

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年10月20日 (20.10.2005)

PCT

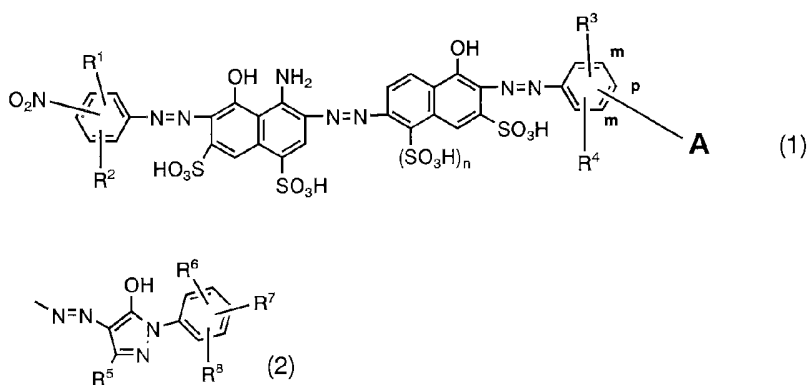
(10) 国際公開番号
WO 2005/097912 A1

- (51) 国際特許分類: C09B 35/58, B41J 2/01, B41M 5/00, C07D 231/26, C09D 11/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006780
- (22) 国際出願日: 2005年4月6日 (06.04.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-115073 2004年4月9日 (09.04.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目11番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松井 貴彦 (MAT-SUI, Takahiko) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能化学品開発研究所内 Tokyo (JP). 大野 博昭 (OHNO, Hiroaki) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能化学品開発研究所内 Tokyo (JP). 米田 孝 (YONEDA, Takashi) [JP/JP]; 〒1150042 東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式会社 機能化学品開発研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 佐伯 憲生 (SAEKI, Norio); 〒1030027 東京都中央区日本橋三丁目15番8号アミノ酸会館ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: AZO COMPOUND, INK COMPOSITION, AND COLORED OBJECT

(54) 発明の名称: アゾ化合物、インク組成物及び着色体



(57) Abstract: A novel azo compound represented by the following formula (1) wherein A represents the following formula (2) and is located preferably in a position meta or para to the azo group; R¹ and R² each independently represents hydrogen, carboxy, sulfo, nitro, C₁₋₄ alkoxy, etc.; R³ and R⁴ each independently represents hydrogen, halogeno, cyano, carboxy, sulfo, nitro, C₁₋₄ alkyl, hydroxy, or C₁₋₄ alkoxy; and n is 0 or 1. [In the formula (2), R⁵ represents cyano, carboxy, C₁₋₄ alky, C₁₋₄ alkoxy, carbonyl, or phenyl; and R⁶, R⁷, and R⁸ each independently represents hydrogen, halogeno, cyano, carboxy, sulfo, nitro, C₁₋₄ alkyl, C₁₋₄ alkoxy, or acylamino.] The compound is useful as a black dye, especially one for ink compositions for, e.g., ink-jet prints. Also provided are: an ink composition which contains the compound and has excellent storage stability; and a print obtained through recording with the ink. The print is excellent in light resistance, ozone resistance, fastness to moisture, etc.

[続葉有]

WO 2005/097912 A1



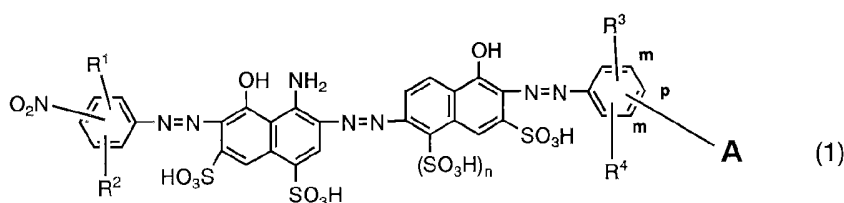
添付公開書類：
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

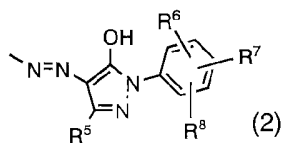
本発明は下記式(1)

【化1】



(式(1)中、Aは下記式(2)を表し、Aの置換位置はアゾ基に対してm-位又はp-位が好ましく、また、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子；カルボキシル基；スルホ基；ニトロ基；(C1～C4)アルコキシ基等を、R³及びR⁴はそれぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシル基；スルホ基；ニトロ基；(C1～C4)アルキル基；ヒドロキシル基；(C1～C4)アルコキシ基を、nは0または1をそれぞれ表す。)

【化2】



(式(2)中、R⁵はシアノ基；カルボキシル基；(C1～C4)アルキル基；(C1～C4)アルコキシカルボニル基またはフェニル基を、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシル基；スルホ基；ニトロ基；(C1～C4)アルキル基；(C1～C4)アルコキシ基；アシルアミノ基をそれぞれ表す)。

で表される新規アゾ化合物に関するもので、黒色の染料、特にインクジェットプリントなどのインク組成物用の黒色染料として有用なもので、該化合物を含むインク組成物は保存安定性に優れ、該インクで記録された記録物は耐光性、耐オゾンガス性、耐湿堅牢度等にすぐれるものである。

明 細 書

アゾ化合物、インク組成物及び着色体

技術分野

[0001] 本発明は、新規なアゾ化合物またはその塩、これらを含むインク組成物およびそれによる着色体に関する。

背景技術

[0002] 各種のカラー記録法の中でも代表的方法の一つであるインクジェットプリンタによる記録方法は、インクの小滴を発生させこれを種々の被記録材料(紙、フィルム、布帛等)に付着させ記録を行うものである。この方法は、記録ヘッドと被記録材料とが接触しないため音の発生が少なく静かであり、また小型化、高速化が容易という特長の為近年急速に普及しつつあり、今後とも大きな伸長が期待されている。従来、万年筆、フェルトペン等のインク及びインクジェット記録用インクとしては、水溶性染料を水性媒体中に溶解した水性インクが使用されており、これらの水溶性インクにおいてはペン先やインク吐出ノズルでのインクが目詰まりを防止すべく一般に水溶性有機溶剤が添加されている。これらの従来のインクにおいては、十分な濃度の記録画像を与えること、ペン先やノズルの目詰まりを生じないこと、被記録材上での乾燥性がよいこと、滲みが少ないこと、保存安定性に優れること等が要求され、また特に水への溶解度が高いこと、インクに添加される水溶性有機溶剤への溶解度が高いことが要求される。更に、形成される画像には耐水性、耐光性、耐オゾンガス性、耐湿性等の画像堅牢性が求められている。

[0003] 耐オゾンガス性とは、耐オゾン性又は耐ガス性等とも呼ばれるが、空気中に存在する酸化作用を持つオゾンガスが記録紙中で染料に作用し、印刷された画像を変退色させるという現象に対する耐性のことである。オゾンガスの他にも、この種の作用を持つ酸化性ガスとしては、NO_x、SO_x等が挙げられるが、これらの酸化性ガスの中でオゾンガスがインクジェット記録画像の変退色現象をより促進させる主原因物質とされている。特に、写真画質インクジェット専用紙の表面に設けられるインク受容層には、インクの乾燥を早め、また高画質でのにじみを少なくする為に、白色無機物等による多

孔質の素材を用いているものが多く、このような記録紙上でオゾンガスによる変退色が顕著に見られている。

これは空気中に含まれるオゾンが、記録紙に含まれる多孔性白色無機物のシリカやアルミナなどに接触し強力な酸化作用を持つラジカルが発生しこれが色素に作用し変色、褪色を発生させているものと思われる。この酸化性ガスによる変退色現象はインクジェット画像に特徴的なものであるため、耐オゾンガス性の向上はこの分野における最も重要な課題の一つとなっている。

[0004] 今後、インクを用いた印刷方法の使用分野を拡大すべく、インクジェット記録用に用いられるインク組成物及びそれによって着色された着色体には、耐水性、耐光性、耐湿性、耐オゾンガス性の更なる向上が強く求められている。

[0005] 種々の色相のインクが種々の染料から調製されているが、それらのうち黒色インクはモノカラーおよびフルカラー画像の両方に使用される重要なインクである。これら黒色インク用の染料として今日まで多くのものが提案されているが、市場の要求を十分に満足する製品を提供するには至っていない。提案されている多くの色素はジスアゾ色素であり、これらは色相が浅すぎる(赤味の黒色になる)、演色性(光源により色相が変化する性質)が悪い、耐水性や耐湿性が悪い、耐オゾンガス性が十分でない等の問題がある。また、同様に数多く提案されているアゾ含金色素の場合、金属イオンを含み人体への安全性や環境に対する配慮が十分でない、耐オゾンガス性が十分でない等の問題がある。色相を深くする為に共役系を延ばしたポリアゾ色素について研究開発がされているが、濃度が低い、水溶性が低く水溶液やインクの保存安定性が悪い、耐オゾンガス性が十分でない等の問題が残されている。

[0006] 近年最も重要な課題となっている耐オゾンガス性について改良されたインクジェット用黒色インク用色素化合物としては、例えば特許文献1に記載の化合物が挙げられる。しかし、これらの化合物の耐オゾンガス性は市場要求を十分に満たすものではない。また、本発明の黒色インク用色素化合物に構造的に近似する化合物としては特許文献2、3に記載の化合物が挙げられるが、市場の要求、特に耐オゾンガス性に関しての要求を十分に満たしているものではない。

特許文献1:特開2003-183545号公報

特許文献2:特開昭62-109872号公報

特許文献3:特開2003-201412号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

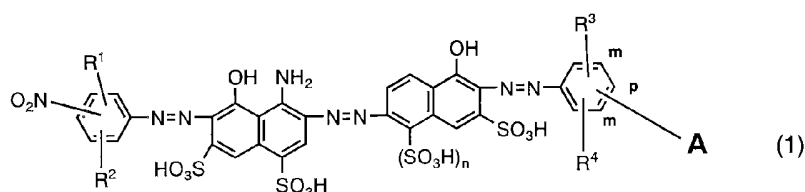
[0007] 本発明は、水を主要成分とする媒体に対する溶解性が高く、高濃度染料水溶液及びインクを長期間保存した場合でも安定であり、印字された画像の濃度が高く、印字された画像の堅牢性、特に耐オゾンガス性に優れた黒色の記録画像を与え、また、合成が容易でありかつ安価である黒色インク用色素とそのインク組成物を提供する事を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは前記したような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。即ち本発明は、

(1) 下記式(1)で表されるアゾ化合物またはその塩、

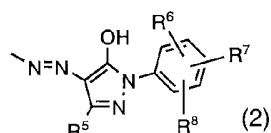
[化1]



{式(1)中、Aは下記式(2)を表し、Aの置換位置はアゾ基に対してm-位又はp-位であり、R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子;ハロゲン原子;シアノ基;カルボキシル基;スルホ基;スルファモイル基;N-アルキルアミノスルホニル基;N-フェニルアミノスルホニル基;ホスホ基;ニトロ基;アシル基;ウレイド基;ヒドロキシル基若しくは(C1~C4)アルコキシ基で置換されても良い(C1~C4)アルキル基;ヒドロキシル基、(C1~C4)アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシル基で置換されても良い(C1~C4)アルコキシ基;(C1~C4)アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシル基で置換されても良いアシルアミノ基を、R³及びR⁴はそれぞれ独立して水素原子;ハロゲン原子;シアノ基;カルボキシル基;スルホ基;ニトロ基;(C1~C4)アルキル基;ヒドロキシル

基; (C1~C4)アルコキシ基又はスルホ基で置換されても良い(C1~C4)アルコキシ基を、nは0または1をそれぞれ表す。

[化2]



(式(2)中、R⁵はシアノ基;カルボキシル基;(C1~C4)アルキル基;(C1~C4)アルコキシカルボニル基またはフェニル基を、R⁶、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立して水素原子;ハロゲン原子;シアノ基;カルボキシル基;スルホ基;ニトロ基;(C1~C4)アルキル基;ヒドロキシル基、(C1~C4)アルコキシ基またはスルホ基で置換されても良い(C1~C4)アルコキシ基;ヒドロキシル基、(C1~C4)アルコキシ基またはスルホ基で置換されても良いアシルアミノ基をそれぞれ表す。))、

