

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4677403号
(P4677403)

(45) 発行日 平成23年4月27日(2011.4.27)

(24) 登録日 平成23年2月4日(2011.2.4)

(51) Int.Cl.

F I

| | | | |
|-------------------|------------------|------------|------|
| C09B 35/58 | (2006.01) | C09B 35/58 | CLA |
| C09D 11/00 | (2006.01) | C09B 35/58 | CSP |
| B41M 5/00 | (2006.01) | C09D 11/00 | |
| B41J 2/01 | (2006.01) | B41M 5/00 | E |
| | | B41J 3/04 | IO1Y |

請求項の数 25 (全 40 頁)

(21) 出願番号 特願2006-512101 (P2006-512101)
 (86) (22) 出願日 平成17年4月6日(2005.4.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/006780
 (87) 国際公開番号 W02005/097912
 (87) 国際公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)
 審査請求日 平成19年10月19日(2007.10.19)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-115073 (P2004-115073)
 (32) 優先日 平成16年4月9日(2004.4.9)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 (74) 代理人 100102668
 弁理士 佐伯 憲生
 (72) 発明者 松井 貴彦
 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
 (72) 発明者 大野 博昭
 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

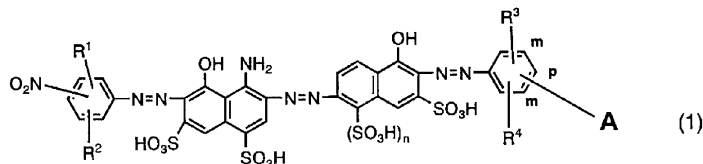
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アゾ化合物、インク組成物及び着色体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項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、

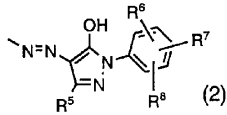
R¹及びR²はそれぞれ独立して水素原子；ハロゲン原子；シアノ基；カルボキシル基；スルホ基；スルファモイル基；N-アルキルアミノスルホニル基；N-フェニルアミノスルホニル基；ホスホ基；ニトロ基；アシル基；ウレイド基；ヒドロキシル基若しくは(C1~C4)アルコキシ基で置換されても良い(C1~C4)アルキル基；ヒドロキシル基、(C1~C4)アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシル基で置換されても良い(C1~C4)アルコキシ基；(C1~C4)アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシル基で置

換されても良いアシルアミノ基を、

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；カルボキシ基；スルホ基；ニトロ基；(C1～C4)アルキル基；ヒドロキシ基；(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。ただし、 R^1 及び R^2 のうちいずれか一方はスルホ基であり、 R^3 及び R^4 のうちいずれか一方はスルホ基である。))

【化2】



10

(式(2)中、

R^5 はカルボキシ基を、

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；カルボキシ基；スルホ基；ニトロ基；(C1～C4)アルキル基；ヒドロキシ基、(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。ただし、 R^6 、 R^7 及び R^8 のうちいずれか一つはスルホ基又はカルボキシ基である。) }。

20

【請求項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。

【請求項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。

【請求項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。

30

【請求項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。

【請求項6】

式(2)において、 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。

40

【請求項7】

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。

【請求項8】

式(1)において R^2 が水素原子、 R^1 が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。

【請求項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

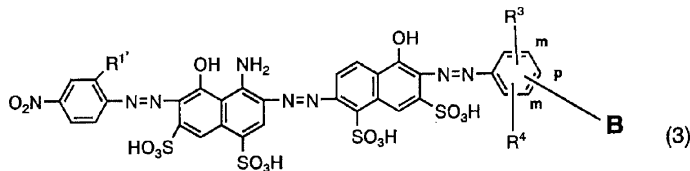
50

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lorル原子またはカルボキシル基であり、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。

【請求項 10】

下記式 (3)

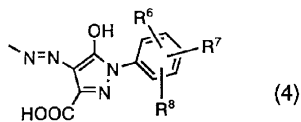
【化 3】



10

{ 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 はスルホ基を示し、 R^3 及び R^4 は請求項 1 における式 (1) 中と同じ意味を示す。

【化 4】



20

式 (4) 中、 R^6 、 R^7 及び R^8 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

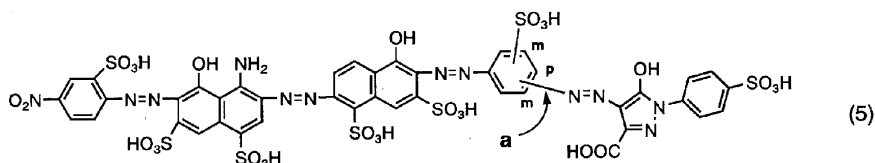
【請求項 11】

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請求項 10 に記載のアゾ化合物またはその塩

【請求項 12】

下記式 (5)

