

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4598530号  
(P4598530)

(45) 発行日 平成22年12月15日 (2010.12.15)

(24) 登録日 平成22年10月1日 (2010.10.1)

(51) Int. Cl.

F I

**C09B** 47/24 (2006.01)  
**B41J** 2/01 (2006.01)  
**B41M** 5/00 (2006.01)  
**C09B** 67/44 (2006.01)  
**C09D** 11/00 (2006.01)

C O 9 B 47/24 C S P  
 B 4 1 J 3/04 I O 1 Y  
 B 4 1 M 5/00 E  
 C O 9 B 67/44 A  
 C O 9 D 11/00

請求項の数 6 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2004-544417 (P2004-544417)  
 (86) (22) 出願日 平成15年9月19日 (2003.9.19)  
 (65) 公表番号 特表2006-503149 (P2006-503149A)  
 (43) 公表日 平成18年1月26日 (2006.1.26)  
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2003/004035  
 (87) 国際公開番号 W02004/035701  
 (87) 国際公開日 平成16年4月29日 (2004.4.29)  
 審査請求日 平成18年5月23日 (2006.5.23)  
 (31) 優先権主張番号 0223817.8  
 (32) 優先日 平成14年10月12日 (2002.10.12)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 506139635  
 フジフィルム・イメージング・カラランツ  
 ・リミテッド  
 イギリス国マンチェスター エム9 8ズ  
 ィーエス、ブラックリー、ヘキサゴン・タ  
 ワー、ピー・オー・ボックス 42  
 (74) 代理人 100089705  
 弁理士 社本 一夫  
 (74) 代理人 100140109  
 弁理士 小野 新次郎  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100080137  
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

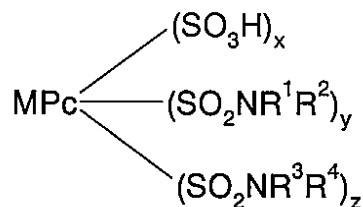
(54) 【発明の名称】 フタロシアニン化合物、該化合物を含むインク組成物、これらを用いる印刷方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 ( 1 )

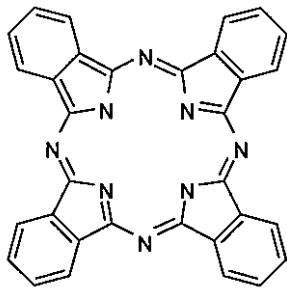
【化 5】



式 (1)

( 式中、  
 MはCu又はNiであり；  
 Pcは式 ( 2 )：

## 【化 6】



式 (2)

10

のフタロシアニン核を表し；

$R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  はすべて H であり；

$R^4$  は  $C_2$  - ヒドロキシアシルであり；

$x$  は 0 よりも大きく 1.0 よりも小さく；

$y$  及び  $z$  は共に 0 よりも大きく；

( $x+y+z$ ) の合計は 2.4 ~ 4.5 である )

の化合物及びその塩。

## 【請求項 2】

20

式 (1) の化合物において、 $x$  は 0.05 よりも大きく 0.5 よりも小さい、請求項 1 に記載の化合物及びその塩。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の式 (1) の化合物又はその塩、及び液体媒体を含む組成物。

## 【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載の式 (1) の化合物又はその塩で印刷された紙、プラスチック、繊維製品、金属又はガラス物質。

## 【請求項 5】

請求項 3 に記載の組成物をインクジェットプリンターにより支持体上に塗布することにより、該支持体上に像を形成する方法。

30

## 【請求項 6】

チャンバとインクを含み、該インクは該チャンバ内にあり、該インクは請求項 3 に記載の組成物である、インクジェットプリンター用カートリッジ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、インクジェット印刷方法、この方法で用いるに適切な組成物及びインク、これらの組成物及びインクを調製することができる新規な化合物、印刷された支持体及びインクジェットプリンターカートリッジに関する。

## 【背景技術】

40

## 【0002】

インクジェット印刷は、微小ノズルを支持体と接触させずに、インク滴が微小ノズルから支持体上に排出される非衝撃印刷技術である。

インクジェット印刷に用いられる染料及びインクには多くの厳しい性能が要求される。例えば、これらは、良好な耐水性、耐光性及び耐オゾン性及び光学密度を有するシャープで毛羽立ちのない像を与えることが望ましい。インクは、支持体に塗布されたときに染みを防止するために速乾性がしばしば必要とされるが、インクジェットノズルの先端での詰まり(クラスト)を形成すべきではない。クラストはプリンターを作動不能とするからである。インクは、分解したり、プリンターの微小ノズルを詰まらせるかもしれない沈殿を形成したりすることなく長時間の貯蔵安定性を有していなければならない