(2)式(1)において、R¹がカルボキシル基、スルホ基または(C1~C4)アルコキシ基、R²が水素原子またはスルホ基である上記(1)に記載のアゾ化合物またはその塩、

(3)式(1)において、NO₂、R¹及びR²の位置が、NO₂がパラ位、R¹がオルト位、R²がメタ位であるか、NO₂がメタ位である時は、R¹がパラ位のスルホ基、R²が水素原子である上記(1)または(2)に記載のアゾ化合物またはその塩、

(4)式(1)において、nが1で、R³がスルホ基またはカルボキシル基、R⁴が水素原子、C1-C4アルキル基、NO₂、スルホ基、C1-C4アルコキシ基、ハロゲン原子またはカルボキシル基である上記(1)~(3)に記載のアゾ化合物またはその塩、

(5)式(1)において、nが1で、R³がスルホ基、R⁴が水素原子、スルホ基、クロル原子またはカルボキシル基である上記(4)に記載のアゾ化合物またはその塩、

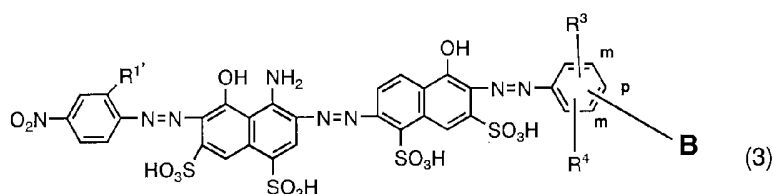
(6)式(2)において、R⁵がカルボキシル基であり、R⁶が水素原子、ハロゲン原子またはC1-C4アルキル基、R⁷がカルボキシル基またはスルホ基、R⁸が水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基またはスルホ基である上記(1)~(5)に記載のアゾ化合物またはその塩、

(7)式(2)において、R⁵がカルボキシル基であり、R⁶、R⁷及びR⁸で置換されたフェニ

ル基がp-スルホフェニル、2, 5-ジスルホフェニルまたは3, 5-ジカルボキシフェニルである上記(1)～(6)に記載のアゾ化合物またはその塩、
 (8)式(1)においてR²が水素原子、R¹がカルボキシル基またはスルホ基である上記(1)～(7)に記載のアゾ化合物またはその塩、
 (9)式(1)において、R¹がカルボキシル基、スルホ基または(C1～C4)アルコキシ基、R²が水素原子またはスルホ基であり、NO₂、R¹及びR²の位置が、NO₂がパラ位、R¹がオルト位、R²がメタ位であるか、NO₂がメタ位である時は、R¹がパラ位のスルホ基、R²が水素原子であり、nが1で、R³がスルホ基、R⁴が水素原子、スルホ基、クロル原子またはカルボキシル基であり、式(2)において、R⁵がカルボキシル基であり、R⁶、R⁷及びR⁸で置換されたフェニル基がp-スルホフェニル基、2, 5-ジスルホフェニル基または3, 5-ジカルボキシフェニル基である上記(1)～(8)に記載のアゾ化合物またはその塩、

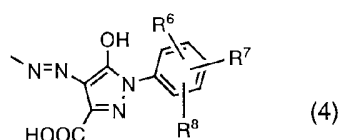
(10)下記式(3)

[化3]



(式(3)中、Bは式(4)を表し、Bの置換位置はアゾ基に対してm-位又はp-位であり、R¹はスルホ基又はカルボキシル基を示し、R³及びR⁴は上記(1)における式(1)中と同じ意味を示す。

[化4]



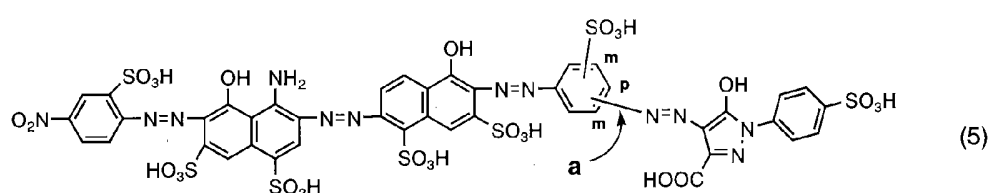
式(4)中、R⁶、R⁷及びR⁸は(1)における式(2)中と同じ意味を示す。)

で表される上記(1)記載のアゾ化合物またはその塩、

(11) R^3 が水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基又は(C1～C4)アルキル基、 R^4 が水素原子、スルホ基又はニトロ基、 R^6 が水素原子、ハロゲン原子又は(C1～C4)アルキル基であり、 R^7 がスルホ基又はカルボキシル基、 R^8 が水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基又はスルホ基である(10)に記載のアゾ化合物またはその塩、

(12) 下記式(5)

[化5]

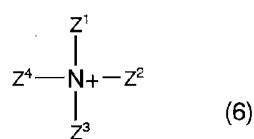


(式(5)中、結合aの結合位置はアゾ基に対してm-位又はp-位である。)

で表される上記(1)に記載のアゾ化合物またはその塩、

(13) 塩がリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩または一般式(6)で表されるアンモニウム塩である上記(1)から(12)のいずれか一項に記載のアゾ化合物の塩、

[化6]



(式(6)中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシアリル基またはヒドロキシアロキシアリル基を表す。)

(14) 上記(1)から(13)のいずれか一項記載のアゾ化合物またはその塩を少なくとも1種含むことを特徴とするインク組成物、

(15) 上記(14)に記載のインク組成物をインクジェットプリンターにより被記録材に適用して記録するインクジェット記録方法、

- (16) インクジェット記録方法における被記録材が情報伝達用シートである上記(15)に記載のインクジェット記録方法、
- (17) 上記(16)に記載の情報伝達用シートが白色無機物を含有することを特徴とするインクジェット記録方法、
- (18) 上記(14)に記載のインク組成物を充填したインクホルダーを装填したインクジェットプリンタ、
- (19) 上記(1)から(13)のいずれか一項に記載のアゾ化合物またはその塩によって着色された着色体、
- (20) 式(1)において、Aの置換位置はアゾ基に対してm-位又はp-位であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子;カルボキシ基;スルホ基;スルホ基で置換されても良い(C1~C4)アルコキシ基、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子;ハロゲン原子;カルボキシ基;スルホ基;ニトロ基;(C1~C4)アルキル基;(C1~C4)アルコキシ基、nは0または1であり、式(2)中、 R^5 はシアノ基;カルボキシ基;(C1~C4)アルキル基またはフェニル基、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して水素原子;ハロゲン原子;カルボキシ基;スルホ基;(C1~C4)アルキル基である上記(1)に記載のアゾ化合物またはその塩、
- (21) 式(1)における置換基A、式(3)における置換基Bまたはそれらの置換基に対応する基の置換位置がアゾ基に対してp-位である上記(1)~(13)に記載の化合物、
- (22) $R^{1'}$ はスルホ基、Bの置換位置はアゾ基に対してp-位であり、 R^3 がm-位に置換したスルホ基、 R^4 が R^3 と異なるm-位に置換したハロゲン原子またはカルボキシ基、 R^6 、 R^8 が水素原子、 R^7 がスルホ基である上記(10)に記載のアゾ化合物またはその塩、
- (23) R^7 がスルホ基である上記(11)に記載のアゾ化合物またはその塩、
- (24) 請求項20、22及び23いずれか一項記載のアゾ化合物またはその塩を少なくとも1種含むことを特徴とするインク組成物、
- (25) 請求項24に記載のインク組成物をインクジェットプリンターにより被記録材に適用して記録するインクジェット記録方法、

に関する。

発明の効果

[0009] 本発明のアゾ化合物は水溶解性に優れるので、インク組成物製造過程でのメンブランフィルターによるろ過性が良好であり、記録液の保存時の安定性や吐出安定性にも優れている。又、このアゾ化合物を含有する本発明のインク組成物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等もなく、貯蔵安定性が良好である。又、本発明のアゾ化合物を含有するインク組成物は、インクジェット記録用、筆記用具用として用いられ、普通紙及びインクジェット専用紙に記録した場合の記録画像の印字濃度が高く、さらに各種堅牢性、特に耐オゾンガス性に優れている。マゼンタ、シアン及びイエロー染料と共に用いることで各種堅牢性に優れたフルカラーのインクジェット記録が可能である。このように本発明のインク組成物はインクジェット記録用ブラックインクとして極めて有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において単に「アルキル」又は「アルコキシ」とある場合、炭素数は特に制限はないが、通常炭素数1～10程度のものが好ましく、炭素数1～4程度のものがより好ましい。また、「アシル」とある場合、脂肪族又は芳香族いずれでもよく、脂肪族の場合、炭素数1～10程度のものが好ましく、炭素数1～6程度のものがより好ましく、炭素数1～4程度のものが一般的には好ましい。芳香族の場合、芳香族環の炭素数が6～10程度のものが好ましい。また、「スルホ」はスルホン酸基を示す。

一般式(1)における R^1 及び R^2 において、N-アルキルアミノスルホニル基の例としてはモノ又はジC1-C4アルキルアミノスルホニル基、例えば、N-メチルアミノスルホニル、N-エチルアミノスルホニル、N-(n-ブチル)アミノスルホニル、N,N-ジメチルアミノスルホニル、N,N-ジ(n-プロピル)アミノスルホニル等が挙げられる。

一般式(1)における R^1 及び R^2 において、アシル基の例としては例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ベンゾイル、ナフトイル等が挙げられる。

一般式(1)における R^1 及び R^2 において、ヒドロキシ基若しくは(C1～C4)アルコキシ基で置換されても良い(C1～C4)アルキル基の例としては例えば、メチル、エチル

、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、メトキシエチル、2-エトキシエチル、*n*-プロポキシエチル、イソプロポキシエチル、*n*-ブトキシエチル、メトキシプロピル、エトキシプロピル、*n*-プロポキシプロピル、イソプロポキシブチル、*n*-プロポキシブチル等が挙げられる。

一般式(1)及び一般式(2)における R^1 から R^4 及び R^6 から R^8 において、ヒドロキシ基、(C1~C4)アルコキシ基又はスルホ基又はカルボキシル基で置換されても良い(C1~C4)アルコキシ基の例としては例えば、メキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-ヒドロキシプロポキシ、3-ヒドロキシプロポキシ、メトキシエトキシ、エトキシエトキシ、*n*-プロポキシエトキシ、イソプロポキシエトキシ、*n*-ブトキシエトキシ、メトキシプロポキシ、エトキシプロポキシ、*n*-プロポキシプロポキシ、イソプロポキシブトキシ、*n*-プロポキシブトキシ、2-ヒドロキシエトキシエトキシ、カルボキシメキシ、2-カルボキシエトキシ、3-カルボキシプロポキシ、3-スルホプロポキシ、4-スルホブトキシ等が挙げられる。

一般式(1)及び一般式(2)における R^1 、 R^2 及び R^6 から R^8 において、アシルアミノ基の例としては例えば、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ブチリルアミノ、イソブチリルアミノ、ベンゾイルアミノ、ナフトイルアミノ等が挙げられる。

一般式(1)及び一般式(2)における R^3 から R^8 において、(C1~C4)アルキル基の例としてはメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル等が挙げられる。

一般式(2)における R^5 において、(C1~C4)アルコキシカルボニル基の例としては例えば、メキシカルボニル、エトキシカルボニル、*n*-プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、*sec*-ブトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル等が挙げられる。

[0011] 一般式(1)における好ましい R^1 及び R^2 は、水素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ、カルボキシル、スルホ、スルファモイル、*N*-メチルアミノスルホニル、*N*-フェニルアミノスルホニル、リン酸基、ニトロ、アセチル、ベンゾイル、ウレイド、メチル、メキシ、

エチル、エトキシ、プロピル、プロポキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-メトキシエトキシ、2-エトキシエトキシ、3-スルホプロポキシ、4-スルホブトキシ、カルボキシメトキシ、2-カルボキシエトキシ、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等であり、さらに好ましくは、水素原子、塩素原子、シアノ、スルファモイル、アセチル、ニトロ、カルボキシル、スルホ、リン酸基であり、より好ましくは、水素原子、カルボキシル、スルホである。