【化 5】



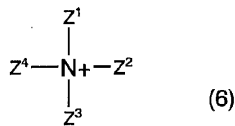
40

(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。

【請求項 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。

【請求項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。

【請求項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。

【請求項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。

【請求項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。

【請求項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。

【請求項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。

【請求項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^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。

【請求項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に記載のアゾ化合物またはその塩。

【請求項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

【請求項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。

【請求項24】

請求項20、22及び23のいずれか一項に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。

【請求項25】

10

20

30

40

50

請求項 2 4 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。

【発明の詳細な説明】

【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

10

20

30

40

50

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。

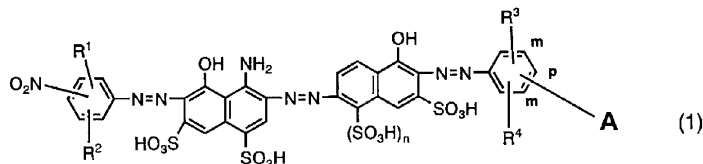
【課題を解決するための手段】

【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、

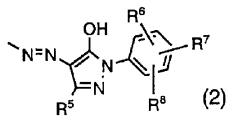
(1) 下記式(1)で表されるアゾ化合物またはその塩、

【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。ただし、R¹及びR²のうちいずれか一方はスルホ基であり、R³及びR⁴のうちいずれか一方はスルホ基である。

【化 2】



(式(2)中、R⁵はカルボキシル基を、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。ただし、R⁶、R⁷及びR⁸のうちいずれか一つはスルホ基又はカルボキシル基である。) }、

10

(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がオルト位である時は、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、

20

(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、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、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)～(6)に記載のアゾ化合物またはその塩、

30

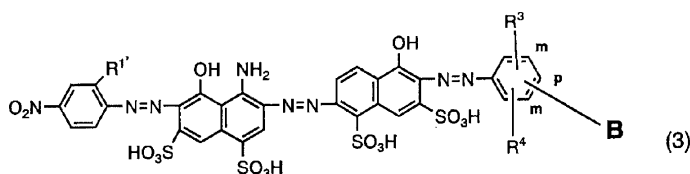
(8)式(1)においてR²が水素原子、R¹がスルホ基である上記(1)～(7)に記載のアゾ化合物またはその塩、

(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、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、

40

(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】

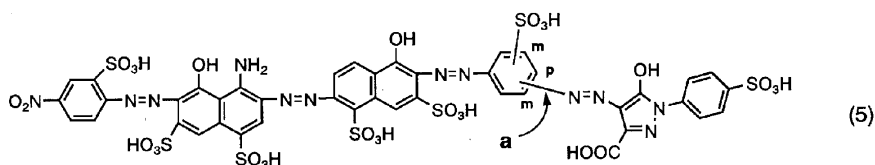


式(4)中、R⁶、R⁷及びR⁸は請求項1における式(2)中と同じ意味を示す。) }
で表される上記(1)記載のアゾ化合物またはその塩、

(11) 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(10)に記載のアゾ化合物またはその塩、

(12) 下記式(5)

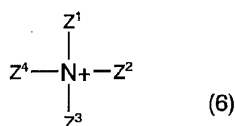
【化5】



(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、Z¹、Z²、Z³、Z⁴はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、ヒドロ

10

20

30

40

50

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。)

(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^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)に記載のアゾ化合物またはその塩、

(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) 上記(20)、(22)及び(23)のいずれか一項に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) 上記(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、

10

20

30

40

50

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 C 1 - C 4 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 (C 1 ~ C 4) アルコキシ基で置換されても良い (C 1 ~ C 4) 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、(C 1 ~ C 4) 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 (C 1 ~ C 4) アルコキシ基の例としては例えば、メトキシ、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、カルボキシメトキシ、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、(C 1 ~ C 4) 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、(C 1 ~ C 4) アルコキシカルボニル基の例としては例えば、メトキシカルボニル、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、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 C 1 - C 4 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-スルホプトキシ、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。

10

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。

20

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。

30

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。

40

【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

50

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 | -C2H4OH | -C2H4OH | -C2H4OH |
| 1-2 | CH3 | -C2H4OH | -C2H4OH | -C2H4OH |
| 1-3 | H | -CH2CH(OH)CH3 | -CH2CH(OH)CH3 | -CH2CH(OH)CH3 |
| 1-4 | CH3 | -CH2CH(OH)CH3 | -CH2CH(OH)CH3 | -CH2CH(OH)CH3 |
| 1-5 | H | -C2H4OH | H | -C2H4OH |
| 1-6 | CH3 | -C2H4OH | H | -C2H4OH |
| 1-7 | H | -CH2CH(OH)CH3 | H | -CH2CH(OH)CH3 |
| 1-8 | CH3 | -CH2CH(OH)CH3 | H | -CH2CH(OH)CH3 |
| 1-9 | CH3 | -C2H4OH | CH3 | -C2H4OH |
| 1-10 | CH3 | -CH2CH(OH)CH3 | CH3 | -CH2CH(OH)CH3 |