50

## 【 0 0 0 3 】

単一の銅フタロシアニン基を含有する染料及びこれら染料をインクジェット印刷に用いることは知られている。例えば、C.I. Direct Blue 199及びC.I. Direct Blue 86は、商業的なインクジェット印刷用インク中の着色剤として用いられている。さらに、米国特許US 6,149,722号明細書に記載されているような新規なフタロシアニン類もある。しかし、インクジェット印刷用インクにおいて優れた特性を有する着色剤を提供することに関する継続的なニーズがある。

## 【 0 0 0 4 】

写真品質印刷に対する特定の問題は、永久性、すなわち写真印刷を行うために用いられる着色剤の長年にわたる色特性保持性能である。印刷の性能を劣化させる重要な因子は、

10

## 【発明の開示】

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 5 】

我々は、ある種のシアン着色剤をインクジェット印刷方法に用いると改良された永久性及び特に改良された耐オゾン性を有する印刷を得ることができることを知見した。

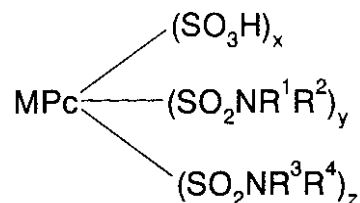
よって、本発明によれば、

(a) 式(1) :

## 【 0 0 0 6 】

## 【化1】

20



式 (1)

## 【 0 0 0 7 】

(式中、

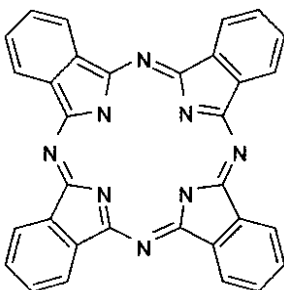
MはCu又はNiであり；

30

Pcは式(2)：

## 【 0 0 0 8 】

## 【化2】



40

式 (2)

## 【 0 0 0 9 】

のフタロシアニン核を表わし；

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は独立にH又は場合によっては置換されている $\text{C}_{1-4}$ -アルキルであり；

$\text{R}^4$ は場合によっては置換されている $\text{C}_{1-4}$ -ヒドロキシアルキルであり；

$x$ は0よりも大きく1.8よりも小さく；

$y$ 及び $z$ は共に0よりも大きく；

( $x+y+z$ )の和は2.4~4.5である)

の化合物及びその塩；及び

50

## (b) 液体媒体

を含む組成物をインクジェットプリンターによって支持体上に塗布することを含む、支持体上に像を形成する方法が提供される。

## 【0010】

インクジェットプリンターは、好ましくは、小さいオリフィスを通して基板上に放出された液滴の形態で組成物を基板に塗布する。好ましいインクジェットプリンターとしては、圧電（ピエゾ）インクジェットプリンター及び感熱（サーマル）インクジェットプリンターを挙げることができる。感熱インクジェットプリンターにおいて、オリフィスに隣接するレジスタによって、プログラムされた熱パルスがリザーバ内のインクに与えられる。こうして、基板とオリフィスとの相対運動の間に、インクを小滴の形態でオリフィスから基板に向けて放出させる。圧電インクジェットプリンターにおいて、小さな水晶の発振がインクをオリフィスから放出させる。あるいは、例えば国際特許出願国際公開WO 00/48938パンフレット及び国際特許出願国際公開WO 00/55089パンフレットに記載されているように、可動パドル又はプランジャに接続されている電気機械的アクチュエータによって、インクを放出させることもできる。

10

## 【0011】

支持体は、好ましくは、紙、プラスチック、繊維製品、金属又はガラスであり、より好ましくは紙、オーバーヘッドプロジェクター用スライド又は繊維製品、特に紙である。

好ましい紙は、普通紙、処理された紙（treated paper）又はコート紙であり、酸性紙、アルカリ性紙又は中性紙のいずれでもよい。

20

写真品質紙は特に好ましい。

## 【0012】

好ましくは式（1）の化合物において $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は独立にH又はメチルであり、より好ましくは式（1）の化合物において $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はすべてHである。

## 【0013】

式（1）の化合物において $R^4$ は1種以上のヒドロキシ基を含み得るが、好ましくは $R^4$ は単一のヒドロキシ基を含む。

好ましくは、式（1）の化合物において $R^4$ は置換されていない $C_{1-4}$ -ヒドロキシアルキルであり、より好ましくは $C_2$ -ヒドロキシアルキルである。