R^1 と R^2 の組み合わせとしては、 R^1 がカルボキシル、スルホ、またはC1-C4アルコキシ基、 R^2 が水素原子またはスルホであるものが好ましく、この中の R^1 がカルボキシルまたはスルホ、 R^2 が水素原子であるものはより好ましい。置換位置に関しては式(1)の NO_2 基はフェニル基上のオルト位、メタ位またはパラ位いずれでもよいが、パラ位若しくはオルト位がこのましい。 NO_2 がパラ位(4位)にあるとき、 R^1 がオルト位(2位)、 R^2 がメタ位(5位)であるのが好ましい。また、 NO_2 がオルト位(2位)にあるときは、 R^1 がパラ位(4位)であるのが好ましく、置換基としてはスルホが好ましい。 R^2 はこの場合水素原子が好ましい。

一般式(1)における好ましい R^3 及び R^4 は、水素原子、シアノ、カルボキシル、スルホ、ニトロ、メチル、メトキシ、エチル、エトキシ、プロピル、プロポキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-メトキシエトキシ、2-エトキシエトキシ、3-スルホプロポキシ、4-スルホブトキシ、カルボキシメトキシ、2-カルボキシエトキシであり、さらに好ましくは、水素原子、カルボキシル、スルホ、ニトロ、メチル、メトキシであり、特に好ましくは、水素原子、スルホ、ニトロである。好ましい組み合わせは R^3 がスルホまたはカルボキシル、 R^4 は水素原子、C1-C4アルキル基、C1-C4アルコキシ基、スルホ、ニトロ、ハロゲン原子またはカルボキシルであり、より好ましくは R^3 がスルホ、 R^4 は水素原子、スルホ、クロルまたはカルボキシルである。

一般式(2)における好ましい R^5 は、シアノ、カルボキシル、メチル、エチル、プロピル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、フェニルであり、さらに好ましくは、カルボキシル、メチル、メトキシカルボニル、フェニルであり、特に好ましくは、カルボキシルである。

一般式(2)における好ましい R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ、カルボキシル、スルホ、ニトロ、メチル、メトキシ、エチル、エトキ

シ、3-スルホプロポキシ、アセチルアミノであり、さらに好ましくは、水素原子、塩素原子、カルボキシル、スルホ、ニトロ、メチルであり、より好ましくは、水素原子、カルボキシル、スルホ、ニトロである。 R^6 、 R^7 及び R^8 の組み合わせとしては、 R^6 が水素原子、ハロゲン原子またはC1-C4アルキル基、好ましくは水素原子、 R^7 がカルボキシル、スルホまたはニトロ、好ましくはカルボキシルまたはスルホ、 R^8 が水素原子、ハロゲン原子、カルボキシルまたはスルホであるものが好ましい。

R^6 、 R^7 及び R^8 の置換位置は特に限定されないが、ピラゾール環への結合位置を1位として、 R^6 、 R^7 及び R^8 のいずれもが水素原子以外の基を示すときは2, 4及び6位または2, 4及び5位が好ましく、 R^6 及び R^8 のいずれか一方が水素原子で他方が水素原子以外の基を示すときは、2及び4位、2及び5位、3及び5位などの置換位置が好ましい。

一般式(2)において、 R^6 、 R^7 及び R^8 で置換されたフェニル基としてはp-スルホフェニル、2, 5-ジスルホフェニルまたは3, 5-ジカルボキシフェニル等が好ましい。

一般式(1)における好ましい化合物としては R^1 がカルボキシル、スルホまたはC1-C4アルコキシ基、好ましくはカルボキシルまたはスルホ、 R^2 が水素原子またはスルホ、好ましくは水素原子、 n が0または1、好ましくは1、 R^3 がスルホまたはカルボキシル、好ましくはスルホ、 R^4 は水素原子、C1-C4アルキル基、C1-C4アルコキシ基、スルホ、ニトロ、ハロゲン原子またはカルボキシル、好ましくは水素原子、スルホ、クロルまたはカルボキシルであり、式(2)の R^5 は、シアノ、カルボキシル、C1-C4アルキル基、C1-C4アルコキシ基、C1-C4アルコキシカルボニル基、またはフェニル、好ましくはカルボキシル、 R^6 が水素原子、ハロゲン原子またはC1-C4アルキル基、好ましくは水素原子、 R^7 がカルボキシル、スルホまたはニトロ、好ましくはカルボキシルまたはスルホ、 R^8 が水素原子、ハロゲン原子、カルボキシルまたはスルホ、好ましくは水素原子またはカルボキシルである化合物、より好ましくは式(2)の R^5 がカルボキシル、 R^6 、 R^7 及び R^8 で置換されたフェニル基がp-スルホフェニル、2, 5-ジスルホフェニルまたは3, 5-ジカルボキシフェニルである化合物が挙げられる。

[0012] 前記式(1)、(3)及び(5)で示される化合物の塩は、無機または有機の陽イオンの塩である。そのうち無機塩の具体例としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩

およびアンモニウム塩が挙げられ、好ましい無機塩は、リチウム、ナトリウム、カリウムの塩およびアンモニウム塩であり、又、有機の陽イオンの塩としては例えば前記式(6)で示される化合物の塩があげられるがこれらに限定されるものではない。

[0013] 一般式(6)における Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 のアルキル基の例としてはメチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチルなどが挙げられ、ヒドロキシアルキル基の例としてはヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル等のヒドロキシ-(C1~C4)アルキル基が挙げられ、ヒドロキシアルコキシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシメチル、2-ヒドロキシエトキシエチル、3-ヒドロキシエトキシプロピル、2-ヒドロキシエトキシプロピル、4-ヒドロキシエトキシブチル、3-ヒドロキシエトキシブチル、2-ヒドロキシエトキシブチル等ヒドロキシ(C1~C4)アルコキシ-(C1~C4)アルキル基が挙げられ、これらのうちヒドロキシエトキシ-(C1~C4)アルキル基が好ましい。特に好ましいものとしては水素原子;メチル;ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル等のヒドロキシ-(C1~C4)アルキル基;ヒドロキシエトキシメチル、2-ヒドロキシエトキシエチル、3-ヒドロキシエトキシプロピル、2-ヒドロキシエトキシプロピル、4-ヒドロキシエトキシブチル、3-ヒドロキシエトキシブチル、2-ヒドロキシエトキシブチル等のヒドロキシエトキシ-(C1~C4)アルキル基が挙げられる。

[0014] 一般式(6)の Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及び Z^4 の具体例を(表1)に示す。

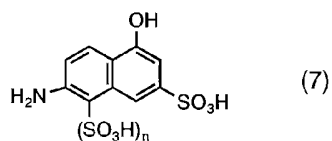
[0015] [表1]

(表 1)

化合物 No.	Z ¹	Z ²	Z ³	Z ⁴
1-1	H	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH
1-2	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH	-C ₂ H ₄ OH
1-3	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-4	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-5	H	-C ₂ H ₄ OH	H	-C ₂ H ₄ OH
1-6	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	H	-C ₂ H ₄ OH
1-7	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-8	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	H	-CH ₂ CH(OH)CH ₃
1-9	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH	CH ₃	-C ₂ H ₄ OH
1-10	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃	CH ₃	-CH ₂ CH(OH)CH ₃

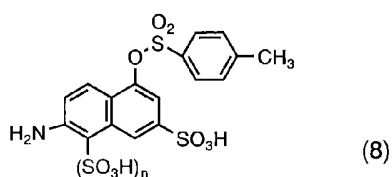
[0016] 一般式(1)、(3)及び(5)で示される本発明のアゾ化合物は、例えば次のような方法で合成することができる。各工程における化合物の構造式は遊離酸の形で表すこととする。すなわち下記一般式(7)

[0017] [化7]



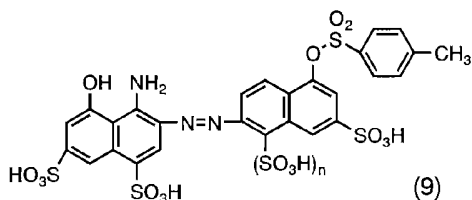
[0018] (式中nは一般式(1)と同じ意味を有する。)とp-トルエンスルホンクロライドとのアルカリ存在下での反応により得られる式(8)

[0019] [化8]



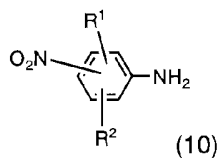
[0020] (式中nは前記と同じ意味を有する。)で表される化合物を常法によりジアゾ化し4-アミノ-5-ナフトール-1,7-ジスルホン酸と酸性下にカップリング反応を行い、生成した式(9)

[0021] [化9]



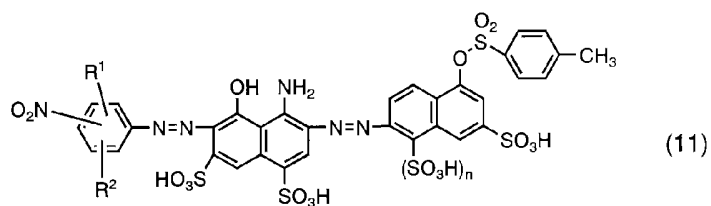
[0022] (式中nは前記と同じ意味を有する。)で表される化合物に、式(10)

[0023] [化10]



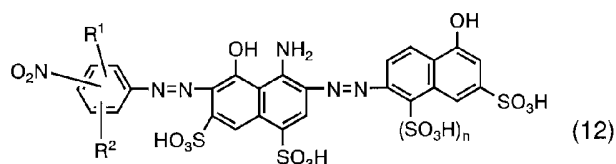
[0024] (式中R¹及びR²は一般式(1)と同じ意味を有する。)で表される化合物を常法によりジアゾ化したものをカップリング反応させ、得られる式(11)

[0025] [化11]



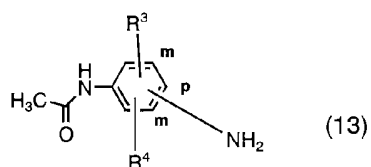
[0026] (式中 R^1 、 R^2 及び n は前記と同じ意味を有する。)で表される化合物をアルカリ条件下、加水分解し、式(12)

[0027] [化12]



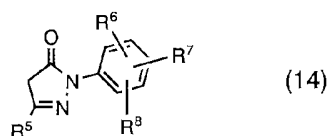
[0028] (式中 R^1 、 R^2 及び n は前記と同じ意味を有する。)で表される化合物を得る。これとは別に一般式(13)

[0029] [化13]



[0030] (式中 R^3 及び R^4 は一般式(1)と同じ意味を有する。)で表される化合物を常法によりジアゾ化したものと一般式(14)

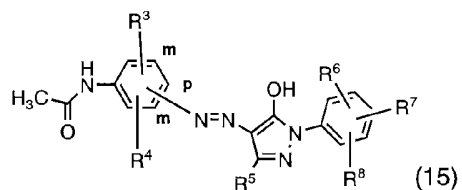
[0031] [化14]



[0032] (式中 R^5 から R^8 は一般式(1)及び(2)と同じ意味を有する。)で表される化合物とカッ

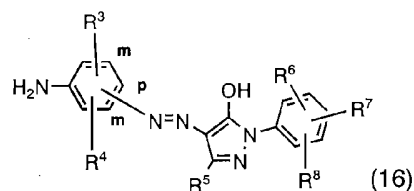
プリング反応させた一般式(15)

[0033] [化15]



[0034] (式中R³からR⁸は前記と同じ意味を有する。)で表される化合物を酸性或いはアルカリ性条件下、加水分解して得られる一般式(16)

[0035] [化16]



[0036] (式中R³からR⁸は前記と同じ意味を有する。)で表される化合物を得る。これを常法によりジアゾ化したものを、一般式(12)の化合物とカップリング反応させる事で、一般式(1)で表される本発明のアゾ化合物またはその塩を得ることができる。

[0037] 一般式(1)に示した化合物の好適な例として、特に限定されるものではないが、具体例としては下記の構造の化合物が挙げられる。

[0038] [表2]

表 2.

化合物 No.	構造式
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

[0039] [表3]

表 3.

化合物 No.	構造式
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	

[0040] [表4]

表 4.

化合物 No.	構造式
1 5	
1 6	
1 7	
1 8	
1 9	
2 0	

[0041] [表5]

表 5.