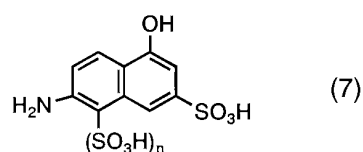
【0016】

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】



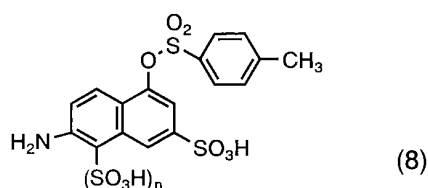
10

【0018】

(式中nは一般式(1)と同じ意味を有する。)とp-トルエンスルホニル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】



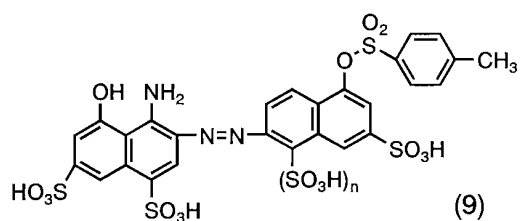
20

【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】



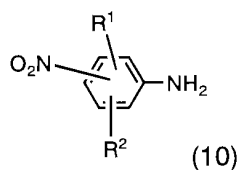
30

【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】



40

【0024】

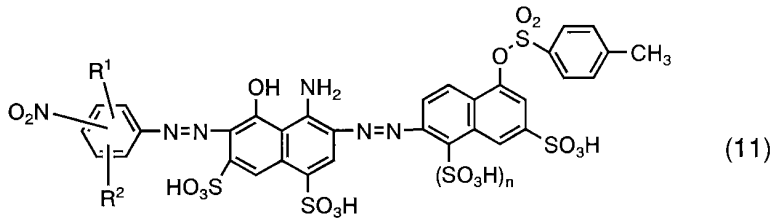
(式中R1及びR2は一般式(1)と同じ意味を有する。)で表される化合物を常法により

50

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】



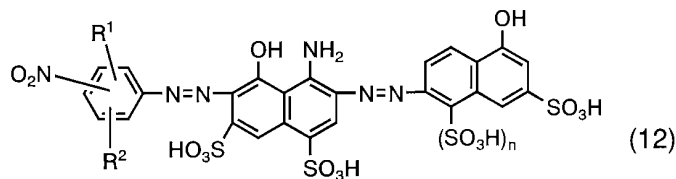
10

【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】



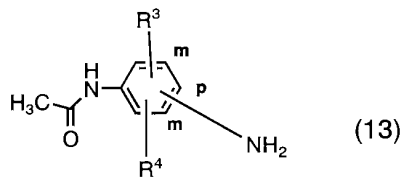
20

【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】



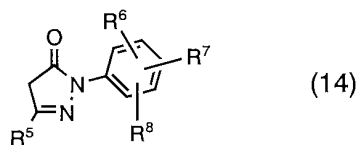
30

【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】



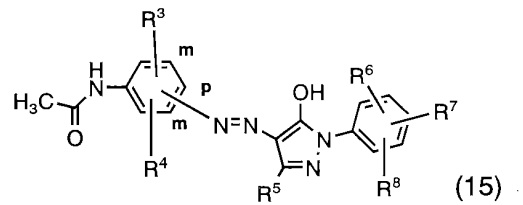
40

【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】

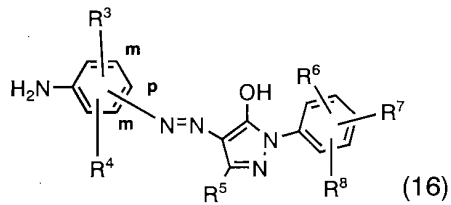


【0034】

(式中 R^3 から R^8 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】



20

【0036】

(式中 R^3 から R^8 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 | |

10

20

30

40

【表 3】

表 3.

| 化合物 No. | 構造式 |
|---------|-----|
| 8 | |
| 9 | |
| 10 | |
| 11 | |
| 12 | |
| 13 | |
| 14 | |

10

20

30

40

【表 4】

表 4.

| 化合物 No. | 構造式 |
|---------|-----|
| 15 | |
| 16 | |
| 17 | |
| 18 | |
| 19 | |
| 20 | |

10

20

30

40

【 0 0 4 1 】

【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 | |

10

20

30

40

【 0 0 4 2 】

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

50

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-トルエンスルホニルクロリドは、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を使用できる。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。

10

【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。

20

【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の温度、好ましくは30~100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。

30

【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、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。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、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(13)と(14)の化合物は、ほぼ化学量論量で用いる。

