



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.

C09D 11/02 (2006.01)

(45) 공고일자	2007년02월05일
(11) 등록번호	10-0677760
(24) 등록일자	2007년01월26일

(21) 출원번호	10-2001-7009130	(65) 공개번호	10-2001-0102983
(22) 출원일자	2001년07월20일	(43) 공개일자	2001년11월17일
심사청구일자	2005년01월10일		
번역문 제출일자	2001년07월20일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB2000/000061	(87) 국제공개번호	WO 2000/43451
국제출원일자	2000년01월11일	국제공개일자	2000년07월27일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨, 시에라리온,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프리스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우,

(30) 우선권주장

9901417.7

1999년01월21일

영국(GB)

(73) 특허권자

후지필름 이미징 컬러伦츠 리미티드

영국 맨체스터 앰9 8제트에스 블랙클리 혁사곤 타워 피오 박스 42

(72) 발명자

브래드베리로이

영국, 맨체스터 앰98제트에스, 블랙클리, 피.오.박스42, 혁사곤하우스

미스트라이프라할라드마니브하이

영국, 맨체스터 앰98제트에스, 블랙클리, 피.오.박스42, 혁사곤하우스

(74) 대리인

리엔목특허법인

심사관 : 김봉기

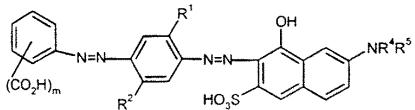
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 디스아조 염료 및 이들을 함유하는 잉크

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식(1)의 디스아조계 화합물 또는 이의 염에 관한 것이다.

[화학식 1]



식중, m은 1,2 또는 3이고;

R¹ 및 R²는, 이 중 적어도 하나가 -OH 그룹을 포함하는 것을 조건으로, 각각 독립적으로 임의 치환된 알콕시이며;

R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 H, 임의 치환된 알킬 또는 임의 치환된 아릴이다.

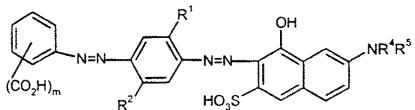
이 화합물은 잉크 및 프린팅 잉크용 염료로 유용하다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식(1)의 디스아조계 화합물의 염:

[화학식 1]



식중, m은 2 또는 3이고;

R¹ 및 R²는 이 중 적어도 하나가 -OH 그룹을 포함하는 것을 조건으로 각각 독립적으로 임의 치환된 알콕시이며;

R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 H, 임의 치환된 알킬 또는 임의 치환된 아릴이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, R⁴ 및 R⁵가 H인 디스아조계 화합물의 염.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, R¹ 및 R²는 이 중 적어도 하나가 -OH 그룹을 포함하는 것을 조건으로 각각 독립적으로 임의 치환된 C₁₋₄-알콕시이고 상기 치환체는 -NH₂; 할로; 에스테르; -O-C₁₋₄-알킬; -CO₂H; -SO₃H; -OR³; 및 -SR³ 중에서 선택되며 상기 각 R³는 독립적으로 H 또는 C₁₋₄-알킬인 디스아조계 화합물의 염.

청구항 4.

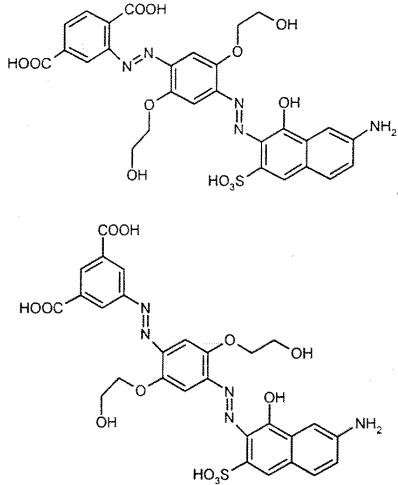
제1항 또는 제2항에 있어서, R¹ 및 R²가 모두 -OH 그룹을 포함하는 디스아조계 화합물의 염.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, m은 2이고; R¹ 및 R² 중 하나가 -OC₁₋₄-알킬-OH이고, 다른 하나가 -OC₁₋₄-알킬 또는 -O-C₁₋₄-알킬-OH이며, R⁴ 및 R⁵가 H인 디스아조계 화합물의 염.

청구항 6.

제1항에 있어서, 하기 식 중 어느 하나를 갖는 디스아조계 화합물의 염.