化合物 No.	構造式
2 1	
2 2	
2 3	
2 4	
2 5	
2 6	
2 7	

[0042] 本発明の式(1)の化合物の製造方法をより具体的に次に説明する。

式(7)の化合物とp-トルエンスルホニルクロリドとのエステル化反応はそれ自体公知の方法で実施され、水性または水性有機媒体中、例えば20~100℃、好ましくは30~80℃の温度ならびに中性からアルカリ性のpH値で行うことが有利である。好ま

しくは中性から弱アルカリ性のpH値、たとえばpH7~10で実施される。このpH値の調整は塩基の添加によって実施される。塩基としては、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのごときアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのごときアルカリ金属炭酸塩、酢酸ナトリウムのごとき酢酸塩などが使用できる。式(7)の化合物とp-トルエンスルホンクロリドは、ほぼ化学量論量で用いる。

式(8)の化合物のジアゾ化はそれ自体公知の方法で実施され、たとえば無機酸媒質中、例えば-5~30℃、好ましくは5~15℃の温度で亜硝酸塩、たとえば亜硝酸ナトリウムのごとき亜硝酸アルカリ金属塩を使用して実施される。式(8)の化合物のジアゾ化物と4-アミノ-5-ナフトール-1,7-ジスルホン酸とのカップリングもそれ自体公知の条件で実施される。水性または水性有機媒体中、例えば-5~30℃、好ましくは5~25℃の温度ならびに酸性から中性のpH値で行うことが有利である。好ましくは酸性から弱酸性のpH値、たとえばpH1~4で実施される。反応の進行により発生する酸の中和には塩基が用いられ、塩基としては、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのごときアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのごときアルカリ金属炭酸塩、酢酸ナトリウムのごとき酢酸塩、アンモニアまたは有機アミンなどが使用できる。式(8)の化合物と4-アミノ-5-ナフトール-1,7-ジスルホン酸とは、ほぼ化学量論量で用いる。

[0043] 式(10)の化合物のジアゾ化もそれ自体公知の方法で実施され、たとえば無機酸媒質中例えば-5~30℃、好ましくは0~15℃の温度で亜硝酸塩、たとえば亜硝酸ナトリウムのごとき亜硝酸アルカリ金属塩を使用して実施される。式(10)の化合物のジアゾ化物と式(9)の化合物のカップリングもそれ自体公知の条件で実施される。水性または水性有機媒体中、例えば-5~30℃、好ましくは10~25℃の温度ならびに弱酸性からアルカリ性のpH値で行うことが有利である。好ましくは弱酸性から弱アルカリ性のpH値、たとえばpH5~10で実施され、pH値の調整は塩基の添加によって実施される。

塩基としては、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのごときアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのごときアルカリ金属炭酸塩、酢酸ナトリウムのごとき酢酸塩、あるいはアンモニアまたは有機アミンなどが使用できる。

式(9)と(10)の化合物は、ほぼ化学量論量で用いる。

[0044] 式(11)の化合物の加水分解による一般式(12)の化合物の製造もそれ自体公知の方法で実施される。有利には水性アルカリ性媒質中で加熱する方法であり、たとえば一般式(11)の化合物を含有する溶液に水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを加えpHを9.5以上としたのち、例えば20~150°Cの温度、好ましくは30~100°Cの温度に加熱することによって実施される。このとき反応溶液のpH値は9.5~11.5に維持することが好ましい。このpH値の調整は塩基の添加によって実施される。塩基は前記したものをを用いることができる。

[0045] 一般式(13)の化合物のジアゾ化もそれ自体公知の方法で実施され、たとえば無機酸媒質中例えば-5~30°C、好ましくは0~15°Cの温度で亜硝酸塩、たとえば亜硝酸ナトリウムのごとき亜硝酸アルカリ金属塩を使用して実施される。一般式(13)の化合物のジアゾ化物と式(14)の化合物のカップリングもそれ自体公知の条件で実施される。水性または水性有機媒体中、例えば5~40°C、好ましくは10~25°Cの温度ならびに弱酸性からアルカリ性のpH値で行うことが有利である。好ましくは中性からアルカリ性のpH値、たとえばpH6~10で実施され、pH値の調整は塩基の添加によって実施される。塩基としては、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのごときアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのごときアルカリ金属炭酸塩、酢酸ナトリウムのごとき酢酸塩、あるいはアンモニアまたは有機アミンなどが使用できる。一般式(13)と(14)の化合物は、ほぼ化学量論量で用いる。

[0046] 式(15)の化合物の加水分解による一般式(16)の化合物の製造もそれ自体公知の方法で実施される。有利には水性酸性又はアルカリ性媒質中で加熱する方法であり、たとえば一般式(15)の化合物を含有する溶液に塩酸または硫酸を加えpHを1.0以下とするか、或いは13以上としたのち、例えば20~150°Cの温度、好ましくは40~100°Cの温度に加熱することによって実施される。このとき反応溶液のpH値は1.0以下、或いは13以上に維持することが好ましい。このpH値の調整は酸または塩基の添加によって実施される。酸及び塩基は前記したものをを用いることができる。

[0047] 一般式(16)の化合物のジアゾ化もそれ自体公知の方法で実施され、たとえば無機酸媒質中例えば-5~30°C、好ましくは5~25°Cの温度で亜硝酸塩、たとえば亜硝

酸ナトリウムのごとき亜硝酸アルカリ金属塩を使用して実施される。一般式(13)の化合物のジアゾ化合物と式(12)の化合物のカップリングもそれ自体公知の条件で実施される。水性または水性有機媒体中、例えば5~30℃、好ましくは10~25℃の温度ならびに弱酸性からアルカリ性のpH値で行うことが有利である。好ましくは中性からアルカリ性のpH値、たとえばpH6~10で実施され、pH値の調整は塩基の添加によって実施される。塩基としては、たとえば水酸化リチウム、水酸化ナトリウムのごときアルカリ金属水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウムまたは炭酸カリウムのごときアルカリ金属炭酸塩、酢酸ナトリウムのごとき酢酸塩、あるいはアンモニアまたは有機アミンなどが使用できる。一般式(12)と(16)の化合物は、ほぼ化学量論量で用いる。

[0048] 本発明による一般式(1)、(3)又は(5)で示されるアゾ化合物またはその塩(以下断りの無い限り化合物又はその塩を単に化合物と記す。)は、カップリング反応後、鉍酸の添加により遊離酸の形で単離する事ができ、これから水または酸性化した水による洗浄により無機塩を除去する事が出来る。次に、この様にして得られる低い塩含有率を有する酸型色素は、水性媒体中で所望の無機又は有機の塩基により中和することで対応する塩の溶液とすることが出来る。無機の塩基の例としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩などが挙げられ、有機の塩基の例としては、有機アミン、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミンなどがあげられるがこれらに限定されるものではない。

[0049] 以上のようにして得られた本発明の化合物は黒色染料として有用であり、水または水性溶媒(水と水混和性溶媒との混合溶媒)等の液体の媒体に溶解して、必要に応じて染色用に使用する添加剤を加えて、染色用に使用する液状組成物、好ましくは水性組成物とすることができる。該組成物はセルロースを含む材料を染色することが可能である。また、その他カルボンアミド結合を有する材料も染色が可能で、皮革、織物、紙の染色に幅広く用いることができる。好ましい該組成物としては、インク組成物を挙げることができ、特にインクジェット印刷に使用するインク組成物が好ましい。

[0050] 前記一般式(1)、(3)又は(5)で示される本発明のアゾ化合物を含む反応液は、イ

ンク組成物の製造に直接使用することが出来る。しかし、まずこれを乾燥、例えばスプレー乾燥させて単離するか、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム等の無機塩類によって塩析するか、塩酸、硫酸、硝酸等の鉱酸によって酸析するか、あるいは前記した塩析と酸析を組み合わせた酸塩析することによって本発明のアゾ化合物を取り出し、必要に応じて脱塩処理をして、これをインク組成物に使用することもできる。

[0051] 本発明のインク組成物は、一般式(1)、(3)又は(5)で示される本発明のアゾ化合物を通常0.1～20質量%、好ましくは1～10質量%、より好ましくは2～8質量%含有する水を主要な媒体とする水性組成物である。本発明のインク組成物には、必要に応じて、さらに水溶性有機溶剤を例えば0～30質量%、インク調製剤を例えば0～5質量%含有していても良い。なお、インク組成物のpHとしては、保存安定性を向上させる点で、pH6～10が好ましく、pH7～10がより好ましい。また、インク組成物の表面張力としては、25～70mN/mが好ましく、25～60mN/mがより好ましい。さらに、インク組成物の粘度としては、30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

[0052] 本発明のインク組成物は、前記の一般式(1)、(3)又は(5)で示されるアゾ化合物を水または水溶性有機溶剤(水と混和可能な有機溶剤)と水とからなる混合液に溶解し、必要に応じてインク調製剤を添加したものである。本発明のインク組成物のpHは5～11程度が好ましい。このインク組成物をインクジェットプリンタ用のインクとして使用する場合、本発明の化合物として金属陽イオンの塩化物、硫酸塩等の無機物の含有量が少ないものを用いるのが好ましく、その含有量の目安は例えば1質量%以下(対色素原体)程度である。無機物の少ない本発明の化合物を製造するには、例えば逆浸透膜による通常の方法又は本発明の化合物の乾燥品あるいはウェットケーキをメタノール等のアルコール及び水の混合溶媒中で攪拌し、濾過、乾燥する方法、ウェットケーキを水に溶解してメタノール、エタノール等の水溶性アルコールで晶析させる方法等で脱塩処理すればよい。

[0053] 前記インク組成物の調製に用いる水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、第二ブタノー

ル、第三ブタノール等のC1～C4アルカノール、N, N-ジメチルホルムアミドまたはN, N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリジン-2-オン等のラクタム、1, 3-ジメチルイミダゾリジン-2-オンまたは1, 3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の環式尿素類、アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトンまたはケトアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール等の(C2～C6)アルキレン単位を有するモノマー、オリゴマーまたはポリアルキレングリコールまたはチオグリコール、グリセリン、ヘキサン-1, 2, 6-トリオール等のポリオール(トリオール)、エチレングリコールモノメチルエーテルまたはエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル又はジエチレングリコールモノエチルエーテル又はトリエチレングリコールモノメチルエーテル又はトリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの(C1～C4)アルキルエーテル、 γ -ブチロラクトンまたはジメチルスルホキシド等があげられる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0054] 前記インク組成物の調製において、必要に応じ、用いられるインク調製剤としては、例えば防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、水溶性紫外線吸収剤、水溶性高分子化合物、染料溶解剤、酸化防止剤、界面活性剤などがあげられる。

[0055] 防腐防黴剤としては、例えば有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアシルスルホン系、ヨードプロパギル系、N-ハロアルキルチオ系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、ベンゾチアゾール系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジンオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブROM化インダノン系、ベンジルブROMアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物としては、例えばペンタクロロフェノールナトリウムが挙

げられ、ピリジンオキシド系化合物としては、例えば2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウムが挙げられ、無機塩系化合物としては、例えば無水酢酸ソーダが挙げられ、イソチアゾリン系化合物としては、例えば1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。

その他の防腐防黴剤として、ソルビン酸ソーダ、安息香酸ナトリウム等があげられる。

- [0056] pH調整剤としては、調合されるインクに悪影響を及ぼさずに、インクのpHを例えば5~11の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。その例として、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンなどのアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム(アンモニア)、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属の炭酸塩、酢酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸二ナトリウム等の無機塩基などが挙げられる。
- [0057] キレート試薬としては、例えばエチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウムなどがあげられる。
- [0058] 防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグルコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライトなどがあげられる。
- [0059] 水溶性紫外線吸収剤としては、例えばスルホン化したベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物が挙げられる。
- [0060] 水溶性高分子化合物としては、ポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等があげられる。
- [0061] 染料溶解剤としては、例えば ϵ -カプロラクタム、エチレンカーボネート、尿素など

が挙げられる。

[0062] 酸化防止剤としては、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。前記有機系の褪色防止剤としては、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、複素環類、等が挙げられる。

