

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4764829号
(P4764829)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月17日(2011.6.17)

(51) Int. Cl.

F 1

C 0 9 B	3 3 / 2 8	(2 0 0 6 . 0 1)	C 0 9 B	3 3 / 2 8	C L A
C 0 9 D	1 1 / 0 0	(2 0 0 6 . 0 1)	C 0 9 B	3 3 / 2 8	C S P
B 4 1 M	5 / 0 0	(2 0 0 6 . 0 1)	C 0 9 D	1 1 / 0 0	
B 4 1 M	5 / 5 0	(2 0 0 6 . 0 1)	B 4 1 M	5 / 0 0	E
B 4 1 M	5 / 5 2	(2 0 0 6 . 0 1)	B 4 1 M	5 / 0 0	B

請求項の数 11 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-544942 (P2006-544942)
 (86) (22) 出願日 平成17年11月10日(2005.11.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/020598
 (87) 国際公開番号 W02006/051850
 (87) 国際公開日 平成18年5月18日(2006.5.18)
 審査請求日 平成20年6月6日(2008.6.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-328379 (P2004-328379)
 (32) 優先日 平成16年11月12日(2004.11.12)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

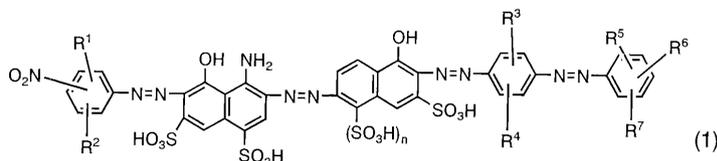
(73) 特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 (74) 代理人 100102668
 弁理士 佐伯 憲生
 (72) 発明者 松井 貴彦
 東京都北区志茂3-26-8
 日本化薬株式会社
 機能化学品開発研究所内
 (72) 発明者 大野 博昭
 東京都北区志茂3-26-8
 日本化薬株式会社
 機能化学品開発研究所内
 (72) 発明者 白崎 康夫
 埼玉県さいたま市見沼区南中野6-1-7
 最終頁に続く

(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、R¹、R²、R⁵、R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、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、ヒドロキシル基で置換されても良い(C1~C4)アルキルスルホニル基、ホスホ基、ニトロ基、アシル基、ウレイド基、(C1~C4)アルキル基(ヒドロキシル基又は(C1~C4)アルコキシ基で置換されていても良い)、(C1~C4)アルコキシ基(アルキル基はヒドロキシル基、(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いても良い)、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基又はフェニルスルホニルアミノ基(フェニル基はハロゲン原子、アルキル基又はニトロ基で置換されていても良い)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、(C 1 ~ C 4)アルキル基(ヒドロキシル基または(C 1 ~ C 4)アルコキシ基で置換されていても良い)、(C 1 ~ C 4)アルコキシ基(アルキル基はヒドロキシル基、(C 1 ~ C 4)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いても良い)、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基又はフェニルスルホニルアミノ基(フェニル基はハロゲン原子、アルキル基又はニトロ基で置換されても良い)を、nは0または1をそれぞれ表す。)

【請求項2】

R¹がカルボキシル基又はスルホ基、R²が水素原子、R⁶がカルボキシル基又はスルホ基であり、nが1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】

R¹がスルホ基であり、R¹の置換位置がアゾ基に対しオルト位の場合、ニトロ基の置換位置がアゾ基に対しパラ位であり、R¹の置換位置がアゾ基に対しパラ位の場合、ニトロ基の置換位置がアゾ基に対しオルト位である請求項1または2に記載のアゾ化合物またはその塩

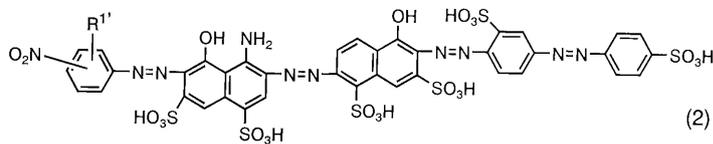
【請求項4】

R³がスルホ基、R⁴が水素原子、R⁵が水素原子、カルボキシル基又はスルホ基、R⁷が水素原子である請求項1から3のいずれか一項に記載のアゾ化合物またはその塩

【請求項5】

下記式(2)で表されるアゾ化合物またはその塩

【化2】



(式(2)中、R¹'はスルホ基でありR¹'の置換位置がアゾ基に対しオルト位の場合、ニトロ基の置換位置がアゾ基に対しパラ位であり、R¹'の置換位置がアゾ基に対しパラ位の場合、ニトロ基の置換位置がアゾ基に対しオルト位である。)

【請求項6】

請求項1から5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種を含むことを特徴とするインク組成物

【請求項7】

請求項6に記載のインク組成物を用いるインクジェットプリント記録方法

【請求項8】

請求項7に記載のインクジェットプリント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プリント記録方法

【請求項9】

請求項8に記載の情報伝達用シートが多孔性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プリント記録方法

【請求項10】

請求項6に記載のインク組成物を含む容器を装填したインクジェットプリンタ

【請求項11】

請求項1から5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

【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】

10

20

30

40

50

【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の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。この為、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、また使用される水溶性染料には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。