40

【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

50

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の温度、好ましくは40~100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、好ましくは5~25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(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、鉱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を使用する添加剤を加えて、染色用を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事ができ、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

10

20

30

40

50

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、pH 6 ~ 10 が好ましく、pH 7 ~ 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 ~ 70 mN/m が好ましく、25 ~ 60 mN/m がより好ましい。さらに、インク組成物の粘度としては、30 mPa・s 以下が好ましく、20 mPa・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 - オン等の環状尿素類、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、ジオキサソンの環状エーテル、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、ヘキサソ - 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、プロム化インダノン系、ベンジルプロムアセテート系、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

10

20

30

40

50

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-ボネ-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燐酸塩、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燐酸エステル、アルキル型燐酸エステル、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

10

20

30

40

50

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104、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。

10

【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。

20

【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る。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、 piezo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。

30

40

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

50

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。

10

【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有する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。

20

【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】

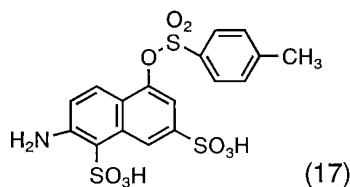
実施例1

(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pH 8.0~8.5、70 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pH 6.0~8.0に調製しながら溶解し、35%塩酸 18.7部の添加後、0~5 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。

30

【0071】

【化17】



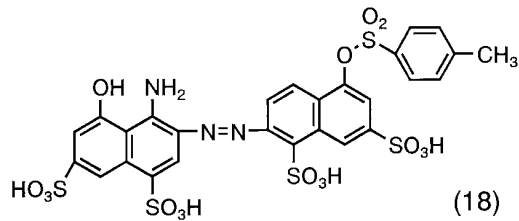
40

【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 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】



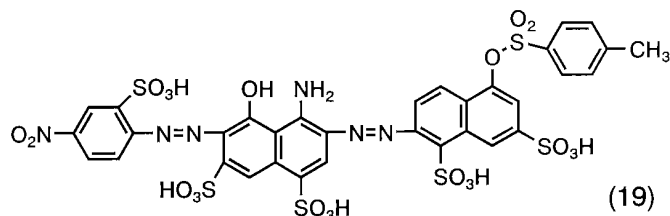
【0074】

(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、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、濾過することで式(19)の化合物を含むウェットケーキを得た。

10

【0075】

【化19】



20

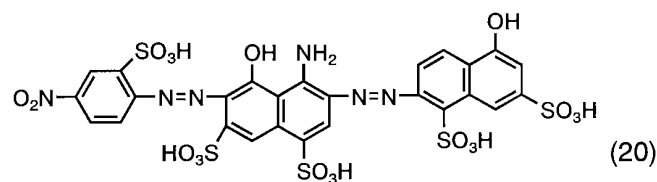
【0076】

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。

30

【0077】

【化20】



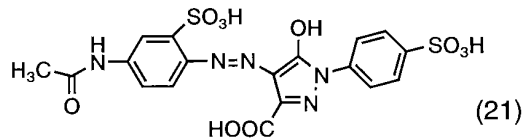
【0078】

(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。

40

【0079】

【化 2 1】



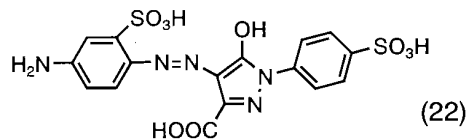
【 0 0 8 0】

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。

10

【 0 0 8 1】

【化 2 2】



【 0 0 8 2】

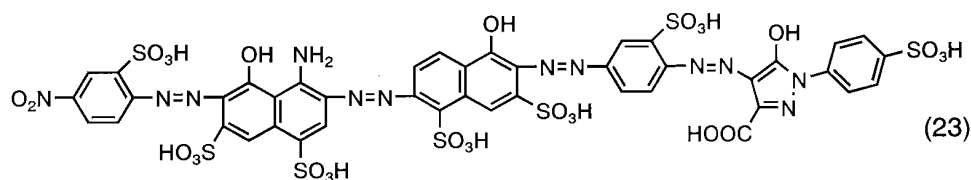
(4)水300部に上記で得られた式(22)の化合物を含むウェットケーキを水酸化リチウムでpH6.0~8.0に調整しながら溶解した溶液に、10~20、35%塩酸19.8部、40%亜硝酸ナトリウム水溶液9.2部を添加しジアゾ化した。このジアゾ懸濁液を、水400部に式(20)の化合物を含むウェットケーキを溶解させた溶液に、10~25、溶液のpH値を水酸化リチウムにて8.0~9.0に保持しながら滴下した。滴下終了後、15~30で2時間、pH8.0~9.0で攪拌し、塩化リチウムの添加により塩析し、濾過した。得られたウェットケーキを水400部に溶解し、エタノール1000部の添加により晶析、ろ過した。更に得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(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。