[0063] 界面活性剤としては、例えばアニオン系、カチオン系、ノニオン系などの公知の界面活性剤が挙げられる。アニオン界面活性剤としてはアルキルスルホン酸、アルキルカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸およびその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ロジン酸石鹼、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型リン酸エステル、アルキル型リン酸エステル、アルキルアリルスルホン酸塩、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルスルホ琥珀酸ジオクチルスルホ琥珀酸塩などが挙げられる。カチオン界面活性剤としては2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体などがある。両性界面活性剤としてはラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体などがある。ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどのエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレートなどのエステル系、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどのアセチレングリコール系(例えば、日信化学社製サーフィノール10

4、105、82、465、オルフィンSTGなど)、などが挙げられる。これらの界面活性剤は、単独もしくは混合して用いられる。

[0064] 本発明のインク組成物は前記各成分を任意の順序で混合、攪拌することによって得られる。得られたインク組成物は狭雑物を除く為にメンブランフィルター等で濾過を行ってもよい。また、黒の色味を調整するため、種々の色相を有するその他の色素を混合してもよい。その場合、本発明の一般式(1)、(3)及び(5)で示されるアゾ化合物以外に、他の色相を有する黒色や、イエロー色、マゼンタ色、シアン色、その他の色の色素を混合して用いることができる。

[0065] 本発明のインク組成物は、各種分野において使用することができるが、筆記用水性インク、水性印刷インク、情報記録インク等に好適であり、該インク組成物を含有してなるインクジェット用インクとして用いることが、特に好ましく、後述する本発明のインクジェット記録方法において好適に使用される。

[0066] 次に、本発明のインクジェット記録方法(着色も同じ)について説明する。本発明のインクジェット記録方法は、前記インク組成物を含有してなるインクジェット用インクを、インクジェットプリンターにより被記録材に適用して記録することを特徴とする。本発明のインクジェット記録方法においては、インクジェットプリンターにより、前記インクジェット用インクを被記録材(被着色材料、受像材料等を含む)に吹き付けて記録を行う。その際に使用するインクノズル等については特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、公知の方法、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット(登録商標))方式等を用いることができる。なお、前記インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

本発明におけるインクジェットプリンタは、前記インク組成物を充填したインクホルダーを備えたもので、上記インクジェット記録方法に使用される。

[0067] 本発明の着色体(記録物も含む)は前記の本発明の化合物又はこれを含む組成物、例えばインク組成物で着色されたものであり、より好ましくは本発明のインク組成物を用いてインクジェットプリンタによって着色されたものである。被着色材料(受像材料)としては、前記セルロースを含む材料を染色することが可能である。また、その他カルボンアミド結合を有する材料も染色が可能で、皮革、織物、紙の染色に幅広く例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維や布(セルロース、ナイロン、羊毛等)、皮革、カラーフィルター用基材等が挙げられる。情報伝達用シートとしては、表面処理されたもの、具体的には紙、合成紙、フィルム等の基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層には、例えば上記基材にカチオン系ポリマーを含浸あるいは塗工することにより、また多孔質シリカ、アルミナゾルや特殊セラミックスなどのインク中の色素を吸収し得る白色無機物の微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工することにより設けられる。このようなインク受容層を設けたものは通常インクジェット専用紙(フィルム)、光沢紙(フィルム)等と呼ばれ、例えばピクトリコ(旭硝子(株)製)、プロフェッショナルフォトペーパー、スーパーフォトペーパー、マットフォトペーパー(いずれもキヤノン(株)製)、PM写真用紙(光沢)、PMマット紙(いずれもセイコーエプソン(株)製)、プレミアムプラスフォト用紙、プレミアム光沢フィルム、フォト用紙(いずれも日本ヒューレット・パカード(株)製)フォトライクQP(コニカ(株)製)等として市販品が入手できる。なお、普通紙も利用できることはもちろんである。

[0068] 本発明のアゾ化合物は水溶解性に優れ、このアゾ化合物を含む本発明のインク組成物は長期間保存後の結晶析出、物性変化、色変化等がなく、貯蔵安定性も良好である。又、本発明のアゾ化合物を含む記録用ブラックインク液(組成物)は、インクジェット記録用、筆記具用として用いられ、該インク液で普通紙及びインクジェット専用紙に記録した場合に、得られる記録物は印字濃度の高い黒色を呈し、さらに耐オゾンガス性、耐光性、耐湿性及び演色性に優れている。

実施例

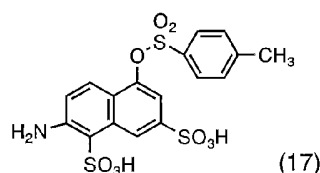
[0069] 以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。尚、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別

の記載のない限り質量基準である。

[0070] 実施例1

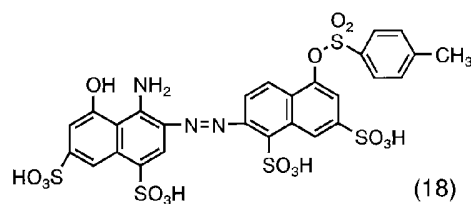
(1) 2-アミノ-5-ナフトール-1, 7-ジスルホン酸20. 1部とp-トルエンスルホニルクロライド12. 6部とをpH8. 0~8. 5、70°Cで1時間反応させた後、酸性にて塩析、ろ過して得られる式(17)の化合物28. 4部を水300部中に、炭酸ナトリウムでpH6. 0~8. 0に調製しながら溶解し、35%塩酸18. 7部の添加後、0~5°Cとし、40%亜硝酸ナトリウム水溶液10. 7部を添加し、ジアゾ化した。

[0071] [化17]



[0072] このジアゾ懸濁液に4-アミノ-5-ヒドロキシナフタレン-1, 7-ジスルホン酸 19. 1部を水200部に懸濁した液を添加した後、10~20°Cで溶液のpH値を炭酸ナトリウムにて2. 4~2. 8に保持しながら12時間攪拌した。攪拌後pH値を炭酸ナトリウムにて7. 0~8. 5として溶解し、式(18)のモノアゾ化合物を含む溶液を得た。

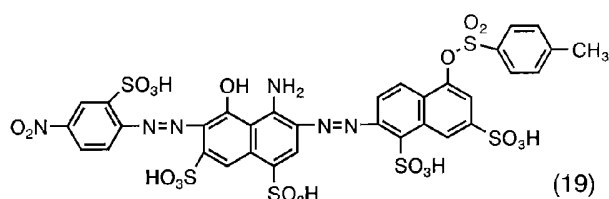
[0073] [化18]



[0074] (2) 水150部に4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム14. 4部を溶解し、ここに0~5°Cで35%塩酸18. 8部、40%亜硝酸ナトリウム水溶液10. 6部を添加しジアゾ化した。このジアゾ懸濁液を、上記反応にて得られた式(18)のモノアゾ化合物を含む溶液に10~20°C、溶液のpH値を炭酸ナトリウムにて8. 0~9. 0に保持しながら滴下した。滴下終了後、15~30°Cで2時間、pH8. 0~9. 0で攪拌し、塩化ナトリウムの添加により塩析し、濾過することで式(19)の化合物を含むウェットケーキを得た。

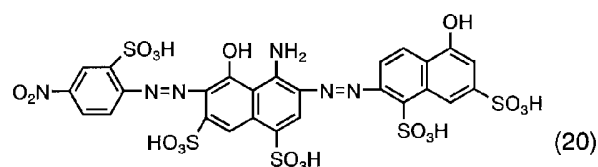
。

[0075] [化19]



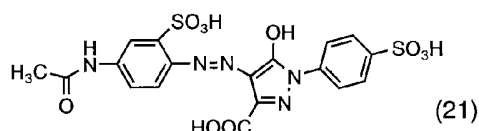
[0076] 上記で得られたウェットケーキを水400部に溶解し、70℃に加熱後、水酸化ナトリウムにてpH値を10.5～11.0に保持しながら1時間攪拌した。室温まで冷却後、35%塩酸によりpH7.0～8.0とし、塩化ナトリウムを加えて塩析を行い、濾過して式(20)の化合物を含むウェットケーキを得た。

[0077] [化20]



[0078] (3)水100部に2-アミノ-5-アセチルアミノベンゼンスルホン酸11.5部を水酸化ナトリウムの添加によりpH4.0～6.0として溶解し、ここに0～5℃で35%塩酸15.8部、40%亜硝酸ナトリウム水溶液9.0部を添加しジアゾ化した。このジアゾ懸濁液を水100部に3-カルボキシ-1-(4'-スルホフェニル)-5-ピラゾロン14.2部を水酸化ナトリウムの添加によりpH8.0～9.0として溶解した溶液に、10～20℃、溶液のpH値を炭酸ナトリウムにて8.0～9.0に保持しながら滴下した。滴下終了後、15～30℃で2時間、pH8.0～9.0で攪拌することで式(21)の化合物を含む溶液を得た。

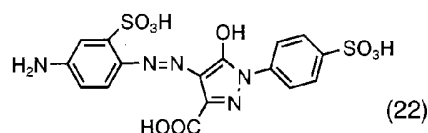
[0079] [化21]



[0080] 上記反応で得られた式(21)の化合物を含む溶液に35%塩酸27.0部を添加後、90℃に加熱して1時間攪拌した。室温まで冷却後、水酸化ナトリウムの添加によりpH4.

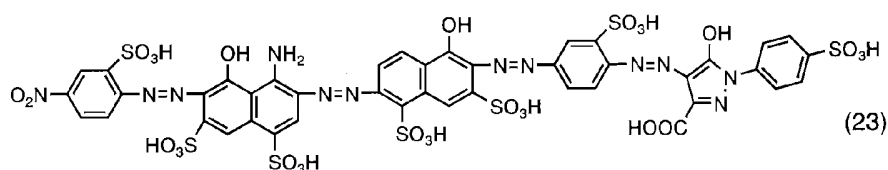
0～5.0とし、塩化ナトリウムを加えて塩析を行い、濾過して式(22)の化合物を含むウェットケーキを得た。

[0081] [化22]



[0082] (4) 水300部に上記で得られた式(22)の化合物を含むウェットケーキを水酸化リチウムでpH6.0～8.0に調整しながら溶解した溶液に、10～20℃、35%塩酸19.8部、40%亜硝酸ナトリウム水溶液9.2部を添加しジアゾ化した。このジアゾ懸濁液を、水400部に式(20)の化合物を含むウェットケーキを溶解させた溶液に、10～25℃、溶液のpH値を水酸化リチウムにて8.0～9.0に保持しながら滴下した。滴下終了後、15～30℃で2時間、pH8.0～9.0で攪拌し、塩化リチウムの添加により塩析し、濾過した。得られたウェットケーキを水400部に溶解し、エタノール1000部の添加により晶析、ろ過した。更に得られたウェットケーキを水200部に溶解後、エタノール1000部の添加により晶析し、ろ過、乾燥して本発明の式(23)のアゾ化合物(表2におけるNo. 1の化合物)46.0部を得た。この化合物の水中での最大吸収波長(λ_{max})は602nmであり、またろ紙スポットによる、水(アンモニアアルカリ)への溶解度試験は100g/l以上であった。

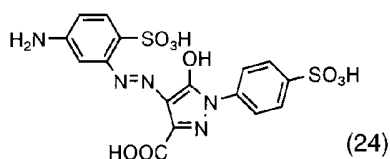
[0083] [化23]



[0084] 実施例2

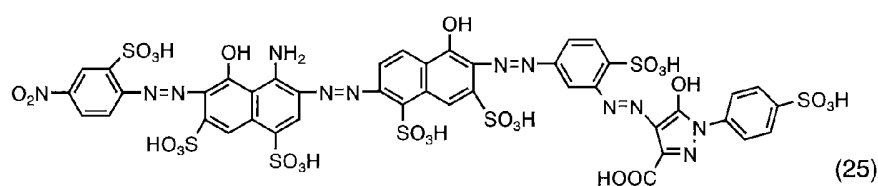
実施例1の(3)の工程において、2-アミノ-5-アセチルアミノベンゼンスルホン酸11.5部を2-アミノ-4-アセチルアミノベンゼンスルホン酸11.5部に代える以外は実施例1の(3)と同様にして、式(24)のモノアゾ化合物を含むウェットケーキを得た。

[0085] [化24]