**청구항 7.**

제1항에 따른 화합물의 염 및 액체 매질, 또는 제1항에 따른 화합물의 염 및 융점이 60 – 125°C인 고체 매질을 포함하는 잉크.

청구항 8.

제7항에 있어서, 블랙, 시안 및 옐로우 착색제로부터 선택된 추가 착색제를 포함하는 잉크.

청구항 9.

제1항에 따른 화합물의 염을 함유하는 잉크를 잉크 젯 프린터를 사용하여 기판에 도포하는 것을 포함하는 기판에 이미지를 프린팅하는 방법.

청구항 10.

제7항 또는 제8항에 따른 잉크를 프린트한 종이.

청구항 11.

제7항 또는 제8항에 따른 잉크를 함유한, 임의로 리필가능한 잉크 젯 프린터 카트리지.

청구항 12.

제1항 또는 제2항에 따른 화합물의 염을 프린트한 종이.

청구항 13.

제9항에 따른 방법에 의하여 프린트한 종이.

청구항 14.

제7항 또는 제8항에 따른 잉크를 프린트한 오버헤드 프로젝터 슬라이드.

청구항 15.

제1항 또는 제2항에 따른 화합물의 염을 프린트한 오버헤드 프로젝터 슬라이드.

청구항 16.

제9항에 따른 방법에 의하여 프린트한 오버헤드 프로젝터 슬라이드.

청구항 17.

제7항 또는 제8항에 따른 잉크를 프린트한 직물 재료.

청구항 18.

제1항 또는 제2항에 따른 화합물의 염을 프린트한 직물 재료.

청구항 19.

제9항에 따른 방법에 의하여 프린트한 직물 재료.

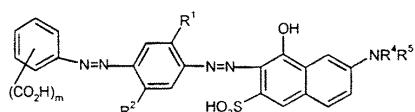
명세서

본 발명은 염료로 사용하기 적당한 화합물, 잉크 및 잉크젯 프린팅("IJP")에 이를 사용하는 용도에 관한다. IJP는 노즐을 기판에 접촉시킴 없이 미세한 노즐을 통하여 잉크 방울을 통과시키는 논-임팩트 프린팅 기법이다. 일본 제06 220377호(Mitsubishi Kasei Corporation)는 1-하이드록시-3-설포-7-아미노나프탈렌 및 치환된 아닐린에서 유도된 혹은 치환된 비스아조 화합물을 포함하는 잉크젯 프린팅용 레코딩 액체에 대하여 기술하고 있다. 이 레코딩 액체는 여러 기관에 도포할 때 완전히 만족스러운 내성을 나타내지 않는다.

IJP에 사용되는 염료 및 잉크에 대하여 요구되는 성능 조건은 많이 있다. 예를 들어 이들은 내수성, 내광성 및 광학 밀도가 양호한 선명하고 번짐 없는 이미지를 제공하는 것이 바람직하다. 잉크는 종종 번짐을 방지하기 위하여 기관에 도포될 때 빠르게 건조될 것이 요구되나 프린터 작동을 중단시킬 것이므로 잉크젯 노즐의 끝에 외피를 형성해서는 안된다. 잉크는 또한 미세한 노즐을 블록킹 할 수 있는 침전물을 생성시키거나 분해됨 없이 시간에 따른 저장 안정성이 있어야 한다.

본 발명은 하기 화학식(1)의 디스아조계 화합물 또는 이의 염을 제공한다.

화학식 1



식중, m은 1, 2 또는 3이고;

R¹ 및 R²는 이 중 적어도 하나가 -OH 그룹을 포함하는 것을 조건으로 각각 독립적으로 임의 치환된 알콕시이며;

R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 H, 임의 치환된 알킬 또는 임의 치환된 아릴이다.

바람직하게는 m은 1이다.

R¹ 및 R²는 이 중 적어도 하나가 -OH 그룹을 포함하는 것을 조건으로 바람직하게는 각각 독립적으로 임의 치환된 C₁₋₄-알콜이다. R¹ 및 R² 중 적어도 하나가 -OH 그룹을 포함하는 것을 조건으로 R¹, R², R³ 및 R⁴ 상에 존재할 수 있는 임의 치환체는 바람직하게는 -NH₂; 할로, 특히 Cl, Br 및 F; 에스테르, 특히 -CO₂-C₁₋₄-알킬; -O-C₁₋₄-알킬; -CO₂H; -SO₃H; -OR³; 및 -SR³ 중에서 선택되고 각 R³는 독립적으로 H 또는 C₁₋₄-알킬이다.