## 【0014】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ 上に存在していてもよい好ましい任意の置換基は、場合によっては置換されているアルコキシ（好ましくは $C_{1-4}$ -アルコキシ）、場合によっては置換されているアリール（好ましくはフェニル）、場合によっては置換されているアリールオキシ（好ましくはフェノキシ）、場合によっては置換されている複素環、ポリアルキレンオキシド（好ましくはポリエチレンオキシド又はポリプロピレンオキシド）、カルボキシ、ホスフェート、スルホ、ニトロ、シアノ、ハロ、ウレイド、 $-SO_2F$ 、ヒドロキシ、エステル、 $-NR^5R^6$ 、 $-COR^5$ 、 $-CONR^5R^6$ 、 $NHCOR^5$ 、カルボキシエステル、スルホン、及び $-SO_2NR^5R^6$ （式中、 $R^5$ 及び $R^6$ はそれぞれ独立にH又は場合によっては置換されているアルキル（特に $C_{1-4}$ -アルキル））から独立に選択される。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ について記載した置換基のいずれかとしての任意の置換基は、上述の置換基から選択することができる。

30

40

## 【0015】

式（1）の化合物において、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ がすべてHであり、 $R^4$ が $C_{1-4}$ -ヒドロキシアルキル、特に $-CH_2CH_2OH$ であることが特に好ましい。

好ましくは式（1）の化合物において、 $x$ は0よりも大きく1.5よりも小さく、より好ましくは $x$ は0よりも大きく1.2よりも小さく、特に $x$ は0.05よりも大きく1.0よりも小さく、さらに特に $x$ は0.05よりも大きく0.8よりも小さく、特に $x$ は0.05よりも大きく0.5よりも小さい。

## 【0016】

好ましくは式（1）の化合物において、 $y+z$ の和は2.4～4.2の範囲、より好ましくは2.7～4.1の範囲にある。

50

式(1)の化合物において、 $(x + y + z)$ の和は好ましくは3.5~4.5であり、より好ましくは $(x + y + z)$ の和は3.8~4.2であり、特に $(x + y + z)$ の和は4.0である。

【0017】

式(1)の化合物における $x$ 、 $y$ 及び $z$ の値は、すべて統計学的平均である。

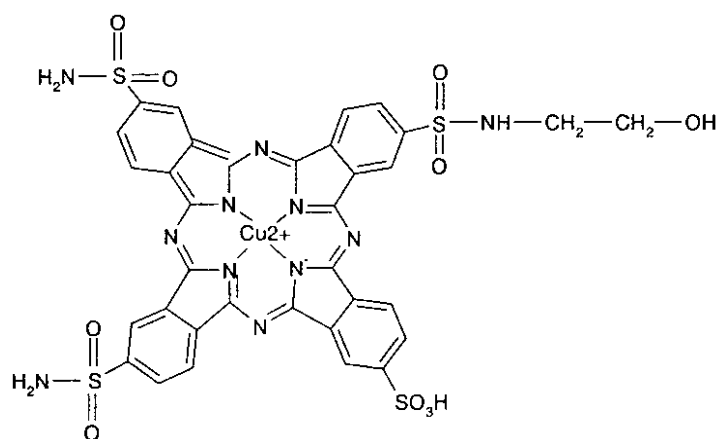
$x$ 、 $y$ 及び $z$ により表される置換基は、フタロシアニン環系上の任意の感受性位置に存在し得る。

【0018】

好ましい一実施形態において、式(1)の化合物は式：

【0019】

【化3】



10

20

【0020】

の化合物ではない。

式(1)の化合物における酸性基又は塩基性基、特に酸性基は好ましくは塩の形態である。よって、本明細書に示す式は遊離酸形態及び塩形態での化合物を含む。

【0021】

好ましい塩は、アルカリ金属塩、特に、リチウム、ナトリウム及びカリウム、アンモニウム及び置換アンモニウム塩（ $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ）などの4級アミンを含む）及びその混合物である。ナトリウム、リチウム、アンモニア及び揮発性アミン類との塩であることが特に好ましく、ナトリウム塩がさらに好ましい。化合物は、公知の技術によって塩に変換され得る。

30

【0022】

式(1)の化合物は、本明細書に示した以外の互変異性型で存在することもある。これらの互変位性体も本発明の範囲に含まれる。

式(1)の化合物は、式 $\text{HNR}^1\text{R}^2$ 及び $\text{HNR}^3\text{R}^4$ （式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 及び $\text{R}^4$ は上述のとおりである）の化合物で、スルホニルクロライド基及びスルホン酸基を有する銅又はニッケルフタロシアニンを縮合することにより調製することもできる。式 $\text{HNR}^1\text{R}^2$ 及び $\text{HNR}^3\text{R}^4$ の多くの化合物は、例えばアンモニア及びエタノールアミンなど商業的に入手可能であり、その他も当業者であれば容易に調製可能である。縮合は、7よりも高いpHにて水中で好ましく行われる。典型的には、縮合は30~70の温度で行われ、縮合は通常24時間未満で完了する。式 $\text{HNR}^1\text{R}^2$ 及び $\text{HNR}^3\text{R}^4$ の化合物は、混合物として用いられるか、又は逐次的にフタロシアニン化合物で縮合される。