20

30

【 0 0 8 3】

【化 2 3】



【 0 0 8 4】

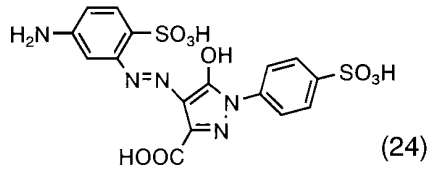
実施例 2

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。

【 0 0 8 5】

40

【化24】



【0086】

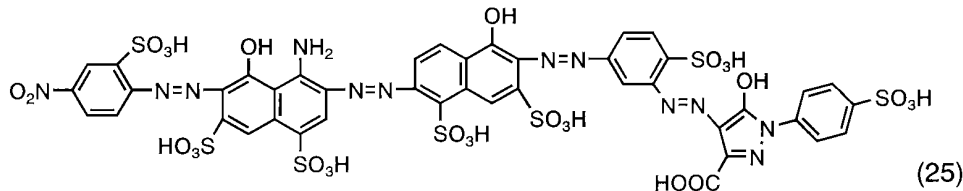
水300部に上記で得られた式(24)の化合物を含むウェットケーキを水酸化ナトリウムでpH6.0~8.0に調製しながら溶解した溶液に、10~20、35%塩酸19.8部、40%亜硝酸ナトリウム水溶液9.2部を添加しジアゾ化した。このジアゾ懸濁液を、水400部に実施例1の(1)、(2)の工程と同様の方法で得られた式(20)の化合物を含むウェットケーキを溶解させた溶液に、10~25、溶液のpH値を炭酸ナトリウムにて8.0~9.0に保持しながら滴下した。滴下終了後、15~30で2時間、pH8.0~9.0で攪拌し、塩化ナトリウムの添加により塩析し、濾過した。得られたウェットケーキを水400部に溶解し、エタノール1000部の添加により晶析、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。

10

20

【0087】

【化25】



【0088】

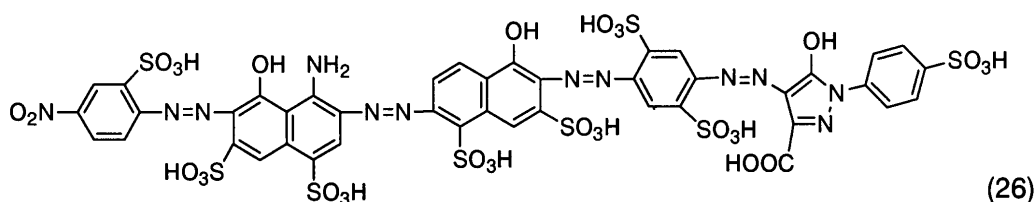
実施例3

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。

30

【0089】

【化26】



【0090】

実施例4

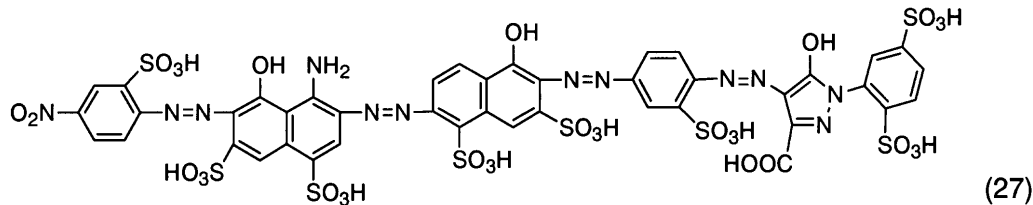
40

50

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 1 4 . 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 1 8 . 2 部とする以外は実施例 1 と同様にして、式 (2 7) のアゾ化合物 (表 5 における No . 2 1 の化合物) を得た。この化合物の水中での最大吸収波長は 6 0 0 n m 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 1 0 0 g / l 以上であった。

【 0 0 9 1 】

【 化 2 7 】



10

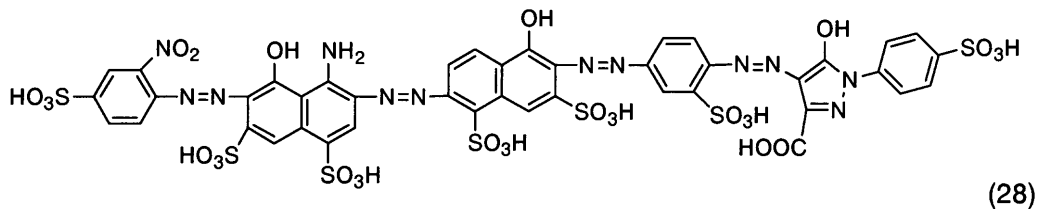
【 0 0 9 2 】

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 1 4 . 4 部を 2 - ニトロアニリン - 4 - スルホン酸ナトリウム 1 4 . 4 部とする以外は実施例 1 と同様にして、式 (2 8) のアゾ化合物 (表 5 における No . 2 2 の化合物) を得た。この化合物の水中での最大吸収波長は 6 0 2 n m 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 1 0 0 g / l 以上であった。