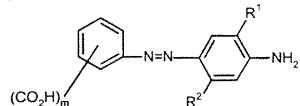
바람직하게는 R¹ 및 R² 둘다 -OH 그룹을 포함한다.

바람직하게는 R⁴ 및 R⁵는 각각 독립적으로 H, 임의 치환된 C₁₋₄-알킬 또는 임의 치환된 페닐, 더 바람직하게는 H 또는 카복시 및 설포에서 선택된 1-2개의 그룹을 포함하는 페닐 또는 C₁₋₄-알킬이다. 더 바람직하게는 R⁴ 및 R⁵는 모두 H이다.

특히 바람직한 구체예에서, m은 1 또는 2이고; R¹ 및 R² 중 하나는 -OC₁₋₄-알킬-OH이고, 다른 하나는 -OC₁₋₄-알킬 또는 -O-C₁₋₄-알킬-OH이며; R⁴ 및 R⁵는 H이다.

화학식(1)의 화합물은 하기 화학식(2)의 화합물을 디아조화하여 디아조늄염을 얻고 이렇게 얻어진 디아조늄염을 1-하이드록시-3-설포-7-아미노나프탈렌과 커플링시켜 제조할 수 있을 것이다.

화학식 2



식중, R¹, R² 및 m은 전술한 바와 같음.

R¹ 및/또는 R² 상의 하이드록시 그룹(들)은 예를들어 산성 또는 염기성 보호 그룹을 사용하여 디아조화시 보호될 수 있을 것이다. 아세톡시 보호 그룹이 특히 편리하고 비싸지 않다.

디아조화는 바람직하게는 6°C 이하, 더 바람직하게는 -10 내지 5°C의 온도에서 수행한다. 바람직하게는 디아조화는 물에서, 바람직하게는 7 이하의 pH에서 수행한다. 예를들어 HCl 또는 H₂SO₄와 같은 희석 무기산을 사용하여 의도하는 산성 조건을 얻을 수 있을 것이다.

화학식(2)의 화합물은 카복시 아닐린 화합물을 디아조화하고 R¹ 및 R² 그룹을 함유하는 아닐린 화합물 상에, 각각 2- 및 5- 위치에 커플링시켜 제조할 수 있을 것이다.

바람직한 염은 알카리 금속염(특히, 리튬, 소듐 및 포타슘염), 암모늄 및 치환된 암모늄염 및 이들의 혼합물이다. 특히 바람직한 염은 소듐, 포타슘 및 리튬염, 암모니아 및 휘발성 아민염 및 이들의 혼합물이다. 리튬염은 용해도가 양호하여 독성이 적고 잉크젯 노즐을 블록킹하는 경향이 낮은 특히 저장에 안정한 잉크가 얻어진다.

화합물은 공지된 기법을 사용하여 의도하는 염으로 전환시킬 수 있을 것이다. 예를들어 화합물의 알카리 금속염은 물에 화합물의 알카리 금속염을 용해시키고, 무기산으로 산성화한 다음 암모니아 또는 아민으로 용액의 pH를 pH 9-9.5로 조절하고, 투석 또는 이온 교환 수지를 사용하여 알카리 금속 양이온을 제거함으로써 암모늄 또는 치환된 암모늄 이온일 경우, 염료는 완전히 암모늄염 또는 치환된 암모늄염 형태이고 혼합된 금속염과 암모늄염 또는 치환된 암모늄염이 효과적이거나 반드시 그러하지는 않다.

또 다른 염은 본원에 참고문헌으로 포함되어 있는 미국 제5,830,265호 제1항, 정수(b)에 기술된 카운터 이온을 포함하는 것들이다.

화학식(1)의 화합물은 본 명세서에 나타낸 것 이외의 호변체 형태로 존재할 수 있을 것이다. 이를 호변체는 본 명세서 범위 내 포함된다.

본 발명의 제2의 양상은 화학식(1)의 화합물 또는 이의 염 및 액체 매질 또는 저용점 고체 매질을 포함하는 잉크를 제공한다.

바람직한 잉크는

(a) 0.01-30부의 화학식(1)의 화합물 또는 이의 염; 및

(b) 70-99.99부의 액체 매질 또는 저용점 고체 매질

(모든 부는 중량기준이고 (a)+(b)의 부수는 100임)

을 포함한다.