40

【0023】

スルホニルクロライド基及び場合によってはスルホン酸基を有する銅及びニッケルフタロシアニンは、銅又はニッケルフタロシアニンを、たとえばクロロスルホン酸及び場合によっては塩素化剤（例えば $\text{POCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 又はチオニルクロリド）を用いてクロロスルホン化することにより調製することができる。

【0024】

好ましい組成物は、

50

(a) 式(1)の化合物：0.01～30部

(b) 液体媒体：70～99.99部

を含む。

【0025】

成分(a)の部数は、好ましくは0.1～20部、より好ましくは0.5～15部、特に1～5部である。成分(b)の部数は、好ましくは99.9～80部、より好ましくは99.5～85部、特に99～95部である。

【0026】

好ましくは、成分(a)は成分(b)中に完全に溶解している。好ましくは、成分(a)は成分(b)中で20 において少なくとも10%の溶解度を有する。こうして、より希薄なインクを調製するために用いることができる液体染料濃縮物の調製を可能とし、貯蔵中に液体媒体の揮発が生じたとしても、染料の沈殿の機会を減少させる。

【0027】

好ましい液体媒体としては、水、水と有機溶媒との混合物及び水を含まない有機溶媒を挙げることができる。

液体媒体が水と有機溶媒との混合物を含む場合、水と有機溶媒との重量比は、好ましくは99：1～1：99であり、より好ましくは99：1～50：50であり、特に95：5～80：20である。

【0028】

水と有機溶媒との混合物中に存在する有機溶媒は、水混和性有機溶媒又はそのような溶媒の混合物であることが好ましい。好ましい水混和性有機溶媒としては、 $C_{1-6}$ -アルカノール類、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；直鎖アミド類、好ましくはジメチルフォルムアミド又はジメチルアセトアミド；ケトン類及びケトンアルコール類、好ましくはアセトン、メチルエーテルケトン、シクロヘキサノン及びジアセトンアルコール；水混和性エーテル類、好ましくはテトラヒドロフラン及びジオキサン；ジオール類、好ましくは2～12個の炭素原子を有するジオール類、例えばペンタン-1,5-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及びチオジグリコール、及びオリゴアルキレングリコール類及びポリアルキレングリコール類、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；トリオール類、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；ジオール類のモノ- $C_{1-4}$ -アルキルエーテル類、好ましくは2～12個の炭素原子を有するジオール類のモノ- $C_{1-4}$ -アルキルエーテル類、特に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；環式アミド類、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；環式エステル類、好ましくはカプロラクトン；スルホキシド類、好ましくはジメチルスルホキシド及びスルホランを挙げることができる。好ましくは、液体媒体は、水と、2以上、特に2～8の水混和性有機溶媒と、を含む。

【0029】

特に好ましい水混和性有機溶媒は、環式アミド類、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；ジオール類、特に、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；モノ- $C_{1-4}$ -アルキル及びジオール類の $C_{1-4}$ -アルキルエーテル類、より好ましくは2～12個の炭素原子を有するジオール類のモノ- $C_{1-4}$ -アルキルエーテル類、特に2-メトキシ-2-エトキシ-2-エトキシエタノールである。

【0030】

10

20

30

40

50

水と1種以上の有機溶媒との混合物を含むさらに適切な液体媒体の例は、米国特許US4,963,189号明細書、US4,703,113号明細書、US4,626,284号明細書及びEP4,251,50A公報に記載されている。

【0031】

液体媒体が水を含まない（すなわち水が1wt%未満である）有機溶媒を含む場合、溶媒は、好ましくは30～200 の沸点、より好ましくは40～150 の沸点、特に50～125 の沸点を有する。有機溶媒は水不混和性でも、水混和性でもこのような溶媒の混合物でもよい。好ましい水混和性有機溶媒は、上述の水混和性有機溶媒及びそれらの混合物の任意のものでよい。好ましい水不混和性溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素類；エステル類、好ましくはエチルアセート；塩素化炭化水素類、好ましくは $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ；及びエーテル類、好ましくはジエチルエーテル；及びこれらの混合物を挙げることができる。

10

【0032】

液体媒体が水不混和性有機溶媒を含む場合、好ましくは極性溶媒が含まれる。なぜなら、極性溶媒は液体媒体中での化合物の溶解度を高めるからである。適切な極性溶媒の例としては $\text{C}_{1-4}$ -アルコール類を挙げることができる。

【0033】

上述の好適例の観点から、液体媒体が水を含まない有機溶媒である場合には、ケトン（特にメチルエチルケトン）及び/又はアルコール（特に $\text{C}_{1-4}$ -アルカノール、殊更にエタノール又はプロパノール）を含むことが特に好ましい。

【0034】

20

水を含まない有機溶媒は、単一の有機溶媒でも2種以上の有機溶媒の混合物でもよい。媒体が水を含まない有機溶媒である場合には、2～5種の異なる有機溶媒の混合物であることが好ましい。これにより、インクの乾燥特性及び貯蔵安定性を良好に制御する媒体を選択することができる。