[0086] 水300部に上記で得られた式(24)の化合物を含むウェットケーキを水酸化ナトリウムでpH6.0～8.0に調製しながら溶解した溶液に、10～20℃、35%塩酸19.8部、40%亜硝酸ナトリウム水溶液9.2部を添加しジアゾ化した。このジアゾ懸濁液を、水400部に実施例1の(1)、(2)の工程と同様の方法で得られた式(20)の化合物を含むウェットケーキを溶解させた溶液に、10～25℃、溶液のpH値を炭酸ナトリウムにて8.0～9.0に保持しながら滴下した。滴下終了後、15～30℃で2時間、pH8.0～9.0で攪拌し、塩化ナトリウムの添加により塩析し、濾過した。得られたウェットケーキを水400部に溶解し、エタノール1000部の添加により晶析し、ろ過した。更に得られたウェットケーキを水200部に溶解後、エタノール1000部の添加により晶析し、ろ過、乾燥して本発明の式(25)のアゾ化合物(表3におけるNo. 13の化合物)52.0部を得た。この化合物の水中での最大吸収波長は590nmであり、またろ紙スポットによる、水(アンモニアアルカリ)への溶解度試験は100g/l以上であった。

[0087] [化25]

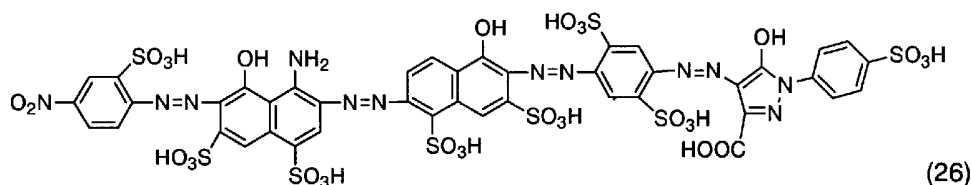


[0088] 実施例3

実施例1の(3)の工程において、2-アミノ-5-アセチルアミノベンゼンスルホン酸11.5部を2-アミノ-5-アセチルアミノベンゼン-1,4-ジスルホン酸15.5部に代える以外は実施例1と同様にして、式(26)のアゾ化合物(表3におけるNo. 9の化合物)54.0部を得た。なお、2-アミノ-5-アセチルアミノベンゼン-1,4-ジスルホン酸は、2,5-ジアミノベンゼン-1,4-ジスルホン酸と無水酢酸との反応により容易に得ることが出来る。この化合物の水中での最大吸収波長は597nmであり、またろ

紙スポットによる、水(アンモニアアルカリ)への溶解度は100g/l以上であった。

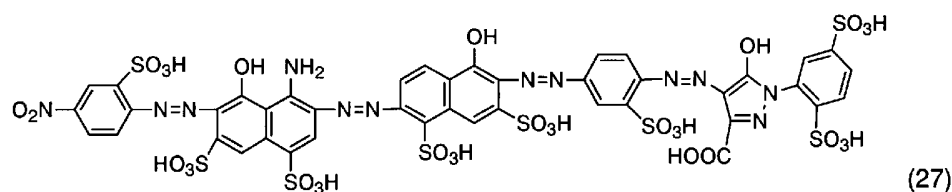
[0089] [化26]



[0090] 実施例4

実施例1の(3)の工程において、3-カルボキシ-1-(4'-スルホフェニル)-5-ピラゾロン14.2部を3-カルボキシ-1-(2', 5'-ジスルホフェニル)-5-ピラゾロン18.2部とする以外は実施例1と同様にして、式(27)のアゾ化合物(表5におけるNo. 21の化合物)を得た。この化合物の水中での最大吸収波長は600nmであり、またろ紙スポットによる、水(アンモニアアルカリ)への溶解度は100g/l以上であった。

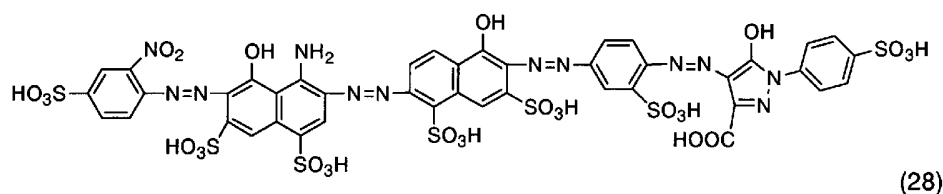
[0091] [化27]



[0092] 実施例5

実施例1の(2)の工程において、4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム14.4部を2-ニトロアニリン-4-スルホン酸ナトリウム14.4部とする以外は実施例1と同様にして、式(28)のアゾ化合物(表5におけるNo. 22の化合物)を得た。この化合物の水中での最大吸収波長は602nmであり、またろ紙スポットによる、水(アンモニアアルカリ)への溶解度は100g/l以上であった。

[0093] [化28]

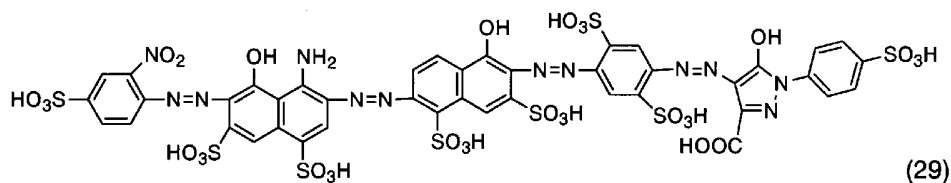


(28)

[0094] 実施例6

実施例1の(2)の工程において、4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム14.4部を2-ニトロアニリン-4-スルホン酸ナトリウム14.4部とし、(3)の工程において、2-アミノ-5-アセチルアミノベンゼンスルホン酸11.5部を2-アミノ-5-アセチルアミノベンゼン-1,4-ジスルホン酸15.5部とする以外は実施例1と同様にして、式(29)のアゾ化合物(表5におけるNo. 23の化合物)を得た。この化合物の水中の最大吸収波長は599nmであり、またろ紙スポットによる、水(アンモニアアルカリ)への溶解度は100g/l以上であった。

[0095] [化29]

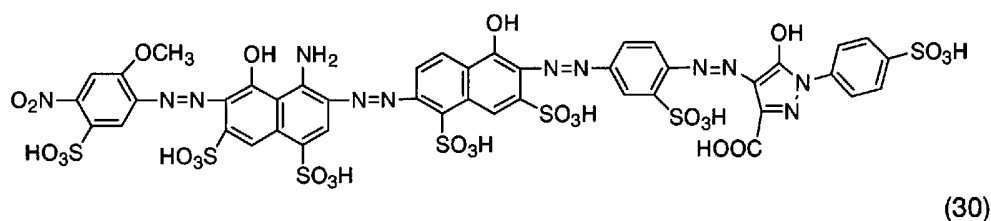


(29)

[0096] 実施例7

実施例1の(2)の工程において、4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム14.4部を6-メトキシ-4-ニトロアニリン-3-スルホン酸ナトリウム16.2部とする以外は実施例1と同様にして、式(30)のアゾ化合物(表5におけるNo. 24の化合物)を得た。この化合物の水中の最大吸収波長は610nmであり、またろ紙スポットによる、水(アンモニアアルカリ)への溶解度は100g/l以上であった。

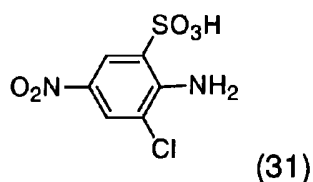
[0097] [化30]



[0098] 実施例8

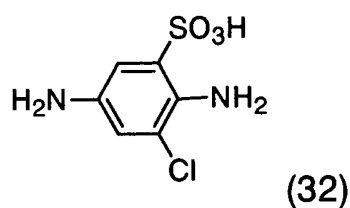
(1) 水300部に4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム24.0部および35%塩酸36.5部を添加し60℃に加熱溶解後、30%過酸化水素水24.9部を1時間かけて滴下した。その後同温度で6時間攪拌し、ろ過により不溶物を除去した後、ろ液を30℃まで冷却、塩化ナトリウムの添加により塩析した。析出物をろ過分取し、式(31)の化合物を含むウェットケーキを得た。

[0099] [化31]



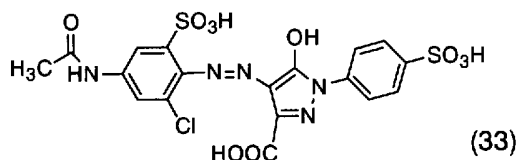
[0100] (2) 水180部に上記で得られた式(31)の化合物を含むウェットケーキを分散させ水酸化ナトリウムの添加によりpH値を7.0~8.0とした。ここに塩化第二鉄0.2部及び活性炭2.2部を添加後85℃まで加熱し80%ヒドラジンヒドラー13.4部を30分かけて滴下した。滴下後同温度で3時間攪拌した後、30℃まで冷却、ろ過により不溶物を除去した。ろ液に35%塩酸20部を添加し、析出物をろ過分取して、式(32)の化合物を含むウェットケーキを得た。

[0101] [化32]



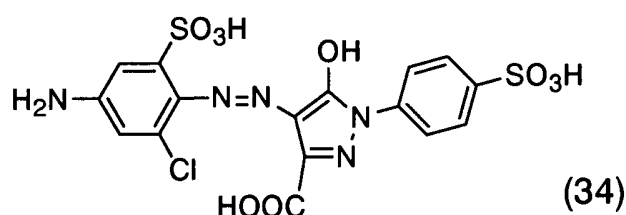
[0102] (3) 水180部に上記で得られた式(32)の化合物を含むウェットケーキを分散させ水酸化ナトリウムの添加によりpH値を7.0～8.0とした。ここに20～30℃で無水酢酸5.9部を5分間かけて滴下後、同温度で1時間攪拌した。0～5℃に冷却した後、35%塩酸15.0部、40%亜硝酸ナトリウム水溶液9.5部を添加しジアゾ化した。このジアゾ懸濁液を水80部に3-カルボキシ-1-(4'-スルホフェニル)-5-ピラゾロン14.7部を水酸化ナトリウムの添加によりpH8.0～9.0として溶解した溶液に、10～20℃、溶液のpH値を炭酸ナトリウムにて8.0～9.0に保持しながら滴下した。滴下終了後、15～30℃で2時間、pH8.0～9.0で攪拌することで式(33)の化合物を含む溶液を得た。

[0103] [化33]



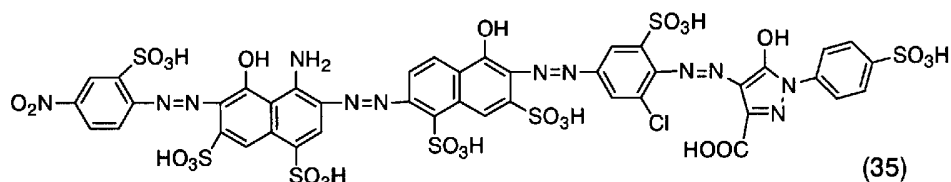
[0104] (4) 上記反応で得られた式(33)の化合物を含む溶液に35%塩酸25.0部を添加後、90℃に加熱して2時間攪拌した。室温まで冷却後、濾過して式(34)の化合物を含むウェットケーキを得た。

[0105] [化34]



[0106] (5) 水300部に上記で得られた式(34)の化合物を含むウェットケーキを水酸化リチウムでpH6.0~8.0に調整しながら溶解し、40%亜硝酸ナトリウム水溶液9.2部を添加した。この溶液を、水100部に35%塩酸19.8部を添加した溶液に、10~20℃で滴下し、ジアゾ化した。このジアゾ懸濁液を、水400部に式(20)の化合物を含むウェットケーキを溶解させた溶液に、20~30℃、溶液のpH値を水酸化リチウムにて8.0~9.0に保持しながら滴下した。滴下終了後、20~30℃で2時間、pH8.0~9.0で攪拌し、塩化リチウムの添加により塩析し、濾過分取した。得られたウェットケーキを水600部に溶解し、2-プロパノール1200部の添加により晶析、ろ過分取した。得られたウェットケーキを水550部に溶解し、2-プロパノール1200部の添加により晶析、ろ過分取し、乾燥して本発明の式(35)のアゾ化合物(表5におけるNo. 25の化合物)48.0部を得た。この化合物の水中での最大吸収波長(λ_{max})は591nmであり、またろ紙スポットによる、水(アンモニアアルカリ)への溶解度は100g/l以上であった。