10

【0003】

耐オゾンガス性とは、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要原因物質とされている。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、多孔性白色無機物等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。

20

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最も重要な課題の1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、耐光性、耐オゾンガス性、耐湿性、耐水性の更なる向上が強く求められている。

30

【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）が大きい、耐水性や耐湿性が悪い、耐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、色相濃度が低い、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まだ残されている。

40

【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化合物（色素）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、また、黒色インク用色素化合物としてトリスアゾ化合物が特許文献2及び3に記載されているが、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

50

【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化合物とそのインク組成物を提供する事を目的とする。

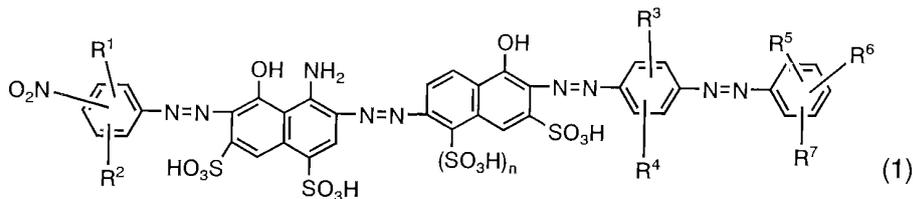
【課題を解決するための手段】

【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、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドロキシル基、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、ヒドロキシル基で置換されても良い(C1~C4)アルキルスルホニル基、ホスホ基、ニトロ基、アシル基、ウレイド基、(C1~C4)アルキル基(ヒドロキシル基又は(C1~C4)アルコキシ基で置換されていても良い)、(C1~C4)アルコキシ基(ヒドロキシル基、(C1~C4)アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシル基で置換されていても良い)、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基又はフェニルスルホニルアミノ基(フェニル基はハロゲン原子、アルキル基又はニトロ基で置換されていても良い)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(ヒドロキシル基または(C1~C4)アルコキシ基で置換されていても良い)、(C1~C4)アルコキシ基(ヒドロキシル基、(C1~C4)アルコキシ基、スルホ基又はカルボキシル基で置換されていても良い)、アシルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基又はフェニルスルホニルアミノ基(フェニル基はハロゲン原子、アルキル基又はニトロ基で置換されても良い)を、 n は0または1をそれぞれ表す。)

(2) R^1 がカルボキシル基又はスルホ基、 R^2 が水素原子、 R^6 がカルボキシル基又はスルホ基であり、 n が1である(1)に記載のアゾ化合物またはその塩、

(3) R^1 がスルホ基であり、 R^1 の置換位置がアゾ基に対しオルト位の場合、ニトロ基の置換位置がアゾ基に対しパラ位であり、 R^1 の置換位置がアゾ基に対しパラ位の場合、ニトロ基の置換位置がアゾ基に対しオルト位である(1)または(2)に記載のアゾ化合物またはその塩、

(4) R^3 がスルホ基、 R^4 が水素原子、 R^5 が水素原子、カルボキシル基又はスルホ基、 R^7 が水素原子である(1)から(3)のいずれか一項に記載のアゾ化合物またはその塩、

(5) 下記式(2)で表されるアゾ化合物またはその塩、

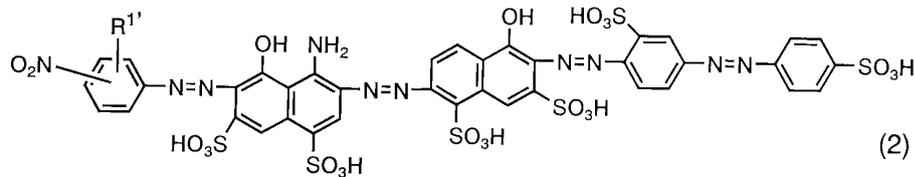
10

20

30

40

【化 2】



(式(2)中、 $R^{1'}$ はスルホ基であり $R^{1'}$ の置換位置がアゾ基に対しオルト位の場合、ニトロ基の置換位置がアゾ基に対しパラ位であり、 $R^{1'}$ の置換位置がアゾ基に対しパラ位の場合、ニトロ基の置換位置がアゾ基に対しオルト位である。)

(6)(1)から(5)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種を含むことを特徴とするインク組成物、

(7)(6)に記載のインク組成物を用いるインクジェットプリント記録方法、

(8)(7)に記載のインクジェットプリント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プリント記録方法、

(9)(8)に記載の情報伝達用シートが多孔性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プリント記録方法、

(10)(6)に記載のインク組成物を含む容器を装填したインクジェットプリンタ、

(11)(1)から(5)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、

に関する。

【発明の効果】

【0009】

本発明のアゾ化合物またはその塩(以下両者を単にアゾ化合物という)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、保存性の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、特に炭素数の記載のないアルキル基、アルコキシ基、アシル基等における炭素数は、本発明の効果を達成しうる範囲で特に限定は無いが、通常炭素数1~20程度で有り、好ましくは炭素数1~10程度であり、更に好ましくはアルキル基、アルコキシ基又は脂肪族のアシル基の場合、炭素数1~4程度であり、芳香族のアシル基の場合は炭素数7~11で有り、具体的にはベンゾイル基、ナフトイル基などが挙げられる。

