(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2005-513190
(P2005-513190A)
(43)公表日　平成17年5月12日(2005.5.12)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
C09D 11/00	C09D	11/00		2C056
B41J 2/01	B41M	5/00	A	2H086
B41M 5/00	B41M	5/00	B	4H056
D06P 5/00	B41M	5/00	E	4H057
// C09B 1/32	D06P	5/00	111A	4J039

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 32 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2003-552878 (P2003-552878)
(86)(22)出願日　平成14年12月18日 (2002.12.18)
(85)翻訳文提出日　平成16年6月18日 (2004.6.18)
(86)国際出願番号　PCT/IB2002/005509
(87)国際公開番号　WO2003/052008
(87)国際公開日　平成15年6月26日 (2003.6.26)
(31)優先権主張番号　0130316.3
(32)優先日　平成13年12月19日 (2001.12.19)
(33)優先権主張国　英国 (GB)

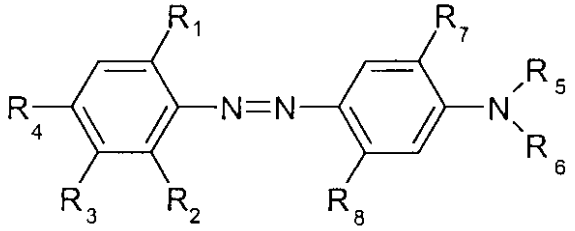
(71)出願人　596033657
クラリアント　インターナショナル　リミティド
スイス国，ツェーハー－４１３２　ムッテンツ，ロータウシュトラーセ　６１
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】記録材料に印刷するための組成物

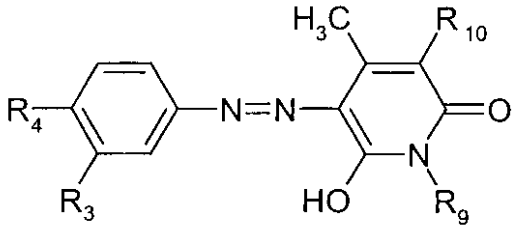
(57)【要約】
記録材料に印刷するための組成物であって、ａ）１個のSO_2CH_2COOM基が分子中に存在する少なくとも１種の一時的に水溶性の染料、ｂ）水、又は水と有機溶媒の混合物、無水有機溶媒若しくは低融点を有する固体を含む媒質、及びｃ）随意に更なる添加剤を含む組成物。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
記録材料に印刷するための印刷用組成物であって、
ａ）式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）
【化１】



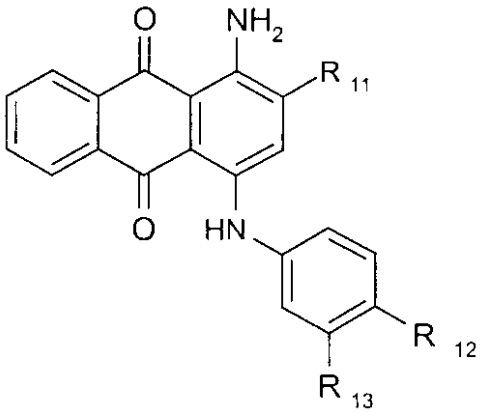
(I)

又は



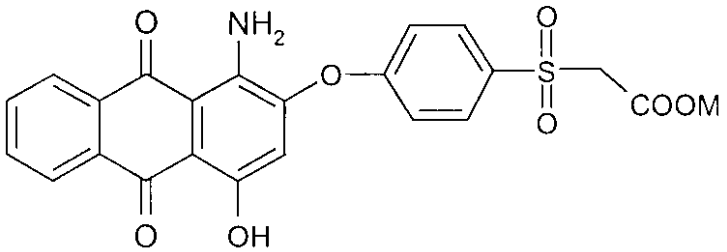
(II)

又は



(III)

又は

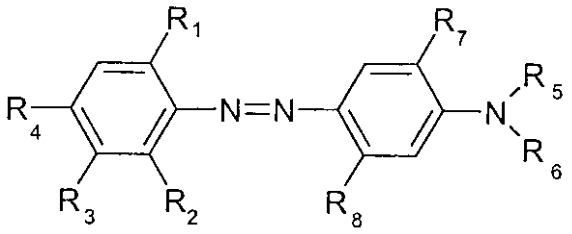


(IV)

〔ここで、
R_1は、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ又は－ＣＮを表し、
R_2は、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ又は－ＣＮを表し、
R_3は、Ｈ、$-CH_3$、$-OCH_3$又は$-SO_2CH_2COOM$を表し、
R_4は、Ｈ、$-CH_3$、$-OCH_3$、$-NO_2$又は$-SO_2CH_2COOM$を表し、
R_5は、$-CH_2CH_3$、$-CH_2CH_2OCH_3$、$-CH_2CH_2CN$、$-CH_2CH_2OH$、

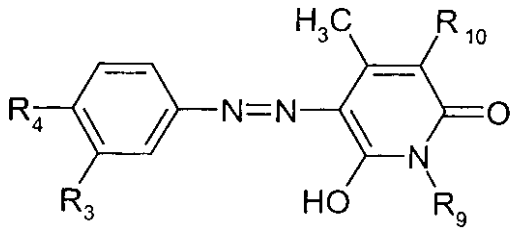
－$CH_2CH_2OCOCH_3$、－$CH_2CH_2COOCH_3$、－$CH_2CH=CH_2$又は－$CH_2C_6H_5$を表し、
R_6は、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2OCH_3$、－CH_2CH_2CN、－CH_2CH_2OH、－$CH_2CH_2OCOCH_3$、－$CH_2CH_2COOCH_3$、－$CH_2CH=CH_2$又は$CH_2C_6H_5$を表し、
R_7は、H、－OCH_3又は－OCH_2CH_3を表し、
R_8は、H、－CH_3、－OCH_3、－$NHCOCH_3$、－$NHCOC_6H_5$又は－$NHSO_2CH_2COOM$を表し、
R_9は、－CH_3又は－CH_2CH_3を表し、
R_{10}は、H又は－CNを表し、
R_{11}は、H又は－SO_3Mを表し、
R_{12}は、－OCH_3、－OCH_2CH_3、－$OCH_2CH_2OCH_3$、－SO_2CH_2COOM、－$OCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$又は－$SCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$を表し、
R_{13}は、H、－SO_2CH_2COOM又は$CH_2SO_2CH_2COOM$を表し、
Mは、非発色カチオン又はHであり、
但し、１個のみのSO_2CH_2COOH基が分子中に存在することを条件とする〕
の少なくとも１種の染料、又は式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）の化合物の混合物、
ｂ）水、又は水と有機溶媒の混合物、無水有機溶媒若しくは低融点を有する固体を含む媒質、並びに
ｃ）随意に、更なる添加剤
を含む組成物。
【請求項２】
組成物が、インキジェット印刷用インキであることを特徴とする、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
組成物が、在来印刷用ペーストであることを特徴とする、請求項１に記載の組成物。
【請求項４】
式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）

【化２】



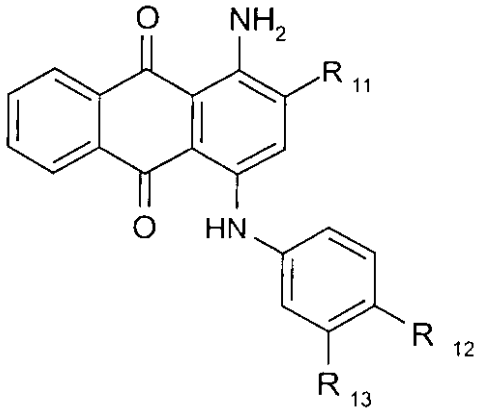
(I)

又は



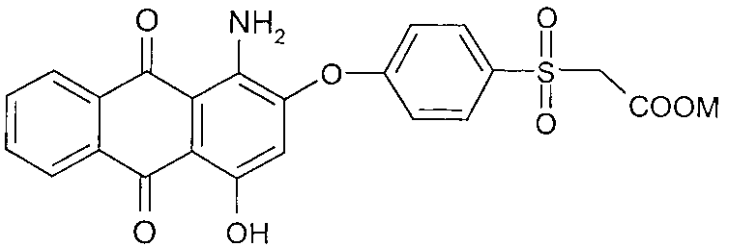
(II)

又は



(III)

又は



(IV)