[0107] [化35]

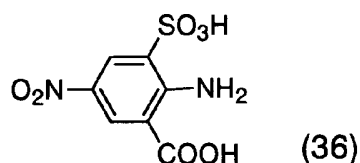


[0108] 実施例9

(1) N-メチルピロリドン60.0部に5-ニトロアントラニル酸18.1部及びスルファミン酸32.0部を添加し130℃で8時間攪拌した。この溶液を30℃まで冷却後、水400部中に滴下した。1時間攪拌後ろ過により不溶物を除去し、35%塩酸の添加によりp

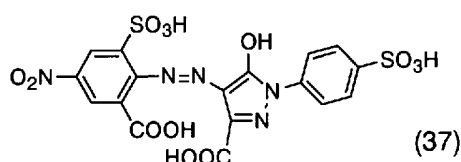
H値を0.5以下とした後、塩化ナトリウムで塩析し、ろ過分取した。得られたウェットケーキを水300部に懸濁し、水酸化ナトリウムの添加によりpH値を3.5~4.0とし、60℃で1時間攪拌した。30℃まで冷却後、ろ過により不溶物を除去し、下記式(36)の化合物を含む溶液を得た。

[0109] [化36]



[0110] (2) 上記で得られた式(36)化合物を含む溶液を0~5℃に冷却し、35%塩酸17.5部、40%亜硝酸ナトリウム水溶液10.8部を添加しジアゾ化した。このジアゾ懸濁液を水80部に3-カルボキシ-1-(4'-スルホフェニル)-5-ピラズロン16.7部を水酸化ナトリウムの添加によりpH8.0~9.0として溶解した溶液に、10~20℃、溶液のpH値を炭酸ナトリウムにて8.0~9.0に保持しながら滴下した。滴下終了後、15~30℃で2時間、pH8.0~9.0で攪拌することで式(37)の化合物を含む溶液を得た。

[0111] [化37]



[0112] (3) 上記で得られた式(37)化合物を含む溶液に、水70部に硫化ナトリウム9水和物22.6部を溶解した溶液を15~30℃で滴下した。滴下後15~30℃で2時間攪拌し、35%塩酸の添加によりpHを酸性とした後、不溶物をろ過により除去し、塩化ナトリウムの添加により塩析し、濾過分取して式(38)の化合物を含むウェットケーキを得た。

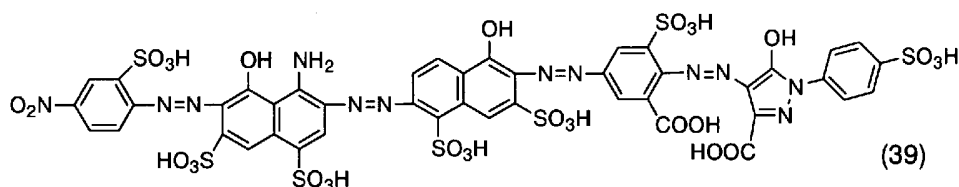
。

[0113] [化38]



[0114] (4)実施例8の工程(5)において、式(34)の化合物を含むウェットケーキを上記反応にて得られた式(38)の化合物を含むウェットケーキとする以外は実施例8と同様にして、式(39)のアゾ化合物(表5におけるNo. 26の化合物)を得た。この化合物の水中之での最大吸収波長は592nmであり、またろ紙スポットによる、水(アンモニアアルカリ)への溶解度は100g/l以上であった。

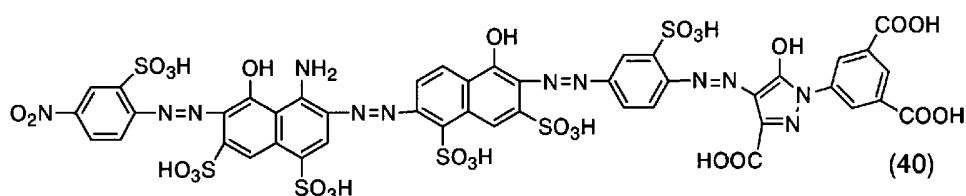
[0115] [化39]



[0116] 実施例10

実施例1の(3)の工程において、3-カルボキシ-1-(4'-スルホフェニル)-5-ピラゾロン14.2部を3-カルボキシ-1-(3', 5'-ジカルボキシフェニル)-5-ピラゾロン14.8部とする以外は実施例1と同様にして、式(40)のアゾ化合物(表5におけるNo. 27の化合物)を得た。この化合物の水中之での最大吸収波長は603nmであり、またろ紙スポットによる、水(アンモニアアルカリ)への溶解度は100g/l以上であった。

[0117] [化40]



[0118] 実施例11~20

(A)インクの作製

下記成分を混合することによりインク組成物を調製し、0.45 μmのメンブランフィルターで濾過する事によりインクジェット用の本発明の水溶性インク組成物を得た。また水はイオン交換水を使用した。尚、インク組成物のpHがpH=8~9になるように水、水酸化アンモニウムを加えた。

[0119] [表6]

表 6

上記実施例で得られた化合物 (脱塩処理されたものを使用)	5.0部
グリセリン	5.0部
尿素	5.0部
N-メチル-2-ピロリドン	4.0部
イソプロピルアルコール	3.0部
ブチルカルビトール	2.0部
界面活性剤 (サーフィノール105 日信化学社製)	0.1部
水+水酸化アンモニウム	75.9部
計	100.0部

[0120] 表6において、上記実施例で得られた化合物とは、実施例11は実施例1で得られた式(23)の化合物を、実施例12は実施例2で得られた式(25)の化合物を、実施例13は実施例3で得られた式(26)の化合物を、実施例14は実施例4で得られた式(27)の化合物を、実施例15は実施例5で得られた式(28)の化合物を、実施例16は実施例6で得られた式(29)の化合物を、実施例17は実施例7で得られた式(30)の化合物を、実施例18は実施例8で得られた式(35)の化合物を、実施例19は実施例9で得られた式(39)の化合物を、実施例20は実施例10で得られた式(40)の化合物をそれぞれ示す。この水性インク組成物は、貯蔵中、沈殿分離が生ぜず、また長期間保存後においても物性の変化は生じなかった。

[0121] (B) インクジェットプリント

上記で得られたそれぞれのインク組成物を使用し、インクジェットプリンタ(商品名 Canon社 BJ-S630)により、普通紙(キヤノン社 LBP PAPER LS-500)、専用光沢紙PR(キヤノン社 プロフェッショナルフォトペーパー PR-101)及び専用光沢紙PM(EPSON社 PM写真用紙(光沢) KA420PSK)の3種の紙にインクジェット記録を行った。

印刷の際は、反射濃度が数段階の階調が得られるように画像パターンを作り、ハーフトーンの黒色印字物を得た。印刷時はグレースケールモードを用いているため、黒色記録液以外のイエロー、シアン、マゼンタの各記録液は併用されていない。以下に記す試験方法のうち、測色機を用いて評価する項目である印字濃度評価では、印刷物の反射濃度D値を測色する際に、このD値が最も高い部分を用いた。また、同様に測色機を用いて評価する項目である耐光性試験、耐オゾンガス性試験の測定の際には、試験前の印刷物の反射濃度D値が1.0に最も近い階調部分を用いて測定を行った。

[0122] (C) 記録画像の評価

本発明の水性インク組成物による記録画像につき、印字濃度、耐光性試験後の色相変化、耐オゾンガス性試験後の色相変化の3点について評価を行った。尚、耐オゾンガス性試験、耐湿性試験は、専用光沢紙PR, PMについてのみ行った。その結果を(表7-1及び7-2)に示した。試験方法は下記に示した。

1) 印字濃度評価

記録画像の色相濃度はGRETAG・SPM50(GRETAG社製)を用いて測色し、印字濃度D値を算出した。以下に判定基準を示す。

- 普通紙: $1.2 \leq D$ 光沢紙: $2.0 \leq D$
- △ 普通紙: $1.0 \leq D < 1.2$ 光沢紙: $1.8 \leq D < 2.0$
- × 普通紙: $D < 1.0$ 光沢紙: $D < 1.8$

2) 耐光性試験

キセノンウェザオメーターCi4000(ATLAS社製)を用い、印刷サンプルに0.36W/平方メートルの照度で50時間照射した。試験終了後上記の測色システムを用いて

試験前後の色相濃度の残存率を測定した。判定は以下を目安に行った。

- 残存率:95%以上
- △ 残存率:95%未満で90%以上
- × 残存率:90%未満

3)耐オゾンガス性試験

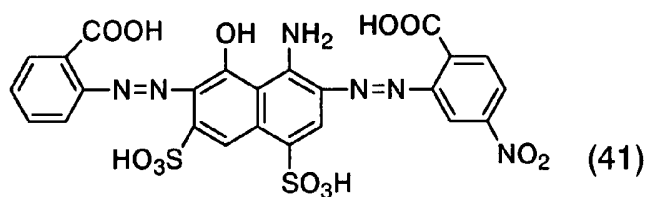
オゾンウェザーメーター(スガ試験機社製)を用いてオゾン濃度を40ppm、湿度60% RH、温度24℃で印刷サンプルを6時間放置した。試験終了後上記の測色システムを用いて試験前後の濃度の残存率を測定した。判定は以下を目安に行った。

- 試験時間6時間でΔEが15未満
- △ 試験時間6時間でΔEが15以上で30未満
- × 試験時間6時間でΔEが30以上

[0123] 比較例1

比較対象として水溶性インクジェット用色素として、特許文献1の表1-1の1の色素(下記式(41))を実施例11~20と同様のインク組成でインク組成物を調製した。得られた記録画像の印字濃度評価、耐光性評価、耐オゾンガス性評価の結果を(表7-2)に示した。

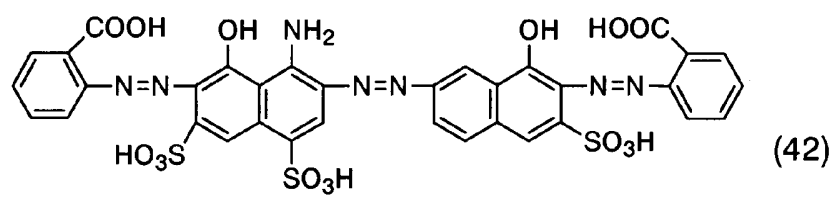
[0124] [化41]



[0125] 比較例2

水溶性インクジェット用色素として、特許文献3の実施例1で説明される色素AN-250(下記式(42))を実施例11~20と同様のインク組成でインク組成物を調製した。得られた記録画像の印字濃度評価、耐光性評価、耐オゾンガス性評価の結果を(表7-2)に示した。

[0126] [化42]



[0127] [表7-1]

(表 7 - 1)

	印字濃度	耐光性	耐オゾンガス性
実施例 1 1 (式 (23))			
普通紙	○	○	—
専用光沢紙 P R	○	○	△
専用光沢紙 P M	○	○	○
実施例 1 2 (式 (25))			
普通紙	○	○	—
専用光沢紙 P R	○	○	△
専用光沢紙 P M	○	○	○
実施例 1 3 (式 (26))			
普通紙	○	○	—
専用光沢紙 P R	○	○	△
専用光沢紙 P M	○	○	○
実施例 1 4 (式 (27))			
普通紙	○	○	—
専用光沢紙 P R	○	○	△
専用光沢紙 P M	○	○	○
実施例 1 5 (式 (28))			
普通紙	○	○	—
専用光沢紙 P R	○	○	△
専用光沢紙 P M	△	○	○
実施例 1 6 (式 (29))			
普通紙	○	○	—
専用光沢紙 P R	○	○	△
専用光沢紙 P M	○	○	○

[0128] [表7-2]

(表 7 - 2)