【 0 0 9 3 】

【 化 2 8 】



20

30

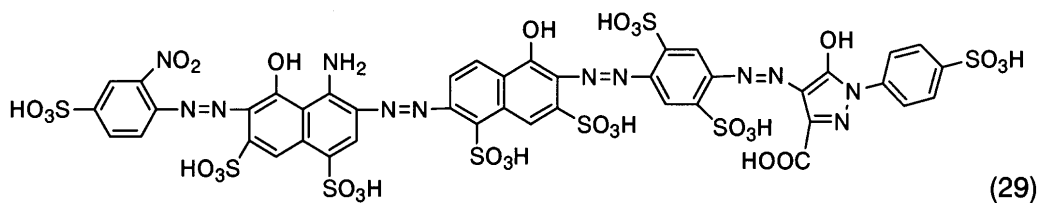
【 0 0 9 4 】

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 1 4 . 4 部を 2 - ニトロアニリン - 4 - スルホン酸ナトリウム 1 4 . 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 1 1 . 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 1 5 . 5 部とする以外は実施例 1 と同様にして、式 (2 9) のアゾ化合物 (表 5 における No . 2 3 の化合物) を得た。この化合物の水中での最大吸収波長は 5 9 9 n m 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 1 0 0 g / l 以上であった。

【 0 0 9 5 】

【 化 2 9 】



40

50

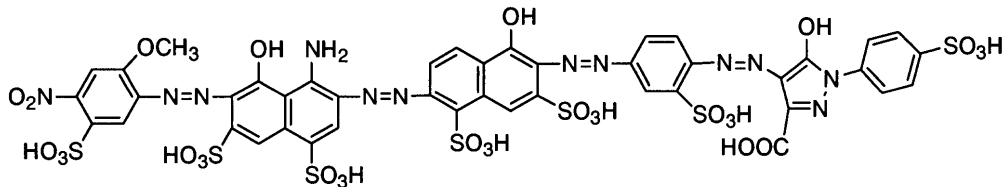
【 0 0 9 6 】

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 1 4 . 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 1 6 . 2 部とする以外は実施例 1 と同様にして、式 (3 0) のアゾ化合物 (表 5 における No . 2 4 の化合物) を得た。この化合物の水中での最大吸収波長は 6 1 0 n m 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 1 0 0 g / l 以上であった。

【 0 0 9 7 】

【 化 3 0 】



(30)

10

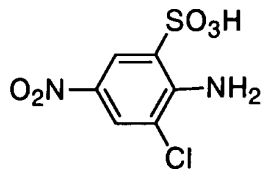
【 0 0 9 8 】

実施例 8

(1) 水 3 0 0 部に 4 - ニトロアニリン - 2 - スルホン酸ナトリウム 2 4 . 0 部および 3 5 % 塩酸 3 6 . 5 部を添加し 6 0 に加熱溶解後、 3 0 % 過酸化水素水 2 4 . 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 3 0 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 (3 1) の化合物を含むウェットケーキを得た。

【 0 0 9 9 】

【 化 3 1 】



(31)

20

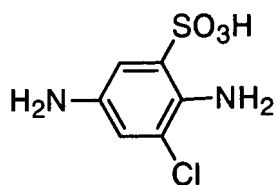
30

【 0 1 0 0 】

(2) 水 1 8 0 部に上記で得られた式 (3 1) 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 8 5 まで加熱し 8 0 % ヒドラジンヒドレート 1 3 . 4 部を 3 0 分かけて滴下した。滴下後同温度で 3 時間攪拌した後、 3 0 まで冷却、ろ過により不溶物を除去した。ろ液に 3 5 % 塩酸 2 0 部を添加し、析出物をろ過分取して、式 (3 2) の化合物を含むウェットケーキを得た。

【 0 1 0 1 】

【 化 3 2 】



(32)

40

【 0 1 0 2 】

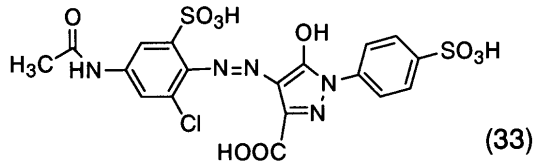
(3) 水 1 8 0 部に上記で得られた式 (3 2) の化合物を含むウェットケーキを分散させ

50

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 pH 8.0 ~ 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、pH 8.0 ~ 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】