〔ここで、
R_1は、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ又は－ＣＮを表し、
R_2は、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ又は－ＣＮを表し、
R_3は、Ｈ、－CH_3、－OCH_3又は－SO_2CH_2COOMを表し、
R_4は、Ｈ、－CH_3、－OCH_3、－NO_2又は－SO_2CH_2COOMを表し、
R_5は、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2OCH_3$、－CH_2CH_2CN、－CH_2CH_2OH、－$CH_2CH_2OCOCH_3$、－$CH_2CH_2COOCH_3$、－$CH_2CH=CH_2$又は－$CH_2C_6H_5$を表し、
R_6は、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2OCH_3$、－CH_2CH_2CN、－CH_2CH_2OH、－$CH_2CH_2OCOCH_3$、－$CH_2CH_2COOCH_3$、－$CH_2CH=CH_2$又はCH_2C_6

H_5を表し、
R_7は、H、－OCH_3又は－OCH_2CH_3を表し、
R_8は、H、－CH_3、－OCH_3、－$NHCOCH_3$、－$NHCOC_6H_5$又は－$NHSO_2CH_2COOM$を表し、
R_9は、－CH_3又は－CH_2CH_3を表し、
R_{10}は、H又は－CNを表し、
R_{11}は、H又は－SO_3Mを表し、
R_{12}は、－OCH_3、－OCH_2CH_3、－$OCH_2CH_2OCH_3$、－SO_2CH_2COOM、－$OCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$又は－$SCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$を表し、
R_{13}は、H、－SO_2CH_2COOM又は$CH_2SO_2CH_2COOM$を表し、
Mは、非発色カチオン又はHであり、
但し、１個のみのSO_2CH_2COOH基が分子中に存在することを条件とする〕
による染料の少なくとも一つ又は式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）の化合物の混合物を含む組成物の、記録材料に印刷するための在来印刷法又はインキジェットプリント法における使用。

【請求項５】
三色印刷法が用いられることを特徴とする、請求項４に記載の使用。

【請求項６】
記録材料が、紙及び紙様基材、紡織繊維材料、並びにプラスチックフィルム及びプラスチック透明材料であることを特徴とする、請求項４又は５に記載の使用。

【請求項７】
請求項１又は４において定められた組成物で印刷されたところの、印刷された紙及び紙様基材、紡織繊維材料、並びにプラスチックフィルム及びプラスチック透明材料。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、記録材料特に紡織繊維材料、プラスチックフィルム及びプラスチック透明材料に在来印刷により又はインキジェットプリント法により印刷するための組成物、並びにインキジェットプリント法により上記記録材料に印刷するための該組成物の使用、及びまたそれによって印刷された記録材料に関する。

【０００２】
インキジェットプリント法は、工業的適用についてますます重要になりつつある。この方法は、たとえば、繊維工業においてスクリーン印刷法に取って代わるべく用いられる。その結果、認められ得るコスト及び時間の節約が可能であり、何故なら個々のスクリーンを製作することはもはや必要でないからである。

【０００３】
インキジェットプリント法は公知である。以下の記載において、インキジェット印刷の原理は、非常に簡単にしか論考されない。この技術の詳細は、たとえば、「Chemistry and Technology of Printing and Imaging Systems」, Peter Gregory（編者）, Blackie Academic & Professional, Chapmann & Hall, １９９６, 第１１３～１３８頁におけるR.W.Kenyonの「インキジェット印刷」のセクションにおいて及びそこにおいて引用された参考文献に記載されている。

【０００４】
インキジェットプリント法において、インキの個々の液滴が、ノズルから基材上に制御態様にて吹き付けられる。この目的のために、連続式インキジェット法及びドロップ・オン・デマンド法が主として用いられる。連続式インキジェット法の場合において、液滴は連続的に生成され、そして印刷に必要とされなかった液滴は捕集容器中にそらされそして再循環される。対照的に、不連続式ドロップ・オン・デマンド法の場合において、液滴は所望に応じて発生されそして印刷され、すなわち、液滴はこれが印刷に必要である時のみ発生される。液滴は、たとえば、ピエゾインキジェットヘッドにより又は熱エネルギー（

バブルジェット）により発生され得る。

【０００５】

熱溶融インキジェットプリンターにおいて、固形熱溶融インキが、インキジェットプリンターヘッド中で該インキを溶融しそしてこの液体インキを吐出することの可能なプリンターに充填され、しかして該液体インキは、基材に衝突すると急速に再固化する。慣用の熱溶融インキジェットプリンターは、約１２０から約１５０℃のプリントヘッド・インキジェット温度でもって動作する。これらの温度において、固形インキは、低粘度の液体（一般に、噴射温度において測定される場合約８から２５ｃＰ）に溶融される。

【０００６】

追加的にイエロー、マゼンタ又はシアンインキを備えた少なくとも１個のノズルを並んで配置することにより、色再現を高品質にて得ることが可能である。この方法は、多色印刷として、又は三色成分が用いられる場合三色印刷として知られている。

【０００７】

在来印刷法は周知であり、そして印刷インキ又は印刷ペーストが基材へ移されるやり方において相違する。たとえば、インキ又はペーストは、隆起活字（凸版、フレキソ印刷）により、平面状表面（平版印刷）から、くぼみ表面（凹版）から又はステンシル（シルクスクリーン）を通じて施用され得る。異なる施用方法及び異なる基材は、インキについて異なる性質を要求する。

【０００８】

インキジェットプリント法用インキの組成物は、インキジェット用インキの特定の要件を満たすために、適当な導電率、貯蔵中の無菌性、粘度及び表面張力を有さねばならない。加えて、記録材料上の印刷物は、良好な性質及び堅牢度を有さねばならない。

【０００９】

有用な記録材料は、上記に挙げられたように、紡織繊維材料、プラスチックフィルム及びプラスチック透明材料である。しかし、好ましくは紙及び紙様基材、ガラス及び金属もまた用いられ得る。

【００１０】

有用な紙又は紙様基材は、あらゆる公知のかかる材料（たとえば、P.A.McManus等，「インキジェットでのカラー画像化のための紙要件」，ＴＡＰＰＩ，Ｖｏｌ．６６，Ｎｏ．７，１９８３年７月号，ｐｐ．８１～５参照）を包含する。好ましいものは、インキ組成物に対して格別受理性である物質で少なくとも片側がコーティングされた紙又は紙様基材である。かかる紙又は紙様材料は、とりわけ、独国特許発明第３０１８３４２号明細書、独国特許発明第４４４６５５１号明細書、欧州特許第１６４１９６号明細書及び欧州特許第８７５３９３号明細書に記載されている。有用な紙はまた、合成パルプのみで作られた紙だけでなく、主として合成パルプ及び木材パルプで作られた紙を包含する。所望される場合、合成繊維、無機繊維、木材パルプ以外の植物繊維、等が添加され得る。紙は、熱可塑性ポリマー、たとえば、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、スチレン、アクリル酸エステル、ビニルアセテート、ビニルクロライド及びビニリデンクロライドのようなビニルモノマーのホモ又はコポリマー、ポリアミド、並びにポリエステルを含み得る。

【００１１】

印刷用の有用な材料は、疎水性の繊維及び布である。該繊維は、アセテート、トリアセテート、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリルニトリル、ポリビニルクロライド又はポリウレタンポリマー及びそれらの配合物のようなものから作られる。布は羊毛又は絹から作られ得、また羊毛又は絹を他の合成又は天然繊維と一緒に含み得る。布及びシート様生地材料はまた、混合布であり得る。

【００１２】

他方では、有用な紡織繊維材料はまた、特に、ヒドロキシル含有繊維材料である。ヒドロキシル含有繊維材料が用いられる場合、好ましいものは、セルロース繊維材料（セルロースから成るか又は含む）である。それらの例は、木綿、リネン又は大麻のような天然繊維材料、並びにたとえばビスコース及びまた溶解細胞のような再生繊維材料である。特に

好ましいものは、ビスコース又は好ましくは木綿である。

【００１３】

挙げられた繊維材料は、好ましくは、シート様生地の織物、不織布、ループ形成ニット（「メリヤス編物」）又はウエブとして存在する。

【００１４】

有用なプラスチックフィルム又はプラスチック透明材料は、あらゆる公知のかかる材料を包含する。好ましいものは、インキ組成物に対して格別受理性である物質で少なくとも片側がコーティングされたプラスチックフィルム又はプラスチック透明材料である。かかるプラスチックフィルム又はプラスチック透明材料は、とりわけ、欧州特許第７５５３３２号明細書、米国特許第４９３５３０７号明細書、米国特許第４９５６２３０号明細書、米国特許第５１３４１９８号明細書及び米国特許第５２１９９２８号明細書に記載されている。適当なポリマーは、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、セルロース誘導体、（メト）アクリル酸誘導体、ポリビニルアセテート又はそれらのコポリマー、及びかかる物質の混合物である。