【0035】

水を含まない有機溶媒を含む液体媒体は、迅速な乾燥時間が必要とされる場合、特に疎水性・非吸水性支持体、例えばプラスチック、金属及びガラスに印刷する場合に、特に有用である。

【0036】

液体媒体は、インクジェット印刷用インクに慣用的に用いられている追加の成分、例えば粘度及び表面張力改質剤、腐食防止剤、殺菌剤、焦げ付き減少添加剤、及びイオン性又は非イオン性でもよい界面活性剤を含むものでもよい。

30

【0037】

通常は必要ではないが、別の着色剤を組成物に添加して、陰影特性及び性能を改質してもよい。このような着色剤の例としては、C.I.Direct Yellow 86、132、142及び173；C.I.Direct Blue 199、及び307；C.I.Food Black 2；C.I.Direct Black 168及び195；C.I.Acid Yellow 23；及び Seiko Epson Corporation、Hewlett Packard Company、Canon Inc. & Lexmark Internationalにより販売されているインクジェットプリンターに用いられる任意の染料を挙げることができる。このような別の染料の添加は、全体の溶解度を増加させることができ、得られるインクの焦げ付き（ノズル閉塞）を少なくする。

40

【0038】

組成物が使用時にインクジェットプリンターのノズルを閉塞しないように、高純度成分を用いて調製され、及び/又は調製後に組成物を精製することが好ましい。適切な精製技術は周知であり、例えば限外濾過、逆浸透、イオン交換及びこれらの組み合わせ（本発明による組成物中に組み込まれる前又は組み込まれた後のいずれか）がある。この精製により、無機塩及び合成による副産物の実質的に全量を取り除くことができる。このような精製は、インクジェットプリンターに用いるに適する低粘度水溶液の調製を補助する。

【0039】

好ましくは、組成物は、25 において20cP未満の粘度を有し、より好ましくは10cP未満の粘度を有し、特に5cP未満の粘度を有する。これらの粘度の低い組成物は、インクジェ

50

ットプリンターにより支持体に塗布するのに特に良好に適する。

【 0 0 4 0 】

好ましくは、組成物は、二価金属イオン及び三価金属イオンの総量として（組成物の成分に結合している二価及び三価金属イオン以外）500ppm未満、より好ましくは250ppm未満、特に100ppm未満、ことさらに10ppm未満を含む。遊離二価及び三価金属は、貯蔵中に、不溶性錯体を形成し、インクジェットプリンターノズルを閉塞させてしまう。

【 0 0 4 1 】

好ましくは、組成物は、10 μm以下、より好ましくは3 μm以下、特に2 μm以下、ことさらに1 μm以下の平均孔径を有するフィルターを通して濾過されている。この濾過は、多くのインクジェットプリンターに見られる微小ノズルを閉塞させてしまう粒子状物質を取り除く。

10

【 0 0 4 2 】

好ましくは、組成物は、ハライドイオンの総量として500ppm未満、より好ましくは250ppm未満、特に100ppm未満、ことさらに10ppm未満を含む。高レベルのハライドイオンは、弊害、例えばインクジェットプリンターヘッドにおける金属部分の腐食を引き起こすことがある。

【 0 0 4 3 】

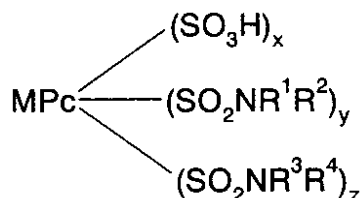
本発明の第2の側面は、

( a ) 式 ( 1 ) :

【 0 0 4 4 】

20

【 化 4 】



式 (1)

【 0 0 4 5 】

( 式中、

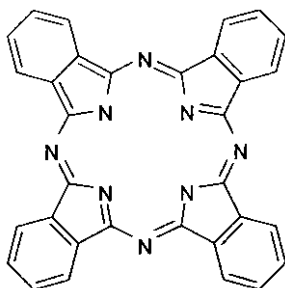
30

MはCu又はNiであり；

Pcは式 ( 2 ) :

【 0 0 4 6 】

【 化 5 】



40

式 (2)

【 0 0 4 7 】

( 式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は独立にH又は場合によっては置換されているC<sub>1-4</sub>-アルキルであり；

R<sup>4</sup>は場合によっては置換されているC<sub>1-4</sub>-ヒドロキシアルキルであり；

xは0よりも大きく1.8よりも小さく；

y及びzは共に0よりも大きく；

( x+y+z ) の和は2.4 ~ 4.5である )

50



のフタロシアニン核を表す)