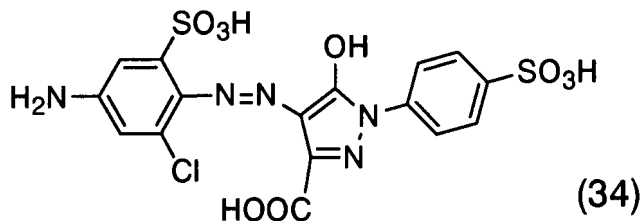
10

【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】



20

30

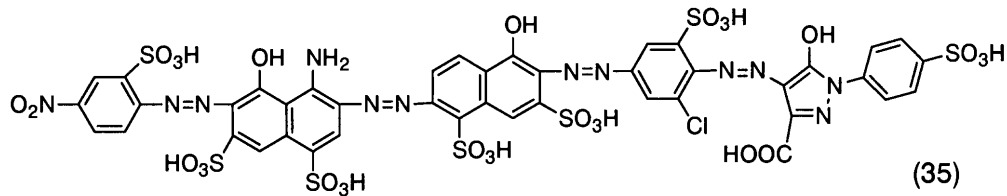
【0106】

(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 pH 6.0 ~ 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、pH 8.0 ~ 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 (max) は 591 nm 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 100 g / l 以上であった。

【0107】

40

【化 3 5】



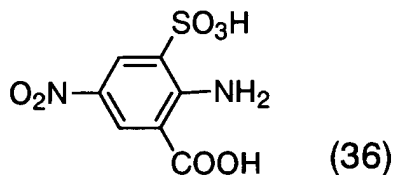
【 0 1 0 8 】

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 pH 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。

【 0 1 0 9 】

【化 3 6】

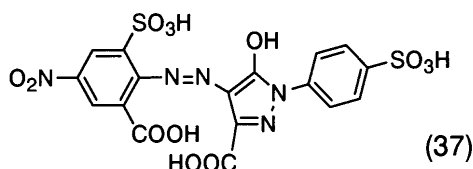


【 0 1 1 0 】

(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 - ピラゾロン 16 . 7 部を水酸化ナトリウムの添加により pH 8 . 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、pH 8 . 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。

【 0 1 1 1 】

【化 3 7】



【 0 1 1 2 】

(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。

【 0 1 1 3 】

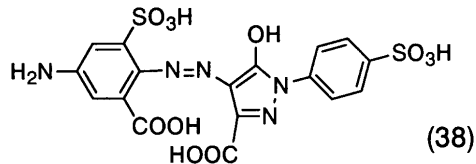
10

20

30

40

【化38】



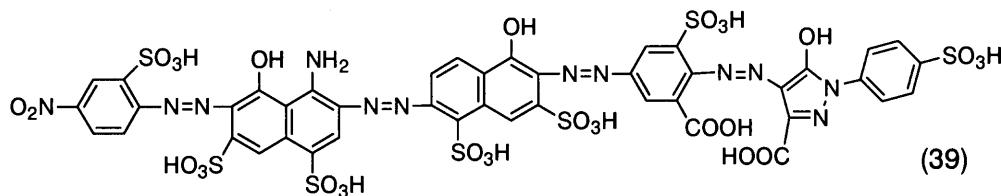
【0114】

(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。

10

【0115】

【化39】



20

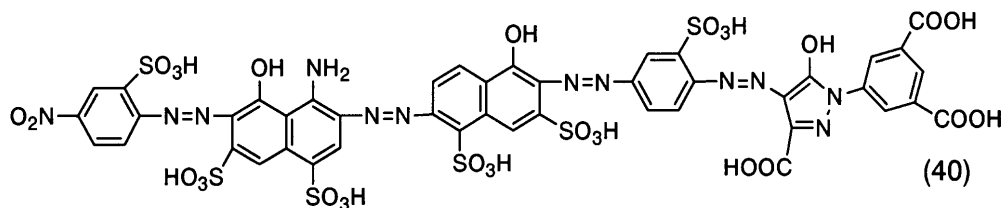
【0116】

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】



30

【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、0.45μm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。

40

【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 | 10 |
| 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 | 20 |
| 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。

30

【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。

40

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。以下に記する試験方法のうち、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

50

本発明の水溶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 | D | 光沢紙：2.0 | D |
| 普通紙：1.0 | D < 1.2 | 光沢紙：1.8 | D < 2.0 |
| × 普通紙：D < 1.0 | | 光沢紙：D < 1.8 | |

10

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 Eが15未満 |
| 試験時間6時間で Eが15以上で30未満 |
| × 試験時間6時間で Eが30以上 |