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

매질이 액체일 경우, 성분(a)는 성분(b)에 완전히 용해된다. 바람직하게는 성분(b)에 대한 성분(a)의 용해도는 20°C에서 10% 이상이다. 이로써 잉크로 사용할 수 있는 액체 염료 농축물의 제조 또는 잉크 제조가 가능하고 저장시 액체 매질 증발이 일어날 경우 염료 침전의 가능성성이 줄어든다.

바람직한 액체 매질은 물, 물 및 유기 용매의 혼합물 및 물이 없는 유기 용매를 포함한다.

액체 매질이 물 및 유기 용매 혼합물을 포함할 경우, 물과 유기용매의 중량비는 바람직하게는 99:1-1:99, 더 바람직하게는 99:1-50:50, 특히 95:5-80:20이다.

물 및 유기 용매의 혼합물내 존재하는 유기 용매는 수흔화성 유기 용매 또는 이러한 용매들의 혼합물인 것이 바람직하다. 바람직한 수흔화성 유기 용매에는 C_{1-6} -알칸올, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 싸이클로펜탄올 및 싸이클로헥산올; 선형 아미드, 바람직하게는 디메틸포름아미드 또는 디메틸아세트아미드; 케톤 및 케톤-알콜, 바람직하게는 아세톤, 메틸 에테르 케톤, 싸이클로헥산온 및 디아세톤 알콜; 수흔화성 에테르, 바람직하게는 테트라하이드로퓨란 및 디옥산; 디올, 바람직하게는 C_{2-12} 를 포함하는 디올, 예를들어 펜탄-1,5-디올, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 펜틸렌 글리콜, 헥실렌 글리콜 및 티오디글리콜 및 올리고- 및 폴리-알킬렌 글리콜, 바람직하게는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜; 트리올, 바람직하게는 글리세롤 및 1,2,6-헥산트리올; 디올의 모노- C_{1-4} -알킬 에테르, 바람직하게는 C_{2-12} 를 가지는 디올의 모노- C_{1-4} -알킬 에테르, 특히 2-메톡시에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)-에탄올, 2-(2-에톡시에톡시)-에탄올, 2-[2-(2-메톡시에톡시)-에탄올, 2-[2-(2-에톡시에톡시)-에톡시]-에탄올 및 에틸렌글리콜 모노알킬에테르; 환식 아미드, 바람직하게는 2-피롤리돈, N-메틸2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 카프로락탐 및 1,3-디메틸이미다졸리돈; 환식 에스테르, 바람직하게는 카프로락톤; 설폭사이드, 바람직하게는 디메틸 설폭사이드 및 설플란이 포함된다. 액체 매질은 바람직하게는 물 및 2 이상, 특히 2-8의 수용성 유기 용매를 포함한다.

특히 바람직한 수용성 유기 용매는 환식 아미드, 특히 2-피롤리돈, N-메틸-피롤리돈 및 N-에틸-피롤리돈; 디올, 특히 1,5-펜탄 디올, 에틸렌글리콜, 티오디글리콜, 디에틸렌글리콜 및 트리에틸렌글리콜; 및 디올의 모노- C_{1-4} -알킬 및 C_{1-4} -알킬 에테르, 더 바람직하게는 C_{2-12} 를 가지는 디올의 모노- C_{1-4} -알킬 에테르, 특히 ((2-메톡시)-2-에톡시)-2-에톡시에탄올이다.

물 및 하나 이상의 유기 용매의 혼합물을 포함하는 다른 적당한 잉크 매질의 예는 미국 제4,963,189호, 제4,703,113호, 제4,626,284호 및 유럽 제4,251,50A호에 기술되어 있다.

액체 매질이 물 없는 유기 용매(즉, 물이 1 중량% 미만)를 포함할 경우, 용매의 끓는점은 바람직하게는 30-200°C, 더 바람직하게는 40-150°C, 특히 50-125°C이다. 유기 용매는 수불흔화성, 수흔화성 또는 이러한 용매들의 혼합물일 수 있을 것이다. 바람직한 수흔화성 유기 용매는 전술한 혹종의 수흔화성 유기 용매 및 이들의 혼합물이다. 바람직한 수불흔화성 용매에는 예를들어 지방족 탄화수소; 에스테르, 바람직하게는 에틸 아세테이트; 염소화된 탄화수소, 바람직하게는 CH_2Cl_2 ; 및 에테르, 바람직하게는 디에틸 에테르; 및 이들의 혼합물이 포함된다.