式(1)における R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及び R^7 において、N-アルキルアミノスルホニル基の例としては例えば、N-メチルアミノスルホニル基、N-エチルアミノスルホニル基、N-(n-ブチル)アミノスルホニル基、N,N-ジメチルアミノスルホニル基、N,N-ジ(n-プロピル)アミノスルホニル基等が挙げられる。

【0011】

式(1)における R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及び R^7 において、ヒドロキシル基で置換されても良い(C1~C4)アルキルスルホニル基の例としては例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、ブチルスルホニル、ヒドロキシエチルスルホニル、2-ヒドロキシプロピルスルホニル等が挙げられる。

【 0 0 1 2 】

式(1)における R^1 、 R^2 、 R^5 、 R^6 及び R^7 において、アシル基の好ましい例としては例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリル又はイソブチリル等のC1~C4アルキルカルボニル、又はベンゾイル、ナフトイル等のC7~C11の芳香族カルボニル等が挙げられる。

【 0 0 1 3 】

式(1)における R^1 から R^7 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。

10

【 0 0 1 4 】

式(1)における R^1 から R^7 において、ヒドロキシ基、(C1~C4)アルコキシ、スルホ基又はカルボキシル基からなる群から選ばれる置換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。

20

【 0 0 1 5 】

式(1)における R^1 から R^7 において、アシルアミノ基の好ましいアシル基としては例えば前記アシル基の項で挙げた好ましいアシル基が挙げられ、好ましいアシルアミノ基としては例えば、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。

30

【 0 0 1 6 】

式(1)における R^1 から R^7 において、アルキルスルホニルアミノ基の好ましい例としては例えば、メチルスルホニルアミノ、エチルスルホニルアミノ、プロピルスルホニルアミノ等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

式(1)における R^1 から R^7 において、ハロゲン原子、アルキル基若しくはニトロ基からなる群から選ばれる基で置換されても良いフェニルスルホニルアミノ基の好ましい例としては例えば、ベンゼンスルホニルアミノ、トルエンスルホニルアミノ、クロロベンゼンスルホニルアミノ、ニトロベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。

【 0 0 1 8 】

式(1)における好ましい R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、スルファモイル基、*N*-メチルアミノスルホニル基、*N*-フェニルアミノスルホニル基、メチルスルホニル基、ヒドロキシエチルスルホニル基、リン酸基、ニトロ基、アセチル基、ベンゾイル基、ウレイド基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、3-スルホプロポキシ基、4-スルホブトキシ基、カルボキシメトキシ基、2-カルボキシエトキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等であり、さらに好ましくは、水素原子、塩素原子、シアノ基、スルファモイル基、アセチル基、ニトロ基、カルボキシル基又はスルホ基であり、より好ましくは、水素原子、カルボキシル基又はスルホ基である。

40

さらに好ましい R^1 は、カルボキシル基またはスルホ基であり、スルホ基が特に好ましい

50

。R²は水素原子が特に好ましい。

置換位置は、R¹の置換位置がアゾ基に対しオルト位の場合、ニトロ基の置換位置がアゾ基に対しパラ位であり、R¹の置換位置がアゾ基に対しパラ位の場合、ニトロ基の置換位置がアゾ基に対しオルト位であることが好ましい。

【0019】

式(1)における好ましいR³及びR⁴は、それぞれ独立に水素原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、ニトロ基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、3-スルホプロポキシ基、4-スルホプトキシ基、カルボキシメトキシ基、2-カルボキシエトキシ基又はアセチルアミノ基であり、より好ましくは、水素原子、カルボキシル基、スルホ基、メチル基、メトキシ基又は3-スルホプロポキシ基であり、更に好ましくは、水素原子又はスルホ基である。また、R³がスルホ基、R⁴が水素原子の組み合わせが特に好ましい。

10

【0020】

式(1)における好ましいR⁵からR⁷は、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、シアノ基、カルボキシル基、スルホ基、スルファモイル基、N-メチルアミノスルホニル基、N-フェニルアミノスルホニル基、メチルスルホニル基、ヒドロキシエチルスルホニル基、リン酸基、ニトロ基、アセチル基、ベンゾイル基、ウレイド基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基、2-ヒドロキシエトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、3-スルホプロポキシ基、4-スルホプトキシ基、カルボキシメトキシ基、2-カルボキシエトキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等であり、さらに好ましくは、水素原子、塩素原子、シアノ基、スルファモイル基、アセチル基、ニトロ基、カルボキシル基又はスルホ基であり、より好ましくは、水素原子、カルボキシル基又はスルホ基である。

20

特に好ましいR⁵は水素原子、カルボキシル基又はスルホ基、特に好ましいR⁶はカルボキシル基又はスルホ基、特に好ましいR⁷は水素原子である。

R¹及びR²として好ましいものは、いずれか一方が水素原子又はスルホ基であり、他方がカルボキシル基、スルホ基又はC1~C4アルコキシ基の場合であり、より好ましくは、いずれか一方が水素原子で、他方がカルボキシル基又はスルホ基の場合である。nは0又は1何れでもよいが、1がより好ましい。