【００１５】

本発明は、記録材料好ましくは紙及び紙様基材、紡織繊維材料、プラスチックフィルム及びプラスチック透明材料に、ノンインパクトプリント法により、特にインキジェット、バブルジェット又はジェットプリント法により印刷するための組成物を提供する。

【００１６】

本発明のインキ組成物は、カルボキシメチルスルホニル基（－ＳＭＣ（これは－$SO_2$$CH_2$ＣＯＯＭ基であり、そしてＭは非発色カチオン又はＨである））を含む一時的に水溶性の染料を含む。

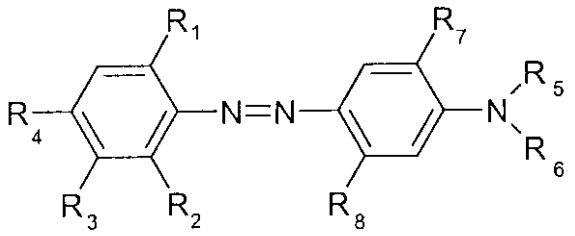
【００１７】

本発明に従って記録材料に印刷するための組成物は、次のものを含む。すなわち、

【００１８】

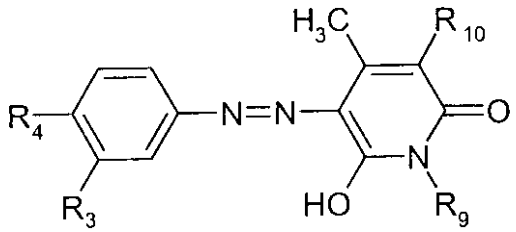
ａ）式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）

【化１】



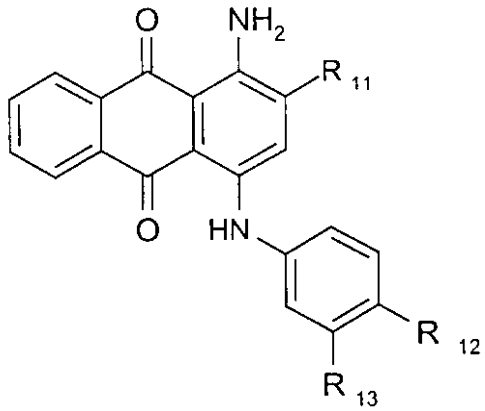
(I)

又は



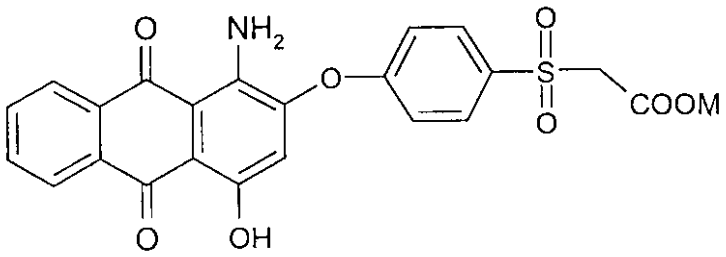
(II)

又は



(III)

又は



(IV)

〔ここで、
R_1は、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ又は－ＣＮを表し、
R_2は、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ又は－ＣＮを表し、
R_3は、Ｈ、－CH_3、－OCH_3又は－SO_2CH_2COOMを表し、
R_4は、Ｈ、－CH_3、－OCH_3、－NO_2又は－SO_2CH_2COOMを表し、
R_5は、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2OCH_3$、－CH_2CH_2CN、－CH_2CH_2OH、－$CH_2CH_2OCOCH_3$、－$CH_2CH_2COOCH_3$、－$CH_2CH=CH_2$又は－$CH_2C_6H_5$を表し、
R_6は、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2OCH_3$、－CH_2CH_2CN、－CH_2CH_2OH、

－$CH_2CH_2OCOCH_3$、－$CH_2CH_2COOCH_3$、－$CH_2CH=CH_2$又は$CH_2C_6H_5$を表し、
R_7は、H、－OCH_3又は－OCH_2CH_3を表し、
R_8は、H、－CH_3、－OCH_3、－$NHCOCH_3$、－$NHCOC_6H_5$又は－$NHSO_2CH_2COOM$を表し、
R_9は、－CH_3又は－CH_2CH_3を表し、
R_{10}は、H又は－CNを表し、
R_{11}は、H又は－SO_3Mを表し、
R_{12}は、－OCH_3、－OCH_2CH_3、－$OCH_2CH_2OCH_3$、－SO_2CH_2COOM、－$OCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$又は－$SCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$を表し、
R_{13}は、H、－SO_2CH_2COOM又は$CH_2SO_2CH_2COOM$を表し、
Mは、非発色カチオン又はHであり、
但し、１個のみのSO_2CH_2COOH基が分子中に存在することを条件とする〕
の少なくとも１種の染料、又は式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）の化合物の混合物、

【００１９】

ｂ）水、又は水と有機溶媒の混合物、無水有機溶媒若しくは低融点を有する固体を含む媒質、並びに

【００２０】

ｃ）随意に、更なる添加剤。

【００２１】

本発明は、更に、Mが非発色カチオン又はHでありそして１個のみのSO_2CH_2COOH基が分子中に存在することを条件とするところの上記に記載されたとおりの式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）による染料の少なくとも一つ又は式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）の化合物の混合物を含む組成物の、記録材料に印刷するための在来印刷法又はインキジェットプリント法における使用に関する。

【００２２】

本発明は、更に、三色印刷法において式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／又は（ＩＶ）による染料の少なくとも一つが用いられることを含む使用に関する。

【００２３】

本発明は、更に、式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／又は（ＩＶ）による染料の少なくとも一つを含む使用であって、記録材料が紙及び紙様基材、紡織繊維材料、並びにプラスチックフィルム及びプラスチック透明材料である使用に関する。

【００２４】

請求項１又は４において定められた組成物で印刷されたところの、印刷された紙及び紙様基材、紡織繊維材料、並びにプラスチックフィルム及びプラスチック透明材料。

【００２５】

反応及び／又は単離条件に依存して、式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／又は（ＩＶ）による染料は、遊離酸、塩又は混合塩形態（たとえば、アルカリ金属カチオンたとえばナトリウムイオン又はアンモニウムイオン若しくはアルキルアンモニウムカチオンたとえばモノー、ジー若しくはトリーメチル若しくはエチルアンモニウムカチオンから選択された１種又はそれ以上の非発色カチオンを含有する）として得られ得る。該染料は、慣用技法に従って、遊離酸形態から塩若しくは混合塩形態に又はその逆にあるいは一つの塩から別の塩に転換され得る。

【００２６】

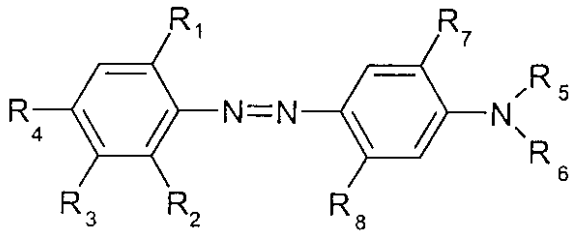
印刷インキの本発明の組成物に用いられる染料及びそれらの製造は、たいてい、中国特許出願公開第１２８９８０３号明細書、中国特許第１０５０３７４号明細書、「Yingyong Huaxue（１９９８），１５（１），２５～２８」、「Huagong Xuebao（１９８２），（１），２６～３４」、「Huaxue Yanjiu Yu Yingyong（１９９５），７（１），６８～７１」又は「Dyes and Pigments, ４１（１９９９），３５～３９」から公知である。

【００２７】
インキに用いられる式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／又は（ＩＶ）の染料は、好ましくは、塩について低量、すなわち染料の重量に基づいて０．５重量％未満の総塩含有率を有するべきである。より高い塩含有率（それらの製造及び／又は引き続いての体質顔料の添加に因り）を有する染料は、たとえば限外濾過、逆浸透又は透析のような膜分離法により、脱塩され得る。好ましくは、インキ及び印刷ペースト中の染料は、もっぱら、１個のカルボキシメチルスルホニル基を含む一時的に水溶性の染料である。

【００２８】
本発明の組成物についての好ましい染料は、下記に表１、表２及び表３において列挙された式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び（ＩＶ）の化合物である。

【００２９】
表１（ここで、－ＳＭＣはカルボキシメチルスルホニル基（これは－SO_2CH_2COOM基であり、そしてＭは非発色カチオン又はＨである）を表す）

【化２】



(I)