액체 매질이 수불흔화성 유기 용매를 포함할 경우, 극성 용매가 액체 매질내 화합물의 용해도를 증대시키므로 이를 포함하는 것이 바람직하다. 극성 용매의 예에는 C_{1-4} -알콜이 포함된다. 전술한 것을 참고할때 액체 매질이 물 없는 유기 용매일 경우 케톤(특히 메틸 에틸 케톤) 및/또는 알콜(특히 C_{1-4} -알칸올, 더 특별하게는 에탄올 또는 프로판올)을 포함하는 것이 특히 바람직하다.

물 없는 유기 용매는 단일 유기 용매 또는 둘 이상의 유기 용매의 혼합물일 수 있을 것이다. 매질이 물 없는 유기 용매일 경우, 2-5의 상이한 유기 용매들의 혼합물인 것이 바람직하다. 이로써 잉크의 저장 안정성 및 전조 특성이 양호하게 조절되도록 매질을 선택할 수 있다.

물 없는 유기 용매를 포함하는 잉크 매질은 특히 예를들어 플라스틱, 금속 및 유리와 같은 소수성 및 비흡수성 기판에 프린트할 때 및 빠른 건조 시간이 요구될 때 특히 유용하다.

바람직한 저융점 고체 매질은 60–125°C 범위의 융점을 가진다. 적당한 저융점 고체에는 장사슬 지방산 또는 알콜, 바람직하게는 C_{18–24} 사슬을 포함하는 것 및 세론아미드가 포함된다. 화학식(1)의 화합물은 저융점 고체에 용해되거나 이에 미세하게 분산될 수 있을 것이다.

본 발명 화합물은 우수한 블랙 색상때문에 잉크의 유일한 착색제로 사용할 수 있을 것이다. 그러나 필요하다면 다소 상이한 색상이 특정 용도에 필요할 경우 하나 이상의 추가 착색제와 화합물을 조합할 수 있을 것이다. 추가 착색제는 바람직하게는 염료이다. 추가 착색제가 잉크에 포함될 경우 이들을 바람직하게는 블랙, 시안 및 옐로우 착색제 및 이들의 조합에서 선택된다.

바람직한 블랙 착색제에는 C.I.Food Black 2, C.I.Direct Black 19, C.I.Relative Black 31, PRO-JET Fast Black 2, C.I.Direct Black 195; C.I.Direct Black 168; 및 Lexmark(예를들어 유럽 제0 539 178 A2호, 실시예 1, 2, 3, 4 및 5), Orient Chemicals(예를들어 유럽 제0 347 803 A2호, 5–6페이지, 아조 염료 3, 4, 5, 6, 7, 8, 12, 13, 14, 15 및 16) 및 Seiko Epson Corporation의 특허들에 기술된 블랙 염료가 포함된다.

바람직한 시안 착색제에는 C.I.Direct Blue 199; C.I.Acid Blue 9; C.I.Direct Blue 307; C.I.Relative Blue 71; 및 C.I.Direct Blue 85가 포함된다.

바람직한 옐로우 착색제에는 C.I.Direct Yellow 142; C.I.Direct Yellow 132; C.I.Direct Yellow 86; C.I.Direct Yellow 85; 및 C.I.Acid Yellow 23이 포함된다.

그러나, 앞서 언급한 바와 같이, 통상적으로 본 발명 화합물과 함께 추가의 착색제를 사용하는 것이 반드시 필요한 것은 아니다.

잉크는 또한 예를들어 점도 및 표면 장력 개질제, 부식 방지제, 살충제, 응고 감소 첨가제 및 이온성 또는 비이온성일 수 있는 계면활성제와 같은 잉크 젯 프린팅 잉크에 종래 사용되던 추가의 성분을 함유할 수 있을 것이다.

본 발명의 제3의 양상은 잉크 젯 프린터를 이용하여 기판에 화학식(1)의 화합물을 함유하는 잉크를 도포하는 것을 포함하는 기판에 이미지를 프린팅하는 방법을 제공한다.

이 방법에 사용되는 잉크는 바람직하게는 본 발명의 제2 양상에서 정의한 것과 같다.