30

R³及びR⁴として好ましいものは、一方がスルホ基又はスルホC1~C4アルコキシ基であり、他方が水素原子、スルホ基又はC1~C4アルキル基の場合であり、より好ましくは、一方がスルホ基で他方が水素原子の場合である。

また、R⁵、R⁶及びR⁷として好ましいものは、いずれか1つが、スルホ基、カルボキシル基、スルホプロポキシ基、ヒドロキシ基又はヒドロキシC1~C4アルキルスルホニル基から選ばれるもの、より好ましくはスルホ基又はカルボキシル基、更に好ましくはスルホ基であり、他のいずれか1つが、水素原子、スルホ基、カルボキシル基、C1~C4アルキル基、ニトロ基又はアミノスルホニル基であり、より好ましくは水素原子、スルホ基又はカルボキシル基であり、残りの1つが、水素原子、スルホ基、トルエンスルホニルアミノ基又はアセチルアミノ基であり、より好ましくは水素原子である。

40

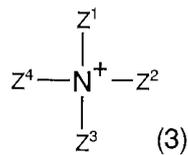
これらの好ましいもの同士の組み合わせはより好ましく、好ましいものとより好ましいものの組み合わせは更に好ましく、より好ましい同士の組み合わせは最も好ましい。

【0021】

前記式(1)及び(2)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下記式(3)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。

【0022】

【化3】



【0023】

式(3)における Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 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基、ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシ-(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基、2-ヒドロキシエトキシエチル基、3-ヒドロキシエトキシプロピル基、2-ヒドロキシエトキシプロピル基、4-ヒドロキシエトキシブチル基、3-ヒドロキシエトキシブチル基、2-ヒドロキシエトキシブチル基等のヒドロキシ(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；メチル基；ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基等のヒドロキシ-(C1~C4)アルキル基；ヒドロキシエトキシメチル基、2-ヒドロキシエトキシエチル基、3-ヒドロキシエトキシプロピル基、2-ヒドロキシエトキシプロピル基、4-ヒドロキシエトキシブチル基、3-ヒドロキシエトキシブチル基、2-ヒドロキシエトキシブチル基等のヒドロキシエトキシ-(C1~C4)アルキル基が挙げられる。

【0024】

式(3)の Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 の具体例を(表1)に示す。

【0025】

表1

10

20

30

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	10
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	20

【 0 0 2 6 】

式(1)で示される本発明のアゾ化合物は、例えば次の方法で合成することができる。また、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。

下記式(4)

【 0 0 2 7 】

【 化 4 】



30

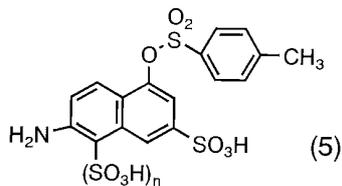
【 0 0 2 8 】

(式中nは式(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(5)

【 0 0 2 9 】

【 化 5 】



40

【 0 0 3 0 】

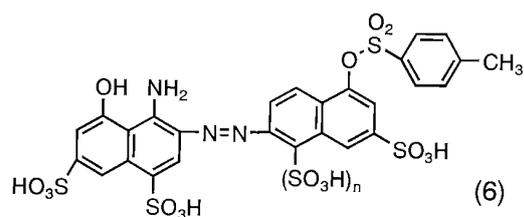
(式中nは前記と同じ意味を有する。)

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カップリング反応し、下記式(6)で表される化合物を得る。

50

【 0 0 3 1 】

【 化 6 】

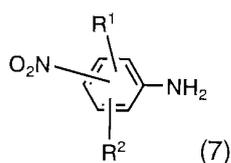


【 0 0 3 2 】

(式中 n は前記と同じ意味を有する。)
得られた式 (6) で表される化合物に、下記式 (7)

【 0 0 3 3 】

【 化 7 】

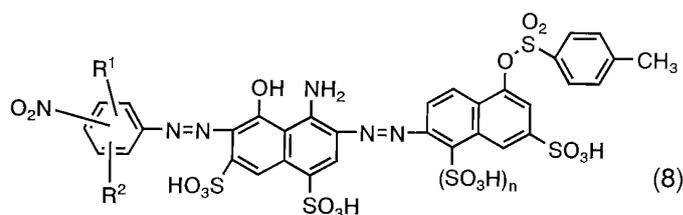


【 0 0 3 4 】

(式中 R^1 及び R^2 は式 (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、下記式 (8)

【 0 0 3 5 】

【 化 8 】

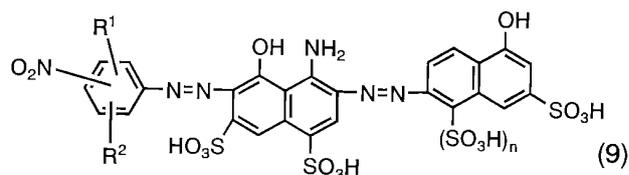


【 0 0 3 6 】

(式中 R^1 、 R^2 及び n は前記と同じ意味を有する。)
得られた式 (8) で表される化合物をアルカリ条件下、加水分解し、下記式 (9)