【００３０】

【表１】

染料	Ｒ１	Ｒ２	Ｒ３	Ｒ４	Ｒ５	Ｒ６	Ｒ７	Ｒ８
１	Ｈ	Ｈ	-SMC	Ｈ	C_2H_5	C_2H_5CN	Ｈ	Ｈ
２	Ｈ	Ｈ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	Ｈ	$NHCOCH_3$
３	Ｈ	Ｈ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	C_2H_4CN	Ｈ	Ｈ
４	Ｈ	Ｈ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	Ｈ	CH_3
５	Ｈ	Ｈ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	Ｈ	Ｈ
６	Ｂｒ	Ｈ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	$CH_2C_6H_5$	Ｈ	Ｈ
７	Ｈ	Ｈ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOCH_3$
８	Ｂｒ	Ｈ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	Ｈ	$NHCOCH_3$
９	Ｂｒ	Ｈ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOCH_3$
１０	Ｂｒ	Ｈ	Ｈ	-SMC	アリル	アリル	OCH_3	$NHCOCH_3$
１１	Ｂｒ	Ｈ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	Ｈ	$NHCOC_6H_5$
１２	Ｈ	Ｈ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOC_6H_5$
１３	Ｂｒ	Ｈ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOC_6H_5$
１４	Ｂｒ	Ｂｒ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	Ｈ	$NHCOCH_3$
１５	Ｂｒ	Ｂｒ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	Ｈ	$NHCOC_6H_5$
１６	Ｂｒ	Ｂｒ	Ｈ	-SMC	アリル	アリル	OCH_3	$NHCOCH_3$
１７	Ｂｒ	Ｂｒ	Ｈ	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOCH_3$
１８	Ｂｒ	Ｂｒ	Ｈ	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	Ｈ	NH-SMC
１９	Ｂｒ	Ｂｒ	Ｈ	NO_2	C_2H_5	C_2H_5	Ｈ	NH-SMC

【００３１】

【表２】

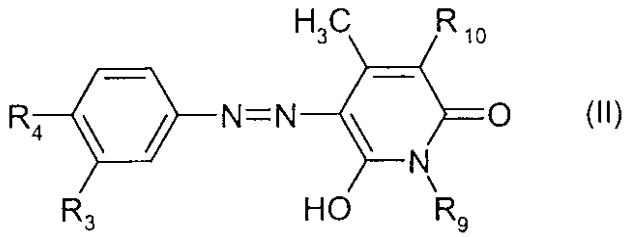
表１（続き）

染料	Ｒ１	Ｒ２	Ｒ３	Ｒ４	Ｒ５	Ｒ６	Ｒ７	Ｒ８
２０	H	H	H	-SMC	$C_2H_4OCOCH_3$	$C_2H_4OCOCH_3$	H	$NHCOCH_3$
２１	H	H	H	-SMC	$C_2H_4OCH_3$	$C_2H_4OCH_3$	H	$NHCOCH_3$
２２	H	H	-SMC	OCH_3	$C_2H_4OCOCH_3$	$C_2H_4OCOCH_3$	H	H
２３	H	H	-SMC	OCH_3	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOCH_3$
２４	H	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	H
２５	H	H	H	-SMC	$C_2H_4OCOCH_3$	$C_2H_4OCOCH_3$	OCH_3	$NHCOCH_3$
２６	CN	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOCH_3$
２７	CN	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOC_6H$
２８	CN	H	H	-SMC	アリル	アリル	OCH_3	$NHCOCH_3$
２９	CN	H	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOCH_3$
３０	CN	Br	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOCH_3$
３１	CN	CN	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	$NHCOCH_3$
３２	CN	Br	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOCH_3$
３３	CN	CN	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	OCH_3	$NHCOCH_3$
３４	CN	Br	H	-SMC	アリル	アリル	OCH_3	$NHCOCH_3$
３５	CN	CN	H	-SMC	アリル	アリル	OCH_3	$NHCOCH_3$
３６	CN	CN	H	-SMC	C_2H_5	C_2H_5	H	H
３７	CN	CN	H	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	H	NH-SMC
３８	CN	CN	H	NO_2	C_2H_5	C_2H_5	H	NH-SMC

【００３２】

表２（ここで、－ＳＭＣはカルボキシメチルスルホニル基（これは－SO_2CH_2COOM基であり、そしてＭは非発色カチオン又はＨである）を表す）

【化３】



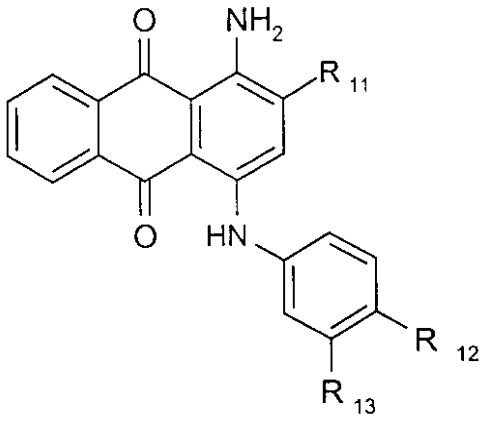
(II)

【００３３】

【表３】

染料	R３	R４	R９	R１０
３９	H	－SMC	CH_3	CN
４０	H	－SMC	C_2H_5	CN
４１	－SMC	OCH_3	C_2H_5	H
４２	－SMC	H	C_2H_5	H
４３	－SMC	H	C_2H_5	CN

【００３４】
表３（ここで、－ＳＭＣはカルボキシメチルスルホニル基（これは－SO_2CH_2COOM基であり、そしてＭは非発色カチオン又はＨである）を表す）
【化４】

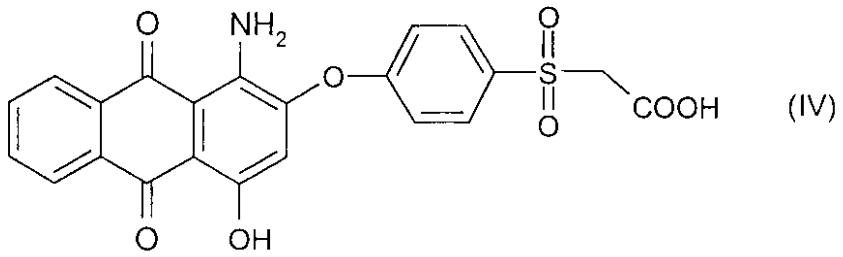


(III)

【００３５】
【表４】

染料	R_{11}	R_{12}	R_{13}
４５	H	OCH_3	－SMC
４６	$-SO_3H$	OCH_3	－SMC
４７	H	OCH_3	CH_2－SMC
４８	H	OCH_2CH_3	CH_2－SMC
４９	H	$OCH_2CH_2OCH_3$	CH_2－SMC
５０	H	－SMC	H
５１	$-SO_3H$	－SMC	H
５２	H	OCH_2CH_2－SMC	H
５３	$-SO_3H$	OCH_2CH_2－SMC	H
５４	H	SCH_2CH_2－SMC	H
５５	$-SO_3H$	SCH_2CH_2－SMC	H

【化５】



(IV)

【００３６】
インキ又はペーストは、好ましくは、インキ又はペーストの総重量を基準として１から３５重量％の範囲特に２から３５重量％の範囲好ましくは２から３０重量％の範囲一層好ましくは２．５から２０重量％の範囲にある総量の、上記の式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／又は（ＩＶ）の染料を含む。
【００３７】
インキは、９９～６５重量％特に９８～６５重量％好ましくは９８～７０重量％一層好ましくは９７．５～８０重量％の上記の媒質ｂ）（水、又は水と有機溶媒の混合物、無水有機溶媒若しくは低融点を有する固体を含む）を含む。
【００３８】
該媒質ｂ）が水と有機溶媒とを含む混合物又は無水有機溶媒である場合は、式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）の染料又はそれらの混合物は、好ましくは、この媒質中に完全に溶解される。
【００３９】
好ましくは、式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）の染料又はそれらの混合物は、２０℃においてこの媒質中における２．５重量％未満でない溶解度を有する。
【００４０】
本発明のインキ組成物がアセテート、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリルニトリル、ポリビニルクロライド又はポリウレタンポリマー及びそれらの配合物から作られた紙若しくは紙様基材又は疎水性基材に印刷するために用いられる場合、インキは、好ましくは、次の組成物と一緒に用いられる。
【００４１】
媒質が水と有機溶媒の混合物である場合、水対有機溶媒の重量比は、好ましくは９９：１から１：９９の範囲一層好ましくは９９：１から５０：５０の範囲特に好ましくは９５：５から８０：２０の範囲にある。
【００４２】
水との混合物中に含められる有機溶媒が、水溶性溶媒又は様々な水溶性溶媒の混合物であることが好ましい。好ましい水溶性有機溶媒は、C_{1-6}アルコール、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及びシクロヘキサノール；線状アミド、好ましくはジメチルホルムアミド又はジメチルアセトアミド；ケトン及びケトアルコール、好ましくはアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン及び４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン；水混和性エーテル、好ましくはテトラヒドロフラン及びジオキサン；ジオール、好ましくは２から１２個の炭素原子を有するジオールたとえば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、チオジグリコール並びにオリゴ及びポリアルキレングリコール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、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコール；トリオール、好ましくはグリセロール及び１，２，６－ヘキサントリオール；ジオールのモノ－C_{1-4}アルキルエーテル、好ましくは２から１２個の炭素原子を有するジオールのモノ－C_{1-4}アルキルエーテル、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］エタノール及びエチレングリコールモノアリルエーテル；環状アミド、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、カプロラクタム及び１，３－ジメチルイミダゾリドン；環状エステル、好ましくはカプロラクトン；スルホキシド、好ましくはジメチルスルホキシド及びスルホランである。