の化合物及びその塩；及び

(b) 水及び有機溶媒又は水を含まない有機溶媒を含む液体媒体を含む組成物を提供する。

【0048】

好ましい組成物は、本発明の第1の側面において記載したものである。

式(1)の化合物に対する好適例は、本発明の第1の側面において好ましく記載したものである。

【0049】

水と有機溶媒との混合物中の有機溶媒は、本発明の第1の側面における好適例である。

10

水を含まない有機溶媒は、本発明の第1の側面における好適例である。

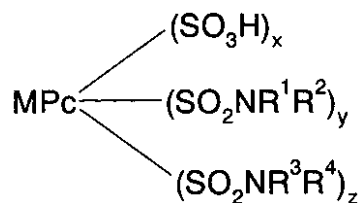
本発明の第2の側面による組成物はインクジェット印刷用インク又は液体染料濃縮物であることが特に好ましい。濃縮物は、着色剤を運搬する手段として有用であり、染料を乾燥させたり過剰の液体を運搬したりすることに関する費用を最小化する。

【0050】

本発明の第3の側面は、式(1)：

【0051】

【化6】



20

式(1)

【0052】

(式中、

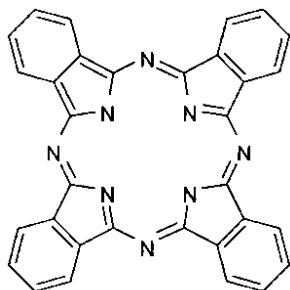
MはCu又はNiであり；

Pcは式(2)：

【0053】

30

【化7】



式(2)

40

【0054】

(式中、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は独立にH又は場合によっては置換されている $\text{C}_{1-4}$ -アルキルであり；

$\text{R}^4$ は場合によっては置換されている $\text{C}_{1-4}$ -ヒドロキシアルキルであり；

xは0よりも大きく1.8よりも小さく；

y及びzは共に0よりも大きく；

(x+y+z)の和は2.4~4.5である)

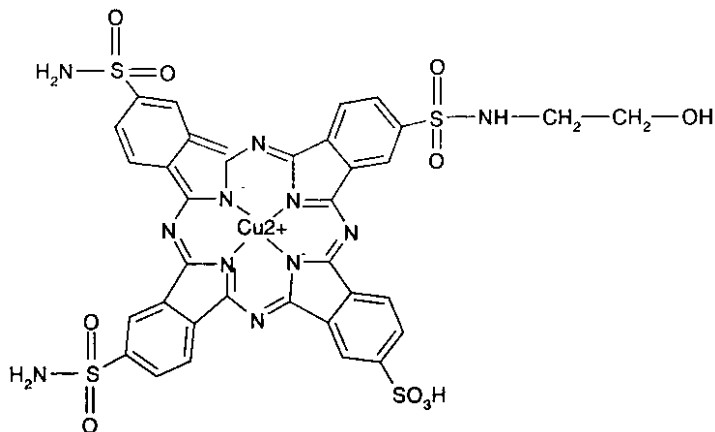
のフタロシアニン核を表す)

ただし、式(1)の化合物は式：

【0055】

50

## 【化 8】



10

## 【 0 0 5 6 】

の化合物ではない)

の化合物及びその塩を提供する。

式(1)の化合物は、本発明の第1の側面における好適例である。

## 【 0 0 5 7 】

式(1)の化合物は、本発明の第1の側面において記載したように調製することができる。

20

式(1)の化合物は、魅力的な強いシアン陰影を有し、インクジェット印刷用インクの調製に使用する価値ある着色剤である。これらは、溶解度、貯蔵安定性、耐水性及び耐光性の良好なバランスを呈する。特に、これらは優れた耐光性及び耐オゾン性を示す。さらに、これらは安価な中間体から調製することができ、より複雑なフタロシアニン類のいくつかを製造する際に含まれる複雑さ及び費用を回避することができる。

## 【 0 0 5 8 】

本発明の第4の側面は、本発明の第3の側面による式(1)の化合物と液体媒体とを含む組成物を提供する。好ましい液体媒体としては、本発明の第1の側面において記載したような水、水と有機溶媒との混合物、水を含まない有機溶媒を挙げることができる。

## 【 0 0 5 9 】

30

本発明の第5の側面は、本発明の第2の側面もしくは第4の側面による組成物又は本発明の第3の側面による化合物で本発明の第1の側面による方法により印刷された紙、プラスチック、繊維製品、金属又はガラス、より好ましくは紙、オーバーヘッドプロジェクター用スライド又は繊維製品、特に紙、ことさら普通紙、コート紙又は処理された紙(treated paper)及び特に写真品質紙を提供する。

## 【 0 0 6 0 】

本発明の第6の側面は、チャンバとインクを含み、インクはチャンバ内にあり、インクは本発明の第2の側面もしくは第4の側面によるインクである、インクジェットプリンターカートリッジを提供する。