【 0 0 3 7 】

【 化 9 】



【 0 0 3 8 】

(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。この化合物に式 (10)

【 0 0 3 9 】

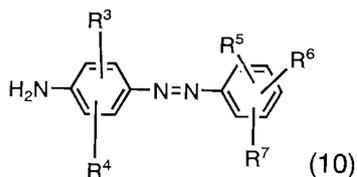
10

20

30

40

【化 1 0】



【 0 0 4 0】

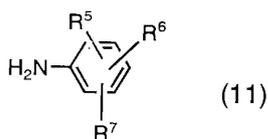
(式中 $R^3 \sim R^7$ は式 (1) と同じ意味を有する。)

で表されるモノアゾ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る事 10
 で、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。

【 0 0 4 1】

式 (10) のモノアゾ化合物は常法により合成できる。

例えば下記式 (11)



20

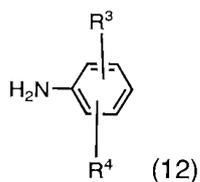
【 0 0 4 2】

(式中 R^5 、 R^6 及び R^7 は式 (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、該ジアゾ化合物と式 (12)

【 0 0 4 3】

【化 1 1】



30

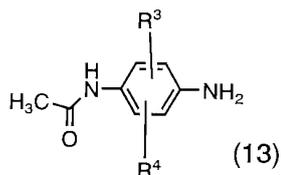
【 0 0 4 4】

(式中 R^3 及び R^4 は式 (1) 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ることにより、式 (10) のモノアゾ化合物を
 得ることができる。また、下記式 (13)

【 0 0 4 5】

【化 1 2】



40

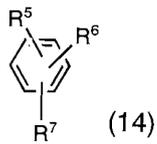
【 0 0 4 6】

(式中 R^3 及び R^4 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、該ジアゾ化合物と式 (14)

【 0 0 4 7】

【化13】



【0048】

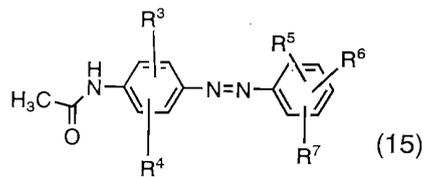
(式中 R⁵ から R⁷ は前記と同じ意味を有する。)

で表される化合物とカップリング反応させ、下記式(15)の化合物を得る。

10

【0049】

【化14】



【0050】

(式中 R³ から R⁷ は前記と同じ意味を有する。)

得られた式(15)の化合物を酸性或いはアルカリ性で加水分解する事によっても、式(10)のモノアゾ化合物を得ることができる。

20

【0051】

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、具体的に下記の構造が挙げられる。

【0052】

【表 2】

表 2.

化合物 No.	構造式
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	

10

20

30

40

【 0 0 5 3 】

【表 3】

表 3.

化合物 No.	構造式
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	

10

20

30

40

【 0 0 5 4 】

【表 4】

表 4.

化合物 No.	構造式
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	

10

20

30

【0055】

式(4)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(4)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。

40

【0056】

式(5)の化合物のジアゾ化はそれ自体公知の方法で実施される。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

50

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(5)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、好ましくは酸性から弱酸性のpH値、たとえばpH1~4で行うのが有利である。前記ジアゾ化合物と前記ジスルホン酸を含む混合液(カップリング浴)は比較的強い酸性を示すので、上記pH値に調整してカップリング反応を行うのが好ましい。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(5)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

【0057】

式(7)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(7)の化合物のジアゾ化物と式(6)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(6)と(7)の化合物は、ほぼ化学量論量で用いる。

20

【0058】

式(8)の化合物の加水分解による式(9)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、たとえば式(8)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い

30

【0059】

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。

40

【0060】

本発明による式(1)で示されるアゾ化合物は、カップリング反応後、鉍酸の添加により遊離酸の形で析出させ、濾過分離することができる。分離された化合物を、水または酸性化した水で洗浄することにより、該化合物中に含まれる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無機塩含有率の低い酸型色素は、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

50

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。

【0061】

上記のようにして得られた本発明の前記式(1)で表されるアゾ化合物は染色用若しくはインク用等に幅広く利用することができる。通常それを含む水性組成物、例えば、染色用の水性組成物として又はジェットプリント用若しくは筆記用等の水性インク組成物等として使用することができる。染色用としては、例えばセルロースからなる材料等の染色に使用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の染色にも使用が可能で、皮革、織物、紙の染色に幅広く用いることができる。

10

本発明の化合物を含む水性組成物として、本発明化合物を、該水性組成物全体に対して0.1~30% (質量:以下特に記載の無い限り同じ)、好ましくは0.1~20%、より好ましくは1~10%、必要に応じて添加される添加剤0~20%、好ましくは0~10%、水若しくは水性溶媒残部からなる水性組成物を挙げることができる。