【００４３】

好ましい組成物において、ｂ）による媒質は、水及び少なくとも２種又はそれ以上一層好ましくは２から８種の水溶性有機溶媒を含む。

【００４４】

特に好ましい水溶性溶媒は、環状アミド特に２－ピロリドン、Ｎ－メチルピロリドン及びＮ－エチルピロリドン；ジオール好ましくは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及びトリエチレングリコール；並びにジオールのモノ－C_{1-4}アルキル及びジ－C_{1-4}アルキルエーテル一層好ましくは２から１２個の炭素原子を有するジオールのモノ－C_{1-4}アルキルエーテル特に好ましくは２－［２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ］エタノールである。

【００４５】

ｂ）による好ましい媒質は、

（ｉ）７５～９５重量部の水、及び

（ｉｉ）２５～５部の、次の溶媒すなわちジエチレングリコール、２－ピロリドン、チオジグリコール、Ｎ－メチルピロリドン、シクロヘキサノール、カプロラクトン、カプロラクタム及び１，５－ペンタンジオールの一つ又はそれ以上

を含み、しかして部数は重量により、そして（ｉ）及び（ｉｉ）のすべての部数は総計１００になる。

【００４６】

水及び１種又はそれ以上の有機溶媒を含む更なる有用なインキの例は、米国特許第４９６３１８９号明細書、米国特許第４７０３１１３号明細書、米国特許第４６２６２８４号明細書及び欧州特許出願公開第４２５１５０号明細書に見られる。

【００４７】

ｂ）による媒質が無水（すなわち、１重量％未満の水）有機溶媒を含む場合、この溶媒は、３０から２００℃一層好ましくは４０から１５０℃特に好ましくは５０～１２５℃の沸点を有する。有機溶媒は、水不溶性溶媒、水溶性溶媒、又はかかる溶媒の混合物であり得る。好ましい水溶性有機溶媒は、上記に記載された水溶性有機溶媒のすべて及びそれらの混合物である。

【００４８】

好ましい水不溶性溶媒は、とりわけ、脂肪族炭化水素；エステル好ましくはエチルアセテート；塩素化炭化水素好ましくはCH_2Cl_2；及びエーテル好ましくはジエチルエーテル；並びにそれらの混合物を包含する。

【００４９】

ｂ）による液体媒質が水不溶性有機溶媒を含む場合、液体媒質中における染料の溶解性を増加するために、極性溶媒を添加することが好ましい。

【００５０】

かかる極性溶媒の例は、C_{1-4}アルコール好ましくはエタノール又はプロパノール；ケトン好ましくはメチルエチルケトンである。

【００５１】

無水有機溶媒は、単一溶媒、又は２つ若しくはそれ以上の異なる溶媒の混合物から成り

得る。

【００５２】

それが異なる溶媒の混合物である場合、２つから５つの異なる無水溶媒を含む混合物が好ましい。これは、貯蔵中のインキ組成物の乾燥性質及び安定性の良好な制御を可能にするところのｂ）による媒質をもたらすことを可能にする。

【００５３】

無水有機溶媒又はそれらの混合物を含むインキ組成物は、速い乾燥時間が要求される場合並びに特にそれらがプラスチック、金属及びガラスのような疎水性で非吸収性の基材上の印刷物のために用いられる場合、格別有益である。

【００５４】

好ましい低溶融性媒質は、６０から１４０℃の融点を有する。有用な低溶融性固体は、長鎖脂肪酸又はアルコール好ましくはC_{18-24}炭素鎖を有するもの、及びスルホンアミドを包含する。慣用の低溶融性インキビヒクルは、一般に、様々な割合のロウ、樹脂、可塑剤、粘着付与剤、粘度調整剤及び酸化防止剤を含む。

【００５５】

本発明のインキ組成物及び印刷ペーストは、更に、助剤として、インキジェット用インキ又は印刷ペーストにおいて通常用いられる追加の成分、たとえば緩衝剤、粘度改善剤、表面張力改善剤、定着・固着促進剤、殺生物剤、腐食防止剤、均染剤、乾燥剤、保湿剤、インキ浸透用添加剤、光安定剤、ＵＶ吸収剤、蛍光増白剤、凝固減少剤、イオン性又は非イオン性界面活性剤及び導電性塩を含み得る。これらの助剤は、好ましくは、０～５重量％の量にてインキに添加される。印刷ペーストに対しては、印刷ペーストの総重量を基準として７０重量％まで特に６０重量％まで好ましくは５５重量％まで。

【００５６】

本発明のインキ組成物における沈殿を防ぐために、用いられる染料は、清浄に精製されねばならない。これは、一般に知られた精製方法でもって行われ得る。

【００５７】

本発明の組成物が紡織繊維材料に印刷するために用いられる場合、次の組成物を用いることが好ましい。

【００５８】

紡織繊維材料に印刷する場合、水を含めて溶媒のほかに、有用な添加剤は、合成増粘剤、天然増粘剤又は改質天然増粘剤であり、しかしてこれらの増粘剤は、水溶性非イオン性セルロースエーテル、アルギン酸塩又はビーンガムエーテルを包含し得る。水溶性非イオン性セルロースエーテル、アルギン酸塩及びビーンガムエーテルはすべて、インキを或る粘度に調整するために、増粘剤として用いられる。

【００５９】

有用な水溶性非イオン性セルロースエーテルは、たとえば、メチル、エチル、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又はヒドロキシプロピルメチルセルロースを包含する。好ましいものは、メチルセルロース又は特にヒドロキシエチルセルロースである。セルロースエーテルは、慣用的に、インキにおいて、インキの総重量を基準として０．０１から２重量％特に０．０１から１重量％好ましくは０．０１から０．５重量％の量にて用いられる。

【００６０】

有用なアルギン酸塩は、特に、アルカリ金属アルギン酸塩好ましくはアルギン酸ナトリウムを包含する。これらは、慣用的に、インキにおいて、インキの総重量を基準として０．０１から２重量％特に０．０１から１重量％好ましくは０．０１から０．５重量％の量にて用いられる。

【００６１】

印刷ペーストは、７０重量％までの増粘剤、好ましくは５５重量％までの増粘剤を含む。印刷ペーストにおいて、増粘剤は、印刷ペーストの総重量を基準として３から７０重量％特に５から６０重量％好ましくは７から５５重量％の量にて用いられる。