잉크 젯 프린터는 바람직하게는 작은 오리피스를 통하여 기판 상에 배출되는 소적 형태의 잉크를 기판에 도포한다. 바람직한 잉크 젯 프린터는 압전 잉크 젯 프린터 및 열 잉크 젯 프린터이다. 열 잉크 젯 프린터에서는, 오리피스에 인접한 저항기를 이용하여 저장소 잉크에 정해진 열 펄스를 가하여 잉크가 기판과 오리피스 사이를 상대적으로 움직이는 동안 기판을 향하여 소적 형태로 배출되게 한다. 압전 잉크 젯 프린터에서는 소결정이 진동하여 오리피스로부터 잉크가 배출되게 한다.

기판은 바람직하게는 종이, 플라스틱, 직물, 금속 또는 유리, 더 바람직하게는 종이, 오버헤드 프로젝터 슬라이드 또는 직물 재료, 특히 종이이다.

바람직한 종이는 산성, 알카리성 또는 중성일 수 있는 플레인이나 처리된 종이이다.

바람직한 종이는 산성, 알카리성 또는 중성일 수 있는 플레인이나 처리된 종이이다. 시판되는 처리된 종이의 예에는 HP Premium Coated Paper(Hewlett Packard Inc 제품), HP Photopaper Hewlett Packard Inc 제품), Stylus Pro 720 dpi Coated Paper, Epson Photo Quality Glossy Film(Seiko Epson Corp. 제품), Epson Photo Quality Glossy Paper (Seiko Epson Corp. 제품), Canon HR 101 High Resolution Paper(Canon사 제품), Canon GP 201 Glossy Paper (Canon사 제품) 및 Canon HG 101 및 HG201 High Gloss Film(Canon사 제품)이 포함된다.

본 발명의 제4의 양상은 전술한 바와 같은 잉크, 화합물 또는 프린팅 방법을 사용하여 프린트한 종이, 오버헤드 프로젝터 슬라이드 또는 직물 재료를 제공한다.

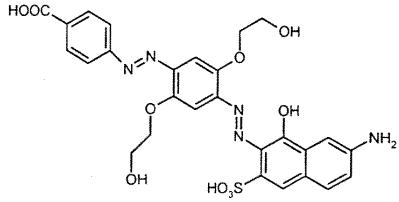
본 발명의 제5의 양상은 임의로 리필될 수 있고 본 발명 제2의 양상의 잉크를 함유하는 잉크 젯 프린터 카트리지를 제공한다.

본 발명 잉크 화합물은 우수한 중성 블랙 색상을 가지며 텍스트 및 이미지를 잉크 젯 프린팅하는데 특히 매우 적당하다. 이 잉크는 저장 안정성이 양호하고 잉크 젯 프린터에 사용되는 매우 미세한 노즐을 블록킹하는 경향이 낫다. 또한, 얻어지는 이미지는 광학 밀도, 내광성, 내습성이 양호하고 산화성 공기 오염물 존재하에 퇴색에 대한 저항성이 양호하다.

본 발명은 다음 실시예들로 더 예시되며 여기서 부 및 퍼센트는 다른 표시가 없는 한 모두 중량에 의한다.

실시예

실시예 1 - 하기 화합물의 제조



단계 1 - 1,4-비스-(2-아세톡시에톡시)하이드로퀴논의 제조

하이드로퀴논 비스-(2-하이드록시에틸)에테르(179g), 아세트산(100ml) 및 아세트산 무수물(300ml)을 교반하고 밤새 환류하에 가열하였다. 실온으로 냉각하여 물(2l)에 담근후, 생성물을 여과로 분리하여, 물로 세척하고, 건조시킨 다음 에탄올로부터 재결정시켜 212g의 생성물을 얻었다.

단계 2 - 2-니트로-1,4-비스-(2-아세톡시에톡시)하이드로퀴논의 제조

단계 1의 생성물(211.5g)을 아세트산(1800ml)에 용해시켰다. 이후 온도를 20°C 이하로 유지시키면서 질산(51.9ml) 및 아세트산(200ml) 혼합물을 20분에 걸쳐 가하였다. 실온에서 밤새 교반시킨 다음 용액을 물(9l)에 담그고, 생성물을 여과로 분리하고, 물로 세척한 다음 에탄올로부터 재결정시켜 209g의 생성물을 얻었다.

단계 3 - 2,5-디-(2-아세톡시에톡시)아닐린의 제조

2-니트로-1,4-비스-(2-아세톡시에톡시)하이드로퀴논(115g)을 50°C의 에탄올에 용해시키고 팔라듐 촉매(2g, 5%Pd/C) 존재하에 수소로 환원시켰다. 수소의 흡수가 멈춘후 용액을 스크리닝하여 촉매를 제거하고 여액을 실온으로 냉각시켰다. 결정 고체를 여과하여 분리하고 진공하에 건조시켜 99g의 생성물을 얻었다.