本発明の化合物の最も代表的な使用法としては、液体の媒体、好ましくは水性液体媒体に本発明の化合物を溶解したインク組成物が挙げられる。

【0062】

本発明のインク組成物について説明する。

前記式(1)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事が出来る。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、次にこれをインク組成物に加工することもできる。

20

【0063】

本発明のインク組成物は、式(1)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%含有することを特徴とする水を主要な媒体とする組成物である。本発明のインク組成物は本発明のアゾ化合物以外、残部は水だけでも良いが、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%含有していても良く、これらを含有する場合には、これらと本発明のアゾ化合物の残部が水である。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、pH5~11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。

30

【0064】

本発明のインク組成物は、前記の式(1)で示されるアゾ化合物を水、水性溶媒(水と水溶性有機溶剤の混合液)または水溶性有機溶剤(水と混和可能な有機溶剤)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。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アゾ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アゾ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、濾過分離、乾燥するなどの方法で脱塩処理すればよい。これらの脱塩処理は必要に応じて複数回繰り返してもよい。

40

【0065】

前記インク組成物の調製において用いられ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

50

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。

【0066】

前記インク組成物の調製において用いられるインク調剤は、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。

【0067】

前記防黴剤としては、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク組成物中に0.02～1.00質量%使用するのが好ましい。

【0068】

防腐剤としては、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、ピリジンオシキド系、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、ピリジンオシキド系化合物としては、例えば2-ピリジンチオール-1-オキシ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。

【0069】

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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 7 0 】

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。

【 0 0 7 1 】

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。

【 0 0 7 2 】

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。

【 0 0 7 3 】

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。

【 0 0 7 4 】

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。

【 0 0 7 5 】

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。

【 0 0 7 6 】

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塩、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塩酸、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、ポリオキシアリル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104、105、82、465、オルフィンSTGなど）、などが挙げられる。これらのインク調製剤は、単独もしくは混合して用いられる。

10

20

30

40

50

【0077】

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、本発明の式(1)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。

【0078】

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、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。

10

【0079】

次に、本発明のインクジェット記録方法について説明する。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用いて記録を行うことを特徴とする。本発明のインクジェット記録方法においては、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用いて受像材料に記録を行うが、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、 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(パブルジェット(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。

20

【0080】

本発明の着色体は前記の本発明の化合物又はこれを含む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。着色されうるものとしては、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多孔性白色無機物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、例えば代表的な市販品としてはピクトリコ(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・パッカー(株)製)フォトライクQP(コニカ(株)製)等がある。なお、普通紙も利用できることはもちろんである。

30

40

【0081】

これらのうち、特に多孔性白色無機物を表面に塗工した被記録材に記録した画像がオゾンガスによって変退色が大きくなることが知られているが、本発明のインク組成物は耐オゾンガス性が優れているため、このような被記録材への記録の際に特に効果を発揮する。

【0082】

本発明のインクジェット記録方法で、被記録材に記録するには、例えば上記のインク組成物を含有する容器をインクジェットプリンタの所定位置にセットし、通常の方法で、被記録材に記録すればよい。本発明のインクジェット記録方法では、黒色の本発明のインク

50

組成物、公知公用のマゼンタインク組成物、シアンインク組成物、イエローインク組成物、必要に応じて、グリーンインク組成物、ブルー（又はバイオレット）インク組成物及びレッドインク組成物と併用されうる。各色のインク組成物は、それぞれの容器に注入され、その容器を、本発明のインクジェット記録用水性ブラックインク組成物を含有する容器と同様に、インクジェットプリンタの所定位置に装填されて使用される。インクジェットプリンタとしては、例えば機械的振動を利用したピエゾ方式のプリンタや加熱により生ずる泡を利用したバブルジェット（登録商標）方式のプリンタ等があげられる。

【0083】

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記録用ブラックインク液は、インクジェット記録用、筆記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に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。

10

【実施例】

【0084】

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。

【0085】

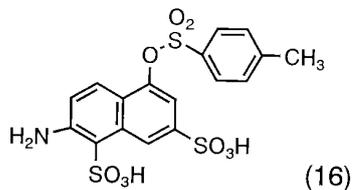
実施例 1

(1) 2 - アミノ - 5 - ナフトール - 1, 7 - ジスルホン酸 20.1 部と p - トルエンスルホンクロライド 12.6 部とを pH 8.0 ~ 8.5、70 で 1 時間反応させた後、酸性条件下で塩化ナトリウムの添加により反応生成物を析出（塩析）させた。析出した結晶を濾過分離して下記式（16）の化合物 28.4 部を得た。これを水 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、該溶液に 35% 塩酸 18.7 部の添加後、該溶液の温度を 0 ~ 5 とし、そこに 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。

20

【0086】

【化 15】



30

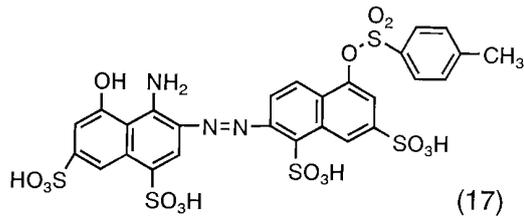
【0087】

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 で得られた懸濁液の 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。次いで、pH 値を炭酸ナトリウムにて 7.0 ~ 8.5 として溶解し、下記式（17）のモノアゾ化合物を含む溶液を得た。