20

【0123】

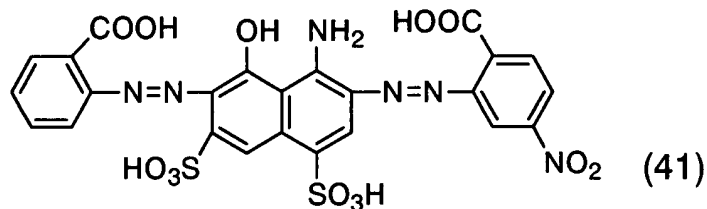
比較例1

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。

30

【0124】

【化41】



40

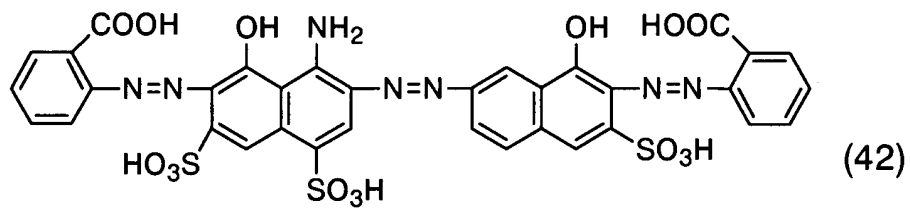
【0125】

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 4 2】



【 0 1 2 7 】

【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 (2 3)) | | | | |
| 普通紙 | ○ | ○ | — | |
| 専用光沢紙 P R | ○ | ○ | △ | 10 |
| 専用光沢紙 P M | ○ | ○ | ○ | |
| 実施例 1 2 (式 (2 5)) | | | | |
| 普通紙 | ○ | ○ | — | |
| 専用光沢紙 P R | ○ | ○ | △ | |
| 専用光沢紙 P M | ○ | ○ | ○ | 20 |
| 実施例 1 3 (式 (2 6)) | | | | |
| 普通紙 | ○ | ○ | — | |
| 専用光沢紙 P R | ○ | ○ | △ | |
| 専用光沢紙 P M | ○ | ○ | ○ | |
| 実施例 1 4 (式 (2 7)) | | | | |
| 普通紙 | ○ | ○ | — | |
| 専用光沢紙 P R | ○ | ○ | △ | 30 |
| 専用光沢紙 P M | ○ | ○ | ○ | |
| 実施例 1 5 (式 (2 8)) | | | | |
| 普通紙 | ○ | ○ | — | |
| 専用光沢紙 P R | ○ | ○ | △ | |
| 専用光沢紙 P M | △ | ○ | ○ | 40 |
| 実施例 1 6 (式 (2 9)) | | | | |
| 普通紙 | ○ | ○ | — | |
| 専用光沢紙 P R | ○ | ○ | △ | |
| 専用光沢紙 P M | ○ | ○ | ○ | |

【 0 1 2 8 】

【表 7 - 2】

(表 7 - 2)

| | 印字濃度 | 耐光性 | 耐オゾンガス性 | |
|-----------------|------|-----|---------|----|
| 実施例 17 (式 (30)) | | | | |
| 普通紙 | ○ | ○ | — | |
| 専用光沢紙 P R | ○ | ○ | △ | 10 |
| 専用光沢紙 P M | ○ | ○ | ○ | |
| 実施例 18 (式 (35)) | | | | |
| 普通紙 | ○ | ○ | — | |
| 専用光沢紙 P R | ○ | ○ | △ | |
| 専用光沢紙 P M | ○ | ○ | ○ | |
| 実施例 19 (式 (39)) | | | | |
| 普通紙 | ○ | ○ | — | 20 |
| 専用光沢紙 P R | ○ | ○ | △ | |
| 専用光沢紙 P M | ○ | ○ | △ | |
| 実施例 20 (式 (40)) | | | | |
| 普通紙 | ○ | ○ | — | |
| 専用光沢紙 P R | ○ | ○ | ○ | 30 |
| 専用光沢紙 P M | ○ | ○ | ○ | |
| 比較例 1 (式 (41)) | | | | |
| 普通紙 | ○ | △ | — | |
| 専用光沢紙 P R | ○ | △ | × | |
| 専用光沢紙 P M | ○ | ○ | △ | |
| 比較例 2 (式 (42)) | | | | |
| 普通紙 | ○ | △ | — | 40 |
| 専用光沢紙 P R | ○ | △ | × | |
| 専用光沢紙 P M | ○ | ○ | × | |

【 0 1 2 9 】

(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。

フロントページの続き

- (72)発明者 米田 孝
東京都北区志茂3 - 26 - 8
研究所内 日本化薬株式会社機能化学品開発
- (72)発明者 白崎 康夫
東京都北区志茂3 - 26 - 8
研究所内 日本化薬株式会社機能化学品開発

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 特開2006 - 076908 (JP, A)
特開2003 - 183545 (JP, A)
特開昭62 - 109872 (JP, A)
特開2003 - 201412 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 35/58
B41J 2/01
B41M 5/00
C09D 11/00
CA/REGISTRY(STN)