단계 4 - 4-(4-카복시페닐)아조-2,5-디-(2-아세톡시에톡시)아닐린의 제조

4-아미노벤조산(8.22g)을 물(300ml) 및 염산(20ml)의 혼합물에서 교반하였다. 10°C 이하로 냉각시킨 후, 소듐 니트라이트(4.55g)를 서서히 가하였다. 다시 1시간동안 교반한 다음 설팜산을 사용하여 과량의 질산을 분해하였다. 2,5-디-(2-아세톡시에톡시)아닐린(17.82g)을 아세톤(500ml)에 용해시키고 상기 디아조늄 염 용액에 가하였다. 실온에서 밤새 교반한 다음 침전된 생성물을 여과하여 제거하고 물로 세척한 다음 다시 정제하지 않고 사용하였다.

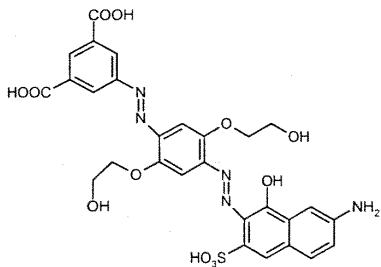
단계 5 - 표제 생성물의 제조

단계 4의 생성물을 pH 9로 올려 물에 용해시켰다. 소듐 니트라이트(8.28g)를 가하고 이 혼합물을 물(100ml) 및 염산(20ml) 혼합물을 가하였다. 1시간동안 실온에서 교반시킨 다음, 설팜산을 사용하여 과량의 질산을 분해하여 디아조늄 염 용액을 얻었다.

1-하이드록시-3-설포-7-아미노나프탈렌(16.2g)을 물(300ml)에 용해시키고 소듐 하이드록사이드 용액(2M)을 가하여 pH를 10으로 올렸다. 10°C 이하로 냉각시킨 후, 소듐 카보네이트(10g)를 가하였다. 이후 pH를 10.5-11로 유지하면서 상기 기술한 바와 같이 제조한 디아조늄 염 용액을 서서히 가하였다. 1시간동안 교반한 다음 소듐 하이드록사이드(120g)를 가하고 용액을 2시간동안 60-65°C로 가열하였다. pH를 7로 조절하고 암모늄 클로라이드(15%w/v)를 가하여 침전시킨 염료를 70°C에서 여과하여 분리하였다. 분리시킨 고체를 고온의 암모늄 클로라이드 용액(20%w/v)으로 세척하고 필터상에서 건조상태로 풀링하였다. 유리산으로 전화시킨 다음 블랙 염료를 암모니아 용액에 재용해시키고 저전도성으로 투석하였다.

50°C에서 증발시켜 표제 화합물을 암모늄 염 형태로 분리하였다. 표제 생성물의 λ_{max} 는 572nm에서 나타났다.

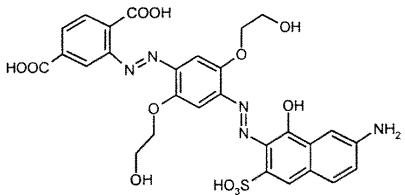
실시예 2 - 하기 화합물의 제조



이것은 단계 4에서 4-아미노벤조산 대신 5-아미노 이소프탈산(10.86g)을 사용하는 것을 제외하고 실시예1에 기술한 방법으로 제조하였다.

얻어지는 화합물은 568nm에서 λ_{max} 를 가졌다.

실시예 3 - 하기 화합물의 제조



단계 4에서 4-아미노벤조산 대신 2-아미노 테레프탈산을 사용하는 것을 제외하고 실시예1의 방법을 반복실시할 수 있을 것이다.

실시예 4-11

잉크 1 및 2를 다음 조성을 가지도록 제조하였다.

잉크 1: 성분 부(중량)

실시예1의 염(NH_4^+ 염) 3

티오디글리콜 9

2-피롤리돈 9

싸이클로헥산올 1

물 81

잉크 2: 성분 부(중량)

실시예1의 염(Li⁺ 염) 3

티오디글리콜 9

2-파롤리돈 9

싸이클로헥산올 1

물 81

잉크 1 및 2를 열 잉크젯 프린터 Canon 4300의 빙 카트리지에 로딩시키고 아래 표A에 나타낸 기판 상에 프린트하였다. X-라이트 분광기를 사용하여 얻어지는 프린트의 광학 밀도("ROD")를 측정하고 결과를 다시 표A에 나타내었다.