	印字濃度	耐光性	耐オゾンガス性
実施例 1 7 (式 (3 0))			
普通紙	○	○	—
専用光沢紙 P R	○	○	△
専用光沢紙 P M	○	○	○
実施例 1 8 (式 (3 5))			
普通紙	○	○	—
専用光沢紙 P R	○	○	△
専用光沢紙 P M	○	○	○
実施例 1 9 (式 (3 9))			
普通紙	○	○	—
専用光沢紙 P R	○	○	△
専用光沢紙 P M	○	○	△
実施例 2 0 (式 (4 0))			
普通紙	○	○	—
専用光沢紙 P R	○	○	○
専用光沢紙 P M	○	○	○
比較例 1 (式 (4 1))			
普通紙	○	△	—
専用光沢紙 P R	○	△	×
専用光沢紙 P M	○	○	△
比較例 2 (式 (4 2))			
普通紙	○	△	—
専用光沢紙 P R	○	△	×
専用光沢紙 P M	○	○	×

[0129] (表7-1)および(表7-2)より、本発明のアゾ化合物を含有するインク組成物は印字濃度が高く、従来の黒色染料(比較例)と比較して耐光性、耐オゾンガス性が優れていることがわかる。また本発明のアゾ化合物は溶解度が高く安定な高濃度のインク組成物が設計できる。

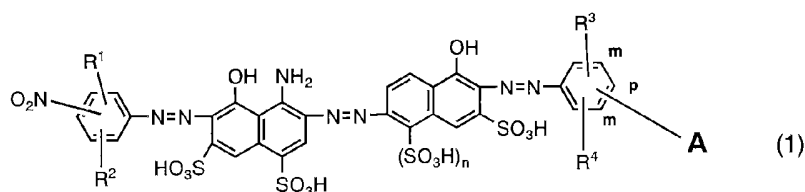
産業上の利用可能性

[0130] 本発明のアゾ化合物を含有するインク組成物はインクジェット記録用、筆記用具用ブラックインク液として好適に用いられる。

請求の範囲

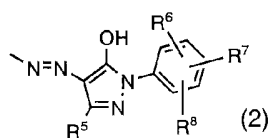
[1] 下記式(1)で表されるアゾ化合物またはその塩

[化1]



{式(1)中、Aは下記式(2)を表し、Aの置換位置はアゾ基に対してm-位又はp-位であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子;ハロゲン原子;シアノ基;カルボキシル基;スルホ基;スルファモイル基;N-アルキルアミノスルホニル基;N-フェニルアミノスルホニル基;ホスホ基;ニトロ基;アシル基;ウレイド基;ヒドロキシル基若しくは(C1~C4)アルコキシ基で置換されても良い(C1~C4)アルキル基;ヒドロキシル基、(C1~C4)アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシル基で置換されても良い(C1~C4)アルコキシ基;(C1~C4)アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシル基で置換されても良いアシルアミノ基を、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子;ハロゲン原子;シアノ基;カルボキシル基;スルホ基;ニトロ基;(C1~C4)アルキル基;ヒドロキシル基;(C1~C4)アルコキシ基又はスルホ基で置換されても良い(C1~C4)アルコキシ基を、nは0または1をそれぞれ表す。)

[化2]



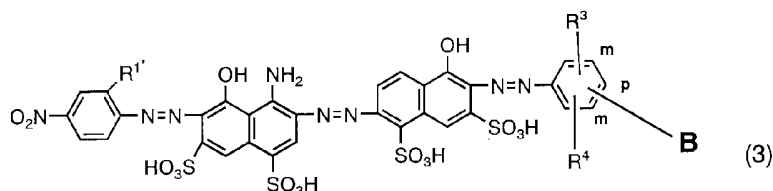
(式(2)中、 R^5 はシアノ基;カルボキシル基;(C1~C4)アルキル基;(C1~C4)アルコキシカルボニル基またはフェニル基を、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して水素原子;ハロゲン原子;シアノ基;カルボキシル基;スルホ基;ニトロ基;(C1~C4)アルキル基;ヒドロキシル基、(C1~C4)アルコキシ基またはスルホ基で置換されても良い(C1~C4)アルコキシ基;ヒドロキシル基、(C1~C4)アルコキシ基またはスルホ基で

置換されても良いアシルアミノ基をそれぞれ表す)}。

- [2] 式(1)において、 R^1 がカルボキシ基、スルホ基または(C1~C4)アルコキシ基、 R^2 が水素原子またはスルホ基である請求項1に記載のアゾ化合物またはその塩。
- [3] 式(1)において、 NO_2 、 R^1 及び R^2 の位置が、 NO_2 がパラ位、 R^1 がオルト位、 R^2 がメタ位であるか、 NO_2 がオルト位である時は、 R^1 がパラ位のスルホ基、 R^2 が水素原子である請求項2に記載のアゾ化合物またはその塩。
- [4] 式(1)において、 n が1で、 R^3 がスルホ基またはカルボキシ基、 R^4 が水素原子、C1-C4アルキル基、 NO_2 基、スルホ基、C1-C4アルコキシ基、ハロゲン原子またはカルボキシ基である請求項1に記載のアゾ化合物またはその塩。
- [5] 式(1)において、 n が1で、 R^3 がスルホ基、 R^4 が水素原子、スルホ基、クロル原子またはカルボキシ基である請求項1に記載のアゾ化合物またはその塩。
- [6] 式(2)において、 R^5 がカルボキシ基であり、 R^6 が水素原子、ハロゲン原子またはC1-C4アルキル基、 R^7 がカルボキシ基またはスルホ基、 R^8 が水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基またはスルホ基である請求項1に記載のアゾ化合物またはその塩。
- [7] 式(2)において、 R^5 がカルボキシ基であり、 R^6 、 R^7 及び R^8 で置換されたフェニル基がp-スルホフェニル基、2, 5-ジスルホフェニル基または3, 5-ジカルボキシフェニル基である請求項1に記載のアゾ化合物またはその塩。
- [8] 式(1)において R^2 が水素原子、 R^1 がカルボキシ基またはスルホ基である請求項1に記載のアゾ化合物またはその塩。
- [9] 式(1)において、 R^1 がカルボキシ基、スルホ基または(C1~C4)アルコキシ基、 R^2 が水素原子またはスルホ基であり、 NO_2 、 R^1 及び R^2 の位置が、 NO_2 がパラ位、 R^1 がオルト位、 R^2 がメタ位であるか、 NO_2 がメタ位である時は、 R^1 がパラ位のスルホ基、 R^2 が水素原子であり、 n が1で、 R^3 がスルホ基、 R^4 が水素原子、スルホ基、クロル原子またはカルボキシ基であり、式(2)において、 R^5 がカルボキシ基であり、 R^6 、 R^7 及び R^8 で置換されたフェニル基がp-スルホフェニル基、2, 5-ジスルホフェニル基または3, 5-ジカルボキシフェニル基である請求項1に記載のアゾ化合物またはその塩。

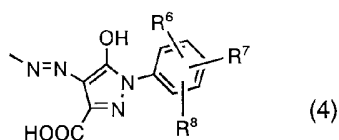
[10] 下記式(3)

[化3]



{式(3)中、Bは式(4)を表し、Bの置換位置はアゾ基に対してm-位又はp-位であり、R^{1'}はスルホ基又はカルボキシル基を示し、R³及びR⁴は請求項1における式(1)中と同じ意味を示す。

[化4]



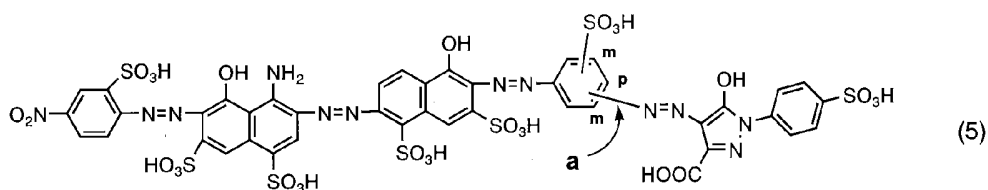
式(4)中、R⁶、R⁷及びR⁸は請求項1における式(2)中と同じ意味を示す。)

で表される請求項1に記載のアゾ化合物またはその塩

[11] R³が水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基又は(C1~C4)アルキル基、R⁴が水素原子、スルホ基又はニトロ基、R⁶が水素原子、ハロゲン原子又は(C1~C4)アルキル基であり、R⁷がスルホ基又はカルボキシル基、R⁸が水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基又はスルホ基である請求項10に記載のアゾ化合物またはその塩

[12] 下記式(5)

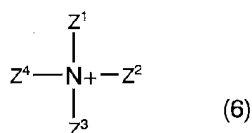
[化5]



(式(5)中、結合aの結合位置はアゾ基に対してm-位又はp-位である。)

で表される請求項1に記載のアゾ化合物またはその塩。

- [13] 塩がリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩または一般式(6)
[化6]



(式(6)中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロキシアルキル基またはヒドロキシアルコキシアルキル基を表す。)

で表されるアンモニウム塩である請求項1に記載のアゾ化合物の塩。

- [14] 請求項1～13のいずれか一項記載のアゾ化合物またはその塩を少なくとも1種含むことを特徴とするインク組成物。
- [15] 請求項14に記載のインク組成物をインクジェットプリンターにより被記録材に適用して記録するインクジェット記録方法。
- [16] 請求項15に記載のインクジェット記録方法における被記録材が情報伝達用シートであるインクジェット記録方法。
- [17] 情報伝達用シートが白色無機物を含有することを特徴とする請求項16に記載のインクジェット記録方法。
- [18] 請求項14に記載のインク組成物を充填したインクホルダーを装填したインクジェットプリンタ。
- [19] 請求項1に記載のアゾ化合物またはその塩によって着色された着色体
- [20] 式(1)において、Aの置換位置はアゾ基に対してm-位又はp-位であり、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して水素原子；カルボキシル基；スルホ基；スルホ基で置換されても良い(C1～C4)アルコキシ基、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；カルボキシル基；スルホ基；ニトロ基；(C1～C4)アルキル基；(C1～C4)アルコキシ基、nは0または1であり、式(2)において、 R^5 はシアノ基；カルボキシル基；(C1～C4)アルキル基またはフェニル基、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；カルボキシル基；スルホ基；(C1～C4)アルキル基である請求項1に

記載のアゾ化合物またはその塩。

- [21] 式(1)における置換基Aまたは式(3)における置換基Bの置換位置がアゾ基に対してパラ位である請求項1、10または20に記載の化合物。
- [22] $R^{1'}$ はスルホ基、Bの置換位置はアゾ基に対してp-位であり、 R^3 がm-位に置換したスルホ基、 R^4 が R^3 と異なるm-位に置換したハロゲン原子またはカルボキシル基、 R^6 、 R^8 が水素原子、 R^7 がスルホ基である請求項10に記載のアゾ化合物またはその塩
- [23] R^7 がスルホ基である請求項11に記載のアゾ化合物またはその塩。
- [24] 請求項20、22及び23いずれか一項記載のアゾ化合物またはその塩を少なくとも1種含むことを特徴とするインク組成物。
- [25] 請求項24に記載のインク組成物をインクジェットプリンターにより被記録材に適用して記録するインクジェット記録方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C09B35/58, B41J2/01, B41M5/00, C07D231/26, C09D11/00		
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) Int.Cl ⁷ C09B35/58, B41J2/01, B41M5/00, C07D231/26, C09D11/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-183545 A (Seiko Epson Corp.), 03 July, 2003 (03.07.03), Full text (Family: none)	1-25
A	JP 62-109872 A (Ricoh Co., Ltd.), 21 May, 1987 (21.05.87), Full text (Family: none)	1-25
A	JP 2003-201412 A (Orient Chemical Industry Co., Ltd.), 18 July, 2003 (18.07.03), Full text & EP 1306411 A1 & US 2003-187236 A1	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family 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 application or patent 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 20 June, 2005 (20.06.05)		Date of mailing of the international search report 05 July, 2005 (05.07.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ C09B35/58, B41J2/01, B41M5/00, C07D231/26, C09D11/00

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl.⁷ C09B35/58, B41J2/01, B41M5/00, C07D231/26, C09D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2005年
 日本国実用新案登録公報 1996-2005年
 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-183545 A (セイコーエプソン株式会社) 2003.07.03, 全文 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 62-109872 A (株式会社リコー) 1987.05.21, 全文 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 2003-201412 A (オリエント化学工業株式会社) 2003.07.18, 全文 & EP 1306411 A1 & US 2003-187236 A1	1-25

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日
 20.06.2005

国際調査報告の発送日
 05.07.2005

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4H	3235
関 美祝		
電話番号 03-3581-1101	内線	3443