## 【 0 0 6 1 】

40

以下、実施例により本発明をさらに説明する。実施例中、特にことわらない限り、すべての部及びパーセンテージは重量基準である。

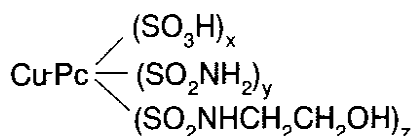
## 【 0 0 6 2 】

## [ 実施例 1 ]

xが0.8で(y+z)が3.2である下記染料の調製：

## 【 0 0 6 3 】

## 【化9】

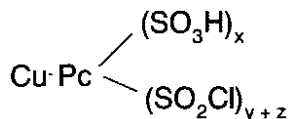


## 【0064】

## ステージ1

## 【0065】

## 【化10】



10

## 【0066】

## の調製

温度を50～60 の範囲に維持しながら、攪拌したクロロスルホン酸（310ml：モル比23）及びオキシ塩化リン（37.8ml：モル比2）の混合物に、銅フタロシアニン（118.7g：モル比1）を滴下した。攪拌しながら、混合物を140℃まで徐々に加熱し、この温度に3時間、維持した。次いで、反応混合物を氷（3kg）、水（1400ml）及び塩化ナトリウム（160g）の混合物に注ぎ入れた。形成された沈殿物を減圧下で濾過により集めて、3%塩水（500ml）で洗浄し、ステージ2で用いた。

20

## 【0067】

## ステージ2

## 標題染料の調製：

水（2リットル）、エタノールアミン（24.6g、モル比2）及び35% アンモニア溶液（20g：モル比2）を5リットルビーカー中で混合して、次いで、氷浴（pH=11.5、温度8℃）中に置いた。上述のステージ1で得たフタロシアニンスルホニルクロライドペースト（モル比1）をゆっくりと混合物に添加して、温度を5℃以下に維持し、pHを10% v/v水酸化ナトリウムの添加によりpH 8に維持した。反応混合物を一晩、室温にて放置し、次いで40℃にて4時間、加熱した。塩化ナトリウム（50% w/v）を添加し、得られた沈殿物を減圧下にて濾過により集めて、透析により脱塩して、標題染料を得た（xは0.8、（y+z）は3.2）。

30

## 【0068】

## [実施例2～9]

POCl<sub>3</sub>、エタノールアミン及びアンモニアのモル比をTable 1に示すように変えた以外は実施例1を繰り返した。

## 【0069】

## [実施例10～16]

## ステージ1

各実施例で用いたPOCl<sub>3</sub>のモル比をTable 1に示すように変えた以外は実施例1ステージ1の方法を繰り返した。

40

## 【0070】

## ステージ2

水（1リットル）及びエタノールアミン（12g、モル比1）を混合して、氷浴中に置いた。ステージ1に記載したように調製したフタロシアニンスルホニルクロライドペースト（モル比1）をゆっくりと混合物に添加し、温度は5℃以下に維持し、pHは10% v/v アンモニア溶液の添加によってpH8に維持した。反応混合物を一晩、室温にて放置し、40℃にて4時間加熱した。塩化ナトリウム（20% w/v）を添加して、得られた沈殿物を減圧下にて濾過により集めて、透析により脱塩して、下記Table 1の実施例10～16に示すフタロシアニン染料を得た。

## 【0071】

50

【表 1】

Table 1

実施例	POCl <sub>3</sub> (モル比)	エタノールアミン(モル比)	アンモニア(モル比)	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 : 必要に応じて、工程 (b) で pH を pH 8.0 に調節した

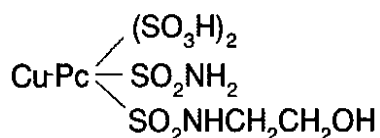
【 0 0 7 2 】

[ 比較例 ]

フタロシアニン染料：

【 0 0 7 3 】

【 化 1 1 】



【 0 0 7 4 】

を米国特許US6,149,722号明細書（本願に参照として組み込む）の実施例 1 に記載されているように調製した。

【 0 0 7 5 】

[ 実施例 17 ~ 33 ]

インク1~16の調製

実施例1~16の化合物（3.5g）を2 - ピロリドン / チオジグリコール / Sufynol™ 465（重量比5：5：1）からなる液体媒体100 ml中に溶解させた。下記Table 2において、インク1は実施例1の化合物を含み、インク2は実施例2の化合物を含み、以下同様である。

対照インクの調製

比較例の化合物（3.5g）を2 - ピロリドン / チオジグリコール / Sufynol™ 465（重量比5：5：1）からなる液体媒体100 ml中に溶解させた。

【 0 0 7 6 】

[ 実施例 34 ]