[표 A]

실시예	잉크	기판	ROD
4	1	XA	1.32
5	2	XA	1.31
6	1	SPP	1.44
7	2	SPP	2.08
8	1	HG201	2.38
9	2	HG201	2.33
10	1	GP301	1.99
11	2	GP301	2.02

주: XA = Xerox Acid Paper

SPP = Seiko Epson Photo Paper

HG201 = Canon HG201 Paper

GP301 = Canon GP301 Paper

실시예 12-21 - 혼합물

표B에 기술한 염료 혼합물을 제조할 수 있을 것이다(부는 모두 중량에 의하고 팔호안에 나타내었다). CID는 C.I.Direct를 의미하고, CIR은 C.I.Relative를 의미하며 CIA는 C.I.Acid를 의미한다.

[표 B]

실시예	혼합률						
	12	13	14	15	16	17	18
실시예에서 언급한 염료	1(80)	2(90)	1(60)	2(75)	1(95)	1(92)	2(89)
CID Yellow 132	(10)						(4)
CID Yellow 142		(10)					
CID Yellow 86				(5)			
CIA Yellow 23				(5)			
CIA Blue 9				(10)			
CIA Blue 307					(5)		
CID Black 168						(8)	
CI Food Black 2						(11)	
CID Black 19							(15)
							(20)
							(20)

잉크

표I 및 II에 기술된 잉크를 제조할 수 있을 것인데 여기서 제1 칼럼에 기술한 염료/혼합물은 동일한 번호의 상기 실시예에서 제조한 염료 또는 혼합물이다. 제2 칼럼에 쓴 번호는 성분의 부수이고 부수는 모두 중량에 의한다. 잉크는 열 및 압전 잉크젯 프린팅으로 종이에 도포될 수 있을 것이다.

다음 약어가 표I 및 II에 사용된다:

PQ = 프로필렌 글리콜

DEG = 디에틸렌 글리콜

NMP = N-메틸 피롤리돈

DMK = 디메틸케톤

IPA = 이소프로판올

MEOH = 메탄올

2P = 2-파롤리돈

MIBK = 메틸이소부틸 케톤

P12 = 프로판-1,2-디올

BDL = 부탄-2,3-디올

CET = 세틸 암모늄 브로마이드

PHO = Na_2HPO_4 및

TBT = tert-부탄올

TDG = 티오디글리콜

[표 I]

염료/혼합물	염료 첨량	물	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	Na 기판	IPA	MEOH	2P	MIBK
1	2.0	80	5	6	4					5	1	
2	3.0	90	5	5	3	0.2						
12	10.0	85	3	8								
13	2.1	91	5	9								
14	3.1	86	4	15	3	0.5	0.2	4	6	10	9	5
15	1.1	81	20	5	2	10	0.5	0.5	6	10	5	4
16	2.5	60	4	5	4	6						
17	5	65	20	5	2	10						
18	2.4	75	5	4	5							
19	4.1	80	3	5	2							
20	3.2	65	5	4	6							
21	5.1	96										
12	10.8	90	5	2	6	5						
13	10.0	80	2	5	11							
14	1.8	80										
15	2.6	84										
16	3.3	80	2									
17	12.0	90										
18	5.4	69	2	20	2	1						
19	6.0	91										

[표 II]

염료/혼합물	염료 함량	물	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	P12
20	3.0	80	15	5	0.2				1.2		5	5
2	9.0	90	5	5	0.15	5.0	0.2		0.12			
12	1.5	85	5	6	0.3				0.2			
13	2.5	90	4	8					5			
14	3.1	82							1			
15	0.9	85	10	5	0.3				2			
16	8.0	90	5	5	0.3				1			
17	4.0	70	10	4					4			
18	2.2	75	4	10					6			
19	10.0	91	6	6					3			
1	9.0	76	9	7	3.0				0.95			
2	5.0	78	5	11					5			
12	5.4	86	7	5	0.1	0.2			0.1			
13	2.1	70	5	10					10			
14	2.0	90							12			
1	2	88							15			
2	5	78	2	8					8			
1	8	70							10			
1	10	80							12			
1	10	80							15			