40

【0088】

【化 16】



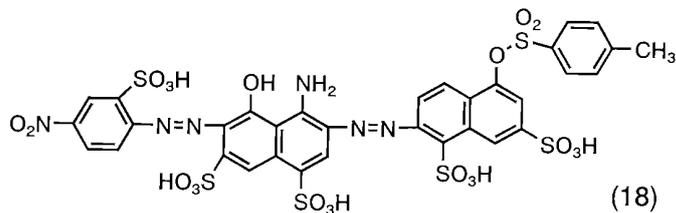
【0089】

(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 部及び 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 (17) のモノアゾ化合物を含む溶液に、10 ~ 20 で、該溶液の 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 で攪拌し、塩化ナトリウムの添加により塩析し、析出した結晶を濾過分離することで下記式 (18) の化合物を含むウェットケーキを得た。

10

【0090】

【化 17】



20

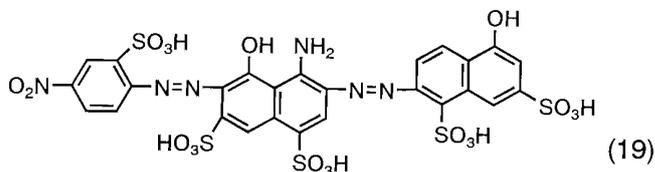
【0091】

上記で得られたウェットケーキを水 400 部に溶解し、該溶液を 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 pH 7 . 0 ~ 8 . 0 とし、塩化ナトリウムを加えて塩析を行い、析出した結晶を濾過分離して式 (19) の化合物を含むウェットケーキを得た。

30

【0092】

【化 18】



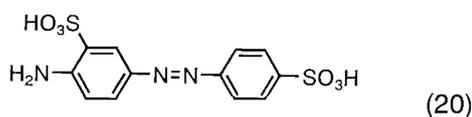
【0093】

(3) 水 170 部に下記式 (20) の化合物 17 . 0 部を水酸化リチウムの添加により pH 7 . 0 ~ 8 . 0 として溶解し、ここに 0 ~ 5 で 35 % 塩酸 17 . 4 部、40 % 亜硝酸ナトリウム水溶液 8 . 7 部を添加しジアゾ化した。

40

【0094】

【化 19】



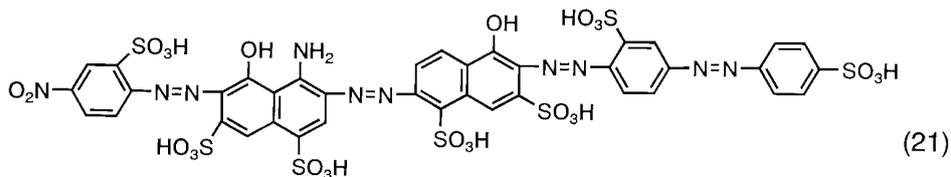
【0095】

50

このジアゾ懸濁液を、水400部に前記式(19)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で、該溶液の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、析出した結晶を濾過分離した。得られたウェットケーキを水400部に溶解し、2-プロパノール1000部の添加により晶析させ、得られた結晶を濾過分離した。更に得られたウェットケーキを水300部に溶解後、2-プロパノール900部の添加により再び晶析させ、得られた結晶を濾過分離、乾燥して本発明の下記式(21)のアゾ化合物(表2におけるNo.1の化合物)49.0部をリチウムとナトリウムの混合塩として得た。この化合物のpH9の水溶液中での最大吸収波長(max)は590nmであり、水に対する溶解度は100g/l以上であった。

10

【0096】
【化20】



【0097】

実施例2

20

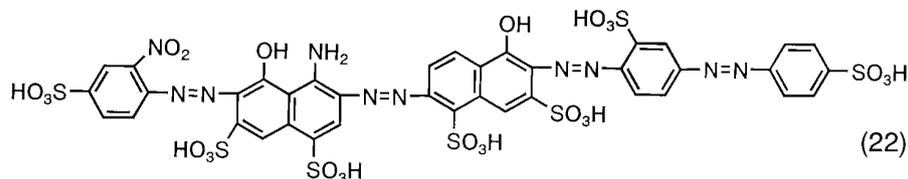
実施例1の(2)における4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム14.4部を2-ニトロアニリン-4-スルホン酸ナトリウム14.4部とする以外は実施例1と同様にして、本発明の下記式(22)のアゾ化合物(表2におけるNo.3の化合物)47.0部をリチウムとナトリウムの混合塩として得た。この化合物のpH9での水溶液中での最大吸収波長(max)は592nmであり、水に対する溶解度は100g/l以上であった。

また、実施例1の(2)における4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウムの代わりに、5-ニトロアントラニル酸を使用する以外、実施例1と同様にして、表2におけるNo.2の化合物を得ることができる。