【００６２】
インキジェットプリント法において、１から４０ｍＰａ．ｓ特に５から４０ｍＰａ．ｓ好ましくは１０から４０ｍＰａ．ｓの粘度を有するインキ組成物が好ましい。１０から３５ｍＰａ．ｓの粘度を有するインキ組成物が特に好ましい。
【００６３】
１５～７３ｍＮ／ｍ特に２０～６５ｍＮ／ｍ特に好ましくは３０～５０ｍＮ／ｍの表面張力を有するインキ組成物が好ましい。
０．１～１００ｍＳ／ｃｍ特に０．５～７０ｍＳ／ｃｍ特に好ましくは１．０～６０ｍＳ／ｃｍの導電率を有するインキ組成物が好ましい。
【００６４】
インキは、更に、緩衝剤物質、たとえば酢酸塩、リン酸塩、硼砂、ホウ酸塩又はクエン酸塩を含み得る。それらの例は、酢酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム及びクエン酸ナトリウムである。
【００６５】
それらは、たとえば４から１０特に６から８のｐＨに設定するために、インキの総重量に基づいて特に０．１から３重量％好ましくは０．１から１重量％の量にて用いられる。アルギン酸塩インキの場合において、クエン酸塩緩衝剤が好ましい。印刷ペーストの製造において、酢酸塩緩衝剤及び／又はリン酸塩緩衝剤が好ましい。
【００６６】
更なる添加剤として、インキは、たとえば、Ｎ－メチル－２－ピロリドン又は特に１，２－プロピレングリコールを含み得る。これらは、慣用的に、インキの総重量を基準として５から３０重量％特に５から２０重量％好ましくは１０から２０重量％の量にて用いられる。
【００６７】
インキは、更に、慣用の添加剤、たとえば抑泡剤又は特にカビ及び／若しくは細菌発育阻止剤を含み得る。これらは、慣用的に、インキの総重量を基準として０．０１から１重量％の量にて用いられる。
【００６８】
水性中性インキ（ｐＨ４～１０、好ましくはｐＨは６から８）は、染料が易溶性でない場合、少量の塩基を添加することにより製造される。いかなる無色塩基も、有用な塩基である。特に適当なものは、希釈アンモニア（NH_3）、希釈苛性ソーダ（ＮａＯＨ）、ソーダ（Na_2CO_3）、リン酸水素二ナトリウム（Na_2HPO_4）、酢酸ナトリウム（ＮａＯＡｃ）、トリエチルアミン（$N(C_2H_5)_3$）又はトリエタノールアミン（$N(C_2H_4OH)_3$）である。リン酸水素二ナトリウム（Na_2HPO_4）が、好ましい塩基である。
【００６９】
印刷後、印刷物を完成するために又は染料の固着を完了するために、繊維材料は、有利には、乾燥され（好ましくは１５０℃までの特に８０から１２０℃の温度にて１から３分間）そして引き続いて熱処理過程に付される。固着過程中、染料を固着させるために、乾熱が、２５０℃まで、特に１８０から２２０℃の範囲にて１５秒から４分間適用される。水蒸気が用いられる場合、選ばれる温度は、２００℃まで、特に１３０℃から１８０℃の範囲にて３から１５分間である。
【００７０】
熱処理は、たとえば、熱回分法、サーモゾル法又はスチーム法により行われ得る。スチーム法において、印刷された繊維材料は、たとえば、過熱又は非過熱水蒸気でもって、有利には１３０℃から１８０℃の温度にて、スチーマーにおける処理に付される。その後、印刷された繊維材料は、一般に、未固着染料を除去するために、慣用態様にて水で洗い流される。これは、ヒドロ亜硫酸塩溶液（たとえば、二ナトリウム塩の）又はアルカリ性溶液を用いての還元的清浄を包含する。染料親和性を有する化合物である界面活性剤を含むところの１５から４０℃の水で洗浄することも可能である。
【００７１】

本発明は、更に、インキジェットプリント法用の水性印刷インキであって、
ａ）５から３５重量％の、上記の式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／又は（ＩＶ）の少なくとも１種の染料、並びに
ｂ）０．０１から２重量％の水溶性非イオン性セルロースエーテル又はアルギン酸塩
を含むことを特徴とする水性印刷インキを提供する。

【００７２】

印刷インキ、印刷ペースト並びにまた式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／又は（ＩＶ）の染料は、上記に指摘された意義及び好ましさを受ける。

【００７３】

本発明の方法により得られ得る印刷物は、良好な全般的堅牢度、良好な光堅牢度、良好な湿潤堅牢度（洗濯、水、海水及び汗に対する堅牢度のような）、良好な塩素堅牢度、摩擦堅牢度、熱プレス及びプリーティングに対する堅牢度、並びにまたシャープな輪郭及び高い色強度を有する。用いられる印刷インキは、良好な安定性及び良好な粘度特性について特筆すべきである。印刷中に高い剪断力が発生する場合でさえ、粘度は実質的に未変化のままである。

【００７４】

本発明の更なる側面は、三色印刷における印刷インキの使用である。三色印刷は、あらゆる記録材料に非常に多く適用されている。この印刷手法は、通常、黄、赤及び青インキ（一般に、シアン、イエロー及びマゼンタ）組成物でもって行われる。シアン、イエロー、マゼンタ及びブラックインキ組成物で印刷することも可能である。

【００７５】

本発明は、更に、本発明による組成物で印刷された記録材料を提供する。

【００７６】

本発明の組成物はまた、あらゆる公知の適当な慣用印刷機械及び慣用印刷方法と共に用いられ得る。

【００７７】

本発明の組成物はまた、紡織繊維材料、プラスチックフィルム及びプラスチック透明材料に印刷するためのあらゆる公知の適当なインキジェットプリンターと共に用いられ得る。これは、単色印刷における使用に対してのみならず、多色印刷特に三色印刷に対しても当てはまる。

【００７８】

本発明は、更に、記録材料に印刷するための在来印刷法における本発明による組成物の使用を提供する。

【００７９】

本発明は、更に、記録材料に印刷するためのインキジェットプリント法における本発明による組成物の使用を提供する。

【００８０】

本発明は、更に、記録材料に印刷するための多色印刷法における本発明による組成物の使用を提供する。

【００８１】

本発明は、更に、三色印刷法における本発明による組成物の使用を提供する。

【００８２】

本発明は、更に、紙及び紙様基材、紡織繊維材料、並びにプラスチックフィルム及びプラスチック透明材料に印刷するための、本発明による組成物の使用を提供する。

【００８３】

本発明は、更に、本発明による組成物で印刷されたところの、印刷された紙及び紙様基材、紡織繊維材料、並びにプラスチックフィルム及びプラスチック透明材料を提供する。

【００８４】

次の例は、本発明を例示する。別段記載されていなければ、温度は摂氏度にてであり、部数及び百分率は重量による。

【００８５】
インキ組成物の例：
該組成物は、好ましくは、媒質を４０℃に加熱しそして次いで式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）の染料又はそれらの混合物を添加することにより製造される。染料が溶解されるまで、少量のリン酸水素二ナトリウム溶液が添加される。次いで、組成物は室温まで冷却され、そして更なる成分が添加される。
【００８６】
インキ組成物の個々の成分の割合
１～３５部　　式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）の染料並びに／又はその塩、あるいは式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／又は（ＩＶ）の様々な染料の混合物、
６５～９９部　水、又は水と有機溶媒の混合物、無水有機溶媒若しくは低融点を有する固体を含む媒質、並びに随意に
０～５部　　１種又はそれ以上の添加剤。
【００８７】
本発明による組成物の部数すべての総和は１００部である。
【００８８】
本発明の好ましいインキ組成物は、
２～６部　　式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）の染料並びに／又はその塩、あるいは式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／又は（ＩＶ）の様々な染料の混合物、
１５～３０部　グリセロール、並びに
６４～８３部　水
から成る。
【００８９】
すべての成分の和は、１００部である。このインキ組成物は、紙、紙様基材、紡織繊維材料、並びにプラスチックフィルム及びプラスチック透明材料に印刷するために用いられる。
【００９０】
本発明による更なる好ましいインキ組成物は、
２～６部　　式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）の染料並びに／又はその塩、あるいは式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／又は（ＩＶ）の様々な染料の混合物、並びに
９４～９８部　９０部の水及び１０部の２－ピロリドンから成る媒質
から成る。
【００９１】
すべての成分の和は、１００部である。このインキ組成物は、紙、紙様基材、紡織繊維材料、並びにプラスチックフィルム及びプラスチック透明材料に印刷するために用いられる。
【００９２】
本発明によるインキジェット印刷用インキ：
インキ１
６部　　表１の染料２（橙色）
２０部　グリセロール、及び
７４部　水。
【００９３】
インキ２
２部　　表１の染料４（黄褐色）、及び
９８部　９０部の水及び１０部の２－ピロリドンから成る媒質。
【００９４】

インキジェット法によりポリエステル布に印刷するために、インキ１及びインキ２を用いた。布が印刷された後、印刷物を完成するために又は染料の固着を完了するために、これらの布をそれぞれ１００℃にて３分間乾燥しそして引き続いて熱処理過程に付した。固着過程中、水蒸気を、１７０℃における温度にて１２分間用いた。その後、ヒドロ亜硫酸ナトリウム溶液を用いての還元的清浄を含むところの未固着染料を除去すべき慣用態様にて、印刷された繊維材料を水で洗い流した。水ですすいだ後、インキ１で印刷された布について橙色印刷物が得られ、そしてインキ２で印刷された布について黄褐色印刷物が得られた。

【００９５】

本発明による印刷ペースト：

５００ｇ　増粘剤（ビーンガムエーテル、たとえばIndalca^{TM}）、
１０ｇ　固着促進剤（たとえば、Printogen HDN^{TM}）、
１０ｇ　均染剤（たとえば、Sandogen CN^{TM}）、
１０ｇ　染色用緩衝剤・分散剤系（たとえば、Sandacid PB^{TM}，１：２）、及び
１０ｇ　表１の染料２（橙色染料）、
約１０ｍｌ　水中２５％NH_3溶液、
並びに１０００ｇになるまで添加される水。

