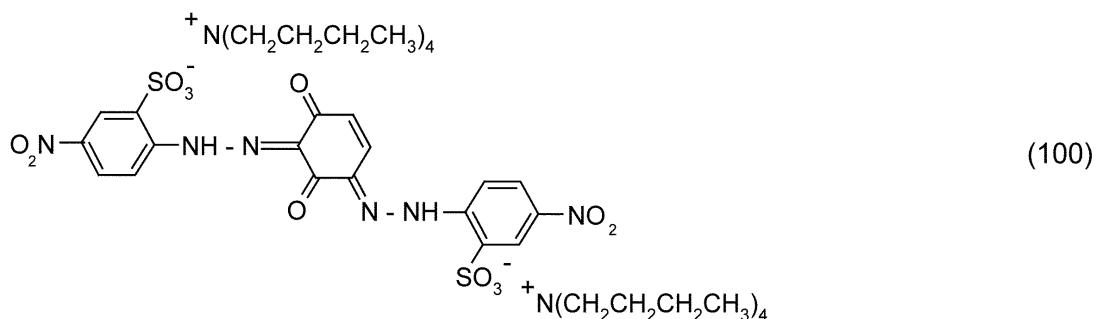
【0082】

プリント用着色剤の例1:

3.0重量%の式(100):

【0083】

【化18】



10

【0084】

の染料を97.0重量%の配合物(12.0重量%のNC AH 27(20%ATBC)[ニトロセルロース、エタノールに可溶、20重量%のアセチルトリプチルシトラートを含有]、2.0重量%のHercolyn DE[撥水剤]、10.0重量%のエトキシプロパノール、20.0重量%の酢酸エチル、および56.0重量%のエタノールからなる)に、均質になるまで攪拌しつつ加えた。

【0085】

このプリント用着色剤は、鮮やかな濃い帯赤黄色の着色を、紙、プラスチック薄膜または金属箔に与えた。

【0086】

20

プリント用着色剤の例2:

3.0重量%の式(100)の染料を97.0重量%の配合物(14.0重量%のビニライトVYHM(UCC)[塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体(85%/15%)]、10.0重量%のエトキシプロパノール、および76.0重量%のMEK[メチルエチルケトン]からなる)に、均質になるまで攪拌しつつ加えた。

【0087】

このプリント用着色剤は、鮮やかな濃い帯赤黄色の着色を、紙、プラスチック薄膜または金属箔に与えた。

【0088】

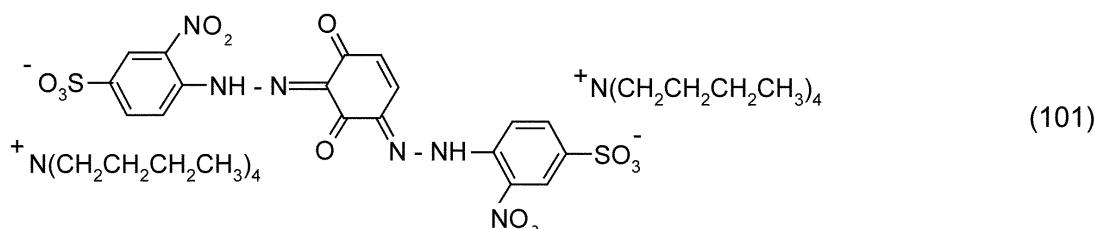
30

プリント用着色剤の例3:

3.0重量%の式(101):

【0089】

【化19】



40

【0090】

の染料を97.0重量%の配合物(12.0重量%のNC AH 27(20%ATBC)[ニトロセルロース、エタノールに可溶、20重量%のアセチルトリプチルシトラートを含有]、2.0重量%のHercolyn DE[撥水剤]、10.0重量%のエトキシプロパノール、20.0重量%の酢酸エチル、および56.0重量%のエタノールからなる)に、均質になるまで攪拌しつつ加えた。

【0091】

このプリント用着色剤は、鮮やかな濃い帯赤黄色の着色を、紙、プラスチック薄膜または金属箔に与えた。

【0092】

50

プリント用着色剤の例 4 :

3 . 0 重量%の式(100)の染料を97 . 0 重量%の配合物(11 . 0 重量%のニトロセルロースA400、9 . 0 重量%のDowanol PM(A)(酢酸メトキシプロピル)、20 . 0 重量%の酢酸エチル、および60 . 0 重量%のエチルアルコールからなる)に、均質になるまで攪拌しつつ加えた。

【0093】

このプリント用着色剤は、鮮やかな濃い帯赤黄色の着色を、紙、プラスチック薄膜または金属箔に与えた。

【0094】**プリント用着色剤の例 5 :**

10

3 . 0 重量%の式(100)の染料を97 . 0 重量%の配合物(6 . 5 重量%のMovital B20H(塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体)、1 . 5 重量%のForaly n 5020-F(光沢向上のための添加剤)、30 . 0 重量%のエトキシプロパノール、40 . 0 重量%のDowanol PM(A)(酢酸メトキシプロピル)、および22 . 0 重量%のジアセトンアルコールからなる)に、均質になるまで攪拌しつつ加えた。

【0095】

このプリント用着色剤は、鮮やかな濃い帯赤黄色の着色を、紙、プラスチック薄膜または金属箔に与えた。

【0096】**溶媒含有木材染色液の例 :**

20

3 . 0 重量部の式(100)のアゾ染料、40 . 0 重量部のエチルアルコール、40 . 0 重量部の1 - メトキシ - 2 - プロパノール、および17 . 0 重量部のイソプロパノール。

【0097】

上の例に従って得られた木材染色液を、セイヨウトネリコの10×5 . 5 cmの木片に塗装用刷毛を用いて塗布した。染色された木片を、空气中で12時間乾燥した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I
D 0 6 P 5/00 (2006.01)	D 0 6 P 5/00 1 1 1 A
B 4 1 M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 E
B 4 1 J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

(74)代理人 100116919

弁理士 斎藤 房幸

(72)発明者 ルッフ, トーマス

スイス国、ツェーハー - 2 8 0 0 デレモン、リュ・デ・ルガン 1 0

(72)発明者 ルッターバッハ, ウルズラ

スイス国、ツェーハー - 4 1 5 3 ライナッハ、タールアッカーシュトラーセ 3 6

審査官 松元 麻紀子

(56)参考文献 特開昭 5 8 - 1 7 3 1 7 1 (J P , A)

特公昭 4 7 - 0 5 0 7 6 6 (J P , B 1)

英国特許出願公開第 0 0 9 3 2 0 2 4 (G B , A)

英国特許出願公開第 0 1 0 5 1 2 1 9 (G B , A)

特公昭 5 4 - 0 1 1 3 4 8 (J P , B 2)

特開昭 5 5 - 1 1 0 1 6 0 (J P , A)

特許第 0 1 2 5 3 1 4 (J P , B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 44/06
B41J 2/01
B41M 5/00
C09D 11/00
C09J 11/06
D06P 1/06
D06P 3/52
D06P 5/00
CA/REGISTRY(STN)