耐オゾン性

実施例インク1~16及び対照インクをCanon 5800™ IJプリンターを用いて種々の紙上に印刷した。次いで、Hampden Test Equipmentからのオゾン試験キャビネットを用いて、印刷した支持体でオゾン安定性評価を行った。試験は、オゾン1ppmの存在下で、40、相対

10

20

30

40

50

湿度50%で24時間行った。印刷したインクの耐オゾン性は、Gretag MacBeth Spectrolinoを用いて、オゾン暴露の前後の光学密度の差により判定した。よって、%OD損失が低いほど耐オゾン性が優れている。結果を下記Table 2に示す。これらは、本発明の化合物に基づくインクが良好な耐オゾン性を示すことを明らかに示す。

【 0 0 7 7 】

【表 2】

Table 2

インク	基板	% OD 損失
インク 1	HP Premium Plus	2
インク 1	Canon PR101	48
インク 1	SEC Premium Photo	53
インク 2	HP Premium Plus	0
インク 2	Canon PR101	27
インク 2	SEC Premium Photo	21
インク 3	HP Premium Plus	0
インク 3	Canon PR101	27
インク 3	SEC Premium Photo	12
インク 4	HP Premium Plus	2
インク 4	Canon PR101	53
インク 4	SEC Premium Photo	54
インク 5	HP Premium Plus	3
インク 5	Canon PR101	52
インク 5	SEC Premium Photo	45
インク 6	HP Premium Plus	2
インク 6	Canon PR101	39
インク 6	SEC Premium Photo	38
インク 7	HP Premium Plus	3
インク 7	Canon PR101	30
インク 7	SEC Premium Photo	28
インク 8	HP Premium Plus	2
インク 8	Canon PR101	33
インク 8	SEC Premium Photo	33
インク 9	HP Premium Plus	-1
インク 9	Canon PR101	41
インク 9	SEC Premium Photo	41
インク 10	HP Premium Plus	2
インク 10	Canon PR101	43
インク 10	SEC Premium Photo	45
インク 11	HP Premium Plus	1
インク 11	Canon PR101	37
インク 11	SEC Premium Photo	39
インク 12	HP Premium Plus	4
インク 12	Canon PR101	55
インク 12	SEC Premium Photo	56
インク 13	HP Premium Plus	3
インク 13	Canon PR101	23
インク 13	SEC Premium Photo	19
インク 14	HP Premium Plus	0
インク 14	Canon PR101	17
インク 14	SEC Premium Photo	12
インク 15	HP Premium Plus	1
インク 15	Canon PR101	15
インク 15	SEC Premium Photo	7
インク 16	HP Premium Plus	2
インク 16	Canon PR101	28
インク 16	SEC Premium Photo	25
対照インク	HP Premium Plus	4
対照インク	Canon PR101	71
対照インク	SEC Premium Photo	64

別のインク

Table A及びBに示すインクを実施例1～16にて調合した化合物を用いて調製した。第2欄以降に示す数字は、関連する成分の部数であり、すべての部は重量部である。インクは、感熱又は圧電インクジェット印刷により紙に塗布することができる。

## 【 0 0 7 9 】

下記略号をTable A及びBに用いた：

PG=プロピレングリコール

DEG=ジエチレングリコール

NMP=N - メチルピロリドン

DMK=ジメチルケトン

10

IPA=イソプロパノール

MEOH=メタノール

2P=2 - ピロリドン

MIBK=メチルイソブチルケトン

P12=プロパン - 1,2 - ジオール

BDL=ブタン - 2,3 - ジオール

CET=セチル臭化アンモニウム

PHO= $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

TBT=ターシャリーブタノール

TDG=チオジグリコール

20

## 【 0 0 8 0 】

【表 3】

TABLE A

実施例	染料含量	水	PG	DEG	NMP	DMK	NaOH	ステアリン酸Na	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	6		9	
7	2.5	60	4	15	3	3			10	10	5	4
8	5	65		20								
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	4		
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	

【 0 0 8 1 】

10

20

30

40



【表 4】

TABLE B

実施例	染料含量	水	PG	DEG	NMP	CET	TBT	TDG	BDL	PHO	2P	P12
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		0.12		
4	2.5	90		6	4							6
5	3.1	82	4	8		0.3						
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								

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(72)発明者 ペイテル, ブラカシュ

イギリス国マンチェスター エム 9・8 ズィーエス, ブラックリー, ヘクサゴン・ハウス, ピーオー  
ー・ボックス 42

審査官 高橋 直子

(56)参考文献 特開昭 62 - 149758 (JP, A)

特開 2001 - 139837 (JP, A)

特表 2002 - 522561 (JP, A)

国際公開第 95 / 029208 (WO, A1)

特表 2006 - 503148 (JP, A)

特表 2001 - 524148 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 1/00-69/10

C09D 11/00-13/00

D06P 1/00-7/00

B41M 5/00

CAplus/REGISTRY(STN)