（Indalcaは、イタリア国のCesalpinia S.p.A.から購入された。Sandogen、Printogen及びSandacidは、スイス国ムッテンツのClariant International Ltdの商標である。）

【００９６】

この印刷ペーストは、紙、紙様基材、紡織繊維材料、並びにプラスチックフィルム及びプラスチック透明材料に印刷するために用いられる。

【００９７】

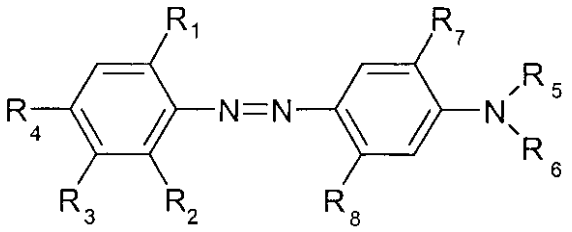
印刷ペーストでの印刷

ポリエステル布を、印刷ペーストで在来法にて印刷した。印刷後、印刷物を完成するために又は染料の固着を完了するために、この繊維材料をそれぞれ、好ましくは約１０５℃の温度にて、３分間乾燥しそして引き続いて熱処理過程に付した。固着過程中、染料を固着するために、乾熱を２００℃にて４分間適用した。その後、ヒドロ亜硫酸ナトリウムを用いての還元的清浄を含むところの未固着染料を除去すべき慣用態様にて、印刷された繊維材料を水で洗い流した。水ですすいだ後、橙色印刷物が得られた。

【手続補正書】
【提出日】平成16年3月5日(2004.3.5)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】

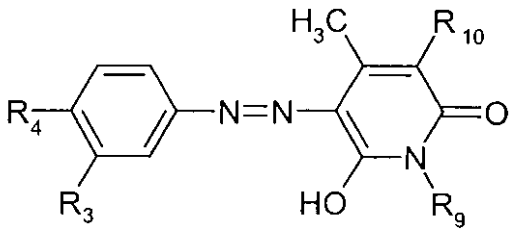
ａ）式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）

【化１】



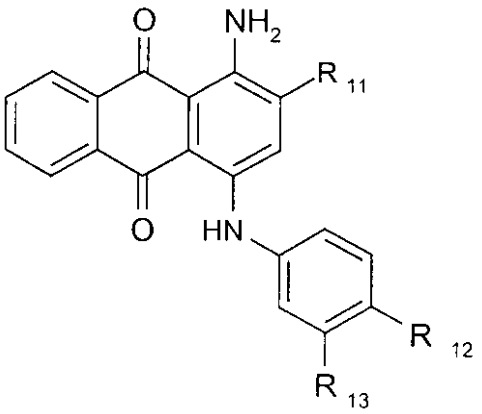
(I)

又は



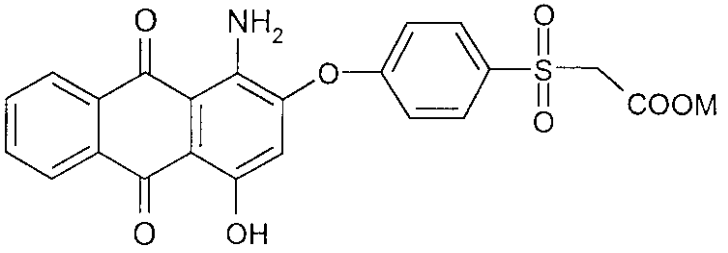
(II)

又は



(III)

又は

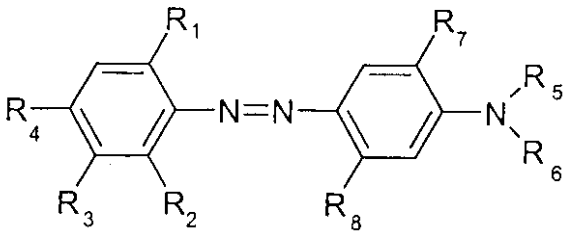


(IV)

〔ここで、
R_1は、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ又は－ＣＮを表し、
R_2は、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ又は－ＣＮを表し、
R_3は、Ｈ、－CH_3、－OCH_3又は－SO_2CH_2COOMを表し、
R_4は、Ｈ、－CH_3、－OCH_3、－NO_2又は－SO_2CH_2COOMを表し、
R_5は、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2OCH_3$、－CH_2CH_2CN、－CH_2CH_2OH、－$CH_2CH_2OCOCH_3$、－$CH_2CH_2COOCH_3$、－$CH_2CH=CH_2$又は－$CH_2C_6H_5$を表し、
R_6は、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2OCH_3$、－CH_2CH_2CN、－CH_2CH_2OH、－$CH_2CH_2OCOCH_3$、－$CH_2CH_2COOCH_3$、－$CH_2CH=CH_2$又はCH_2C_6

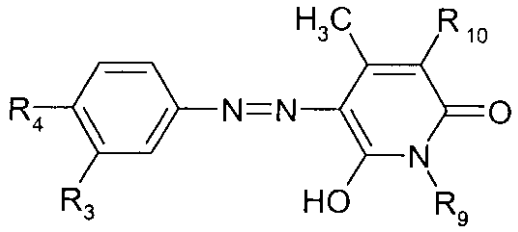
H_5を表し、
R_7は、H、－OCH_3又は－OCH_2CH_3を表し、
R_8は、H、－CH_3、－OCH_3、－$NHCOCH_3$、－$NHCOC_6H_5$又は－$NHSO_2CH_2COOM$を表し、
R_9は、－CH_3又は－CH_2CH_3を表し、
R_{10}は、H又は－CNを表し、
R_{11}は、H又は－SO_3Mを表し、
R_{12}は、－OCH_3、－OCH_2CH_3、－$OCH_2CH_2OCH_3$、－SO_2CH_2COOM、－$OCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$又は－$SCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$を表し、
R_{13}は、H、－SO_2CH_2COOM又は$CH_2SO_2CH_2COOM$を表し、
Mは、非発色カチオン又はHであり、
但し、１個のみのSO_2CH_2COOH基が分子中に存在することを条件とする〕
の少なくとも１種の染料、又は式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）の化合物の混合物、
ｂ）水、又は水と有機溶媒の混合物、無水有機溶媒若しくは低融点を有する固体を含む媒質、並びに
ｃ）随意に、更なる添加剤
を含む組成物の、記録材料にインキジェット印刷するための使用。
【請求項２】
式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）

【化２】



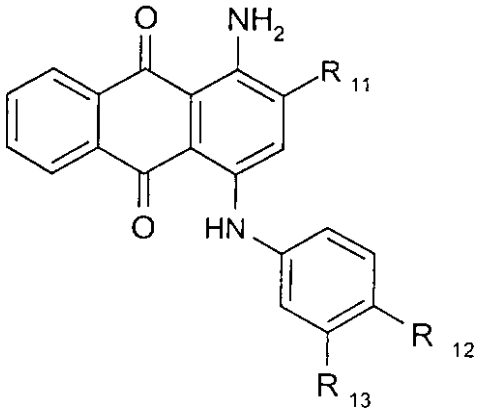
(I)

又は



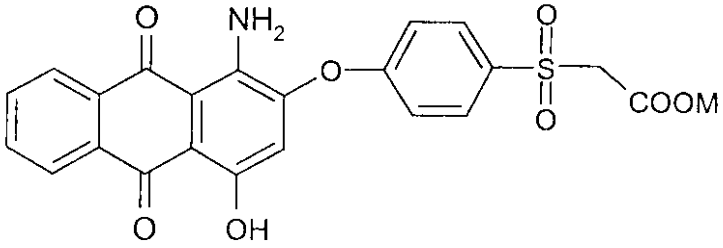
(II)

又は



(III)

又は



(IV)

〔ここで、
R_1は、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ又は－ＣＮを表し、
R_2は、Ｈ、Ｃｌ、Ｂｒ又は－ＣＮを表し、
R_3は、Ｈ、－CH_3、－OCH_3又は－SO_2CH_2COOMを表し、
R_4は、Ｈ、－CH_3、－OCH_3、－NO_2又は－SO_2CH_2COOMを表し、
R_5は、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2OCH_3$、－CH_2CH_2CN、－CH_2CH_2OH、－$CH_2CH_2OCOCH_3$、－$CH_2CH_2COOCH_3$、－$CH_2CH=CH_2$又は－$CH_2C_6H_5$を表し、
R_6は、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2OCH_3$、－CH_2CH_2CN、－CH_2CH_2OH、

－$CH_2CH_2OCOCH_3$、－$CH_2CH_2COOCH_3$、－$CH_2CH=CH_2$又は$CH_2C_6H_5$を表し、
R_7は、H、－OCH_3又は－OCH_2CH_3を表し、
R_8は、H、－CH_3、－OCH_3、－$NHCOCH_3$、－$NHCOC_6H_5$又は－$NHSO_2CH_2COOM$を表し、
R_9は、－CH_3又は－CH_2CH_3を表し、
R_{10}は、H又は－CNを表し、
R_{11}は、H又は－SO_3Mを表し、
R_{12}は、－OCH_3、－OCH_2CH_3、－$OCH_2CH_2OCH_3$、－SO_2CH_2COOM、－$OCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$又は－$SCH_2CH_2SO_2CH_2COOM$を表し、
R_{13}は、H、－SO_2CH_2COOM又は$CH_2SO_2CH_2COOM$を表し、
Mは、非発色カチオン又はHであり、
但し、１個のみのSO_2CH_2COOH基が分子中に存在することを条件とする〕
による染料の少なくとも一つ又は式（Ｉ）、（ＩＩ）、（ＩＩＩ）及び／若しくは（ＩＶ）の化合物の混合物を含む組成物の、記録材料に印刷するためのインキジェットプリント法における使用。

【請求項３】
三色印刷法が用いられることを特徴とする、請求項２に記載の使用。

【請求項４】
記録材料が、紙及び紙様基材、紡織繊維材料、並びにプラスチックフィルム及びプラスチック透明材料であることを特徴とする、請求項２又は３に記載の使用。

【請求項５】
請求項１又は２において定められた組成物でインキジェット印刷されたところの、印刷された紙及び紙様基材、紡織繊維材料、並びにプラスチックフィルム及びプラスチック透明材料。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna plication No
PCT/IB 02/05509

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D11/00 C09B67/26 C09B67/40 C09D17/00 C09B29/085
C09B29/08 C09B29/42 C09B1/32 C09B1/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WANG HONGLIN ET. AL.: "Cyanation of water-soluble disperse dyes" ELSEVIER; DYES AND PIGMENTS, vol. 41, no. 1-2, 1 February 1999 (1999-02-01), pages 35-39, XP002238478 document discloses compounds of reg.-nrs.: 83048-52-6; 83048-53-7; 83048-54-8; 83048-55-9; 83048-56-0; 83048-57-1 the whole document --- -/--	1-4,6,7

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 October 2003	28. 10. 2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Ketterer, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna plication No
PCT/IB 02/05509

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 97, no. 16, 18 October 1982 (1982-10-18) Columbus, Ohio, US; abstract no. 129102s, XIN PAN ET. AL.: "A study of water-soluble disperse dyes containing the carboxymethylsulfonyl group" page 82; column 1; XP002238479 compounds with reg.-nr.: 83048-52-6; 83048-53-7; 83048-54-8; 83048-55-9; 83048-56-0; 83048-57-1;83048-58-2 abstract & XIN PAN ET. AL.: "dito" HUAGONG XUEBAO, vol. 1, 1982, pages 26-34, china ---	1-4,6,7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200142 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A60, AN 2001-390722 XP002238484 & CN 1 289 803 A (UNIV DALIAN SCI & ENG), 4 April 2001 (2001-04-04) abstract & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 135, Columbus, Ohio, US; abstract no. 332526, PAN ET. AL.: "Synthesis of water-soluble dispersive azo dye with carboxymethyl-sulfonyl group" abstract & CN 1 289 803 A (UNIV DALIAN SCI & ENG) 4 April 2001 (2001-04-04) cited in the application disclosed compounds of RN-numbers: 370099-75-5;370099-76-6;370099-71-1P; 370099-72-2P; 83048-56-0;83048-58-2 --- -/--	1-3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna plication No
PCT/IB 02/05509

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 6, 5 August 1996 (1996-08-05) Columbus, Ohio, US; abstract no. 60940r, CHUN-XIANG KUANG ET. AL.: "Study of decarboxylation kinetics of azo-dyes containing carboxymethylsulfonyl group by thermogravimetry" page 146; column 1; XP002238483 abstract & DITO: "dito" HUAXUE YANJIU YU YINGYONG, vol. 7, no. 1, 1995, pages 68-71, China	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 128, Columbus, Ohio, US; abstract no. 218358, XP002257394 abstract & KUANG ET. AL.: "Synthesis and decarboxylation of anthraquinone dyes and intermediates containing carboxymethylsulfonyl group" YINGYONG HUAXUE, 1998,	1-3
X	DATABASE WPI Week 9802 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1998-009732 XP002257395 & CN 1 133 320 A (UNIV. DALIAN SCI % ENG), 16 October 1996 (1996-10-16) abstract & CN 1 133 320 A (UNIV. DALIAN SCI % ENG) 16 October 1996 (1996-10-16) see formulas & CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 131, Columbus, Ohio, US; abstract no. 215651, PAN ET. AL.: "Temporary water-soluble blue disperse dyes and synthesis methods therefor" XP002252383 abstract	1-4,6,7
X	EP 1 088 861 A (CANON KK) 4 April 2001 (2001-04-04) example 4	1,2,4,6, 7
X	EP 0 805 230 A (CANON KK) 5 November 1997 (1997-11-05) examples 1,3	1,2,4,6, 7

-/---

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna plication No
PCT/IB 02/05509

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 02 062905 A (FERN WILLIAM ALBERT ;GEARY JOHN MARTIN (GB); AVECIA LTD (GB)) 15 August 2002 (2002-08-15) example 1	1,2,4,6, 7

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/IB 02/05509

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☒ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

1-7 (part)

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/IB 02 /05509

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-7 (part.)

Compositions comprising a dye of formula (I), uses and materials related to such dyes as defined in claims 2-7.

2. Claims: 1-7 (part.)

Compositions comprising a dye of formula (II), uses and materials related to such dyes as defined in claims 2-7.

3. Claims: 1-7 (part.)

Compositions comprising a dye of formula (III), uses and materials related to such dyes as defined in claims 2-7.

4. Claims: 1-7 (part.)

Compositions comprising a dye of formula (IV), uses and materials related to such dyes as defined in claims 2-7.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: plication No
PCT/IB 02/05509

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 1289803 A	04-04-2001	NONE	
CN 1133320 A	16-10-1996	NONE	
EP 1088861 A	04-04-2001	EP 1088861 A1	04-04-2001
		JP 2001164162 A	19-06-2001
EP 0805230 A	05-11-1997	JP 10018184 A	20-01-1998
		CN 1166552 A ,B	03-12-1997
		EP 0805230 A2	05-11-1997
		KR 234510 B1	15-12-1999
		US 6036307 A	14-03-2000
WO 02062905 A	15-08-2002	WO 02062905 A2	15-08-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI			テーマコード（参考）
Ｃ０９Ｂ 1/54	Ｄ０６Ｐ	5/00	１１７Ｂ	
Ｃ０９Ｂ 29/085	Ｄ０６Ｐ	5/00	１１７Ｃ	
Ｃ０９Ｂ 29/42	Ｂ４１Ｊ	3/04	１０１Ｙ	
	Ｃ０９Ｂ	1/32		
	Ｃ０９Ｂ	1/54		
	Ｃ０９Ｂ	29/085	Ａ	
	Ｃ０９Ｂ	29/42	Ａ	

(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,MZ,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 エグリ，ロベルト
スイス国，ツェーハー－４１０６ テルビル，シュターレンシュトラーセ ８
(72)発明者 アイッヒ，オリファー
スイス国，ツェーハー－４０５３ バーゼル，レーシェンツェルシュトラーセ ９
(72)発明者 マホルト，ハンス－トビアス
ドイツ連邦共和国，６４２９７ ダルムシュタット－エベルシュタット，バルトシュトラーセ ２０
(72)発明者 ペドラツィ，ラインハルト
スイス国，ツェーハー－４１２３ アルシュビル，グラベンマットベーク ５９／７

Ｆターム(参考) 2C056 EA13 FC01 FC06
2H086 BA02 BA04 BA19 BA21 BA22 BA53 BA54 BA56 BA59
4H056 AA01 AB03 AC02 AD09B AD11C AD13C AD20C AD24B AD28B FA01
4H057 AA01 BA02 BA23 BA24 DA01 DA02 DA17 GA04 GA06
4J039 BC03 BC07 BC12 BC16 BC17 BC33 BC36 BC40 BC50 BC54
BC68 BC72 BC73 BC75 BC76 BC78 BC79 BE02 BE12 CA03
CA04 FA02 FA03 GA24