また、実施例1の(1)における2-アミノ-5-ナフトール-1,7-ジスルホン酸の代わりに、2-アミノ-5-ナフトール-7-スルホン酸を使用する以外は実施例1と同様にして、表2におけるNo.6の化合物を得ることができる。

30

【0098】
【化21】



40

【0099】

実施例3

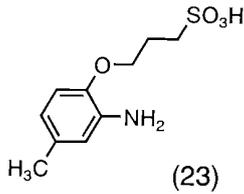
(1)水100部に4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム11.5部を溶解し、ここに0~5で35%塩酸14.1部及び40%亜硝酸ナトリウム水溶液8.6部を添加しジアゾ化した。この得られたジアゾ懸濁液を、10~15に保持しながら、そこに、水100部に下記式(23)の化合物12.3部を溶解した溶液(pH5.0~6.0)を滴下した。滴下終了後、炭酸ナトリウムの水溶液を1時間かけて滴下し、該懸濁液のpHを6.0~7.0とした後、15~20で2時間、pH6.0~7.0で攪拌した。得られた反応液に塩化ナトリウムを加えて塩析を行い、析出した結晶を濾過分離して下記式(24)の化合物を含むウェットケーキを得た。なお、式(23)の化合物は特開

50

2004-083492の実施例2に記載の方法によって合成した。また、該化合物の水溶液は、該化合物を含む水懸濁液に、水酸化ナトリウムを添加し、pH 5.0 ~ 6.0として、該化合物を水に溶解することにより得た。

【0100】

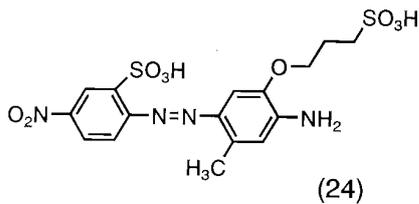
【化22】



10

【0101】

【化23】



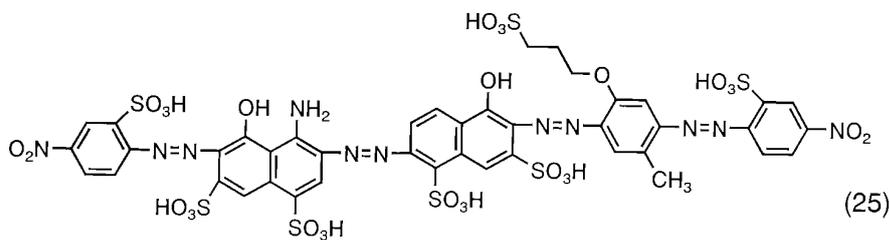
20

【0102】

(2) 実施例1の(3)における式(20)の化合物17.0部の代わりに上記反応で得られた式(24)の化合物を含むウェットケーキを用いる以外は実施例1と同様にして、本発明の下記式(25)のアゾ化合物(表4におけるNo. 16の化合物)50.1部をリチウムとナトリウムの混合塩として得た。この化合物のpH9の水溶液中での最大吸収波長(max)は615nmであり、水に対する溶解度は100g/l以上であった。

【0103】

【化24】



30

【0104】

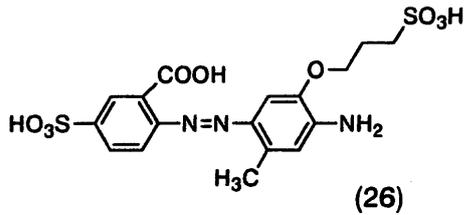
実施例4

(1) 実施例3の(1)における4-ニトロアニリン-2-スルホン酸ナトリウム11.5部を5-スルホアントラニル酸10.4部とする以外は実施例3の(1)と同様にして、下記式(26)の化合物を含むウェットケーキを得た。

【0105】

40

【化25】

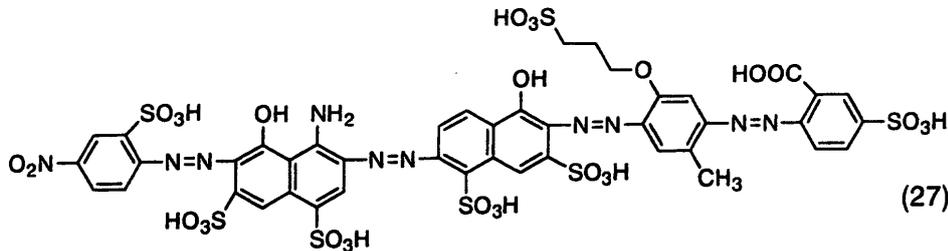


【0106】

(2) 実施例1の(3)における式(20)の化合物17.0部の代わりに上記反応で得られた式(26)の化合物を含むウェットケーキを用いる以外は実施例1と同様にして、本発明の式(27)のアゾ化合物(表4におけるNo.21の化合物)44.1部をリチウムとナトリウムの混合塩として得た。この化合物のpH9の水溶液中での最大吸収波長(max)は608nmであり、水に対する溶解度は100g/l以上であった。

【0107】

【化26】



【0108】

実施例5、6、7、8

(A) インクの調製

下記成分を混合することにより黒色の本発明の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夾雑物を除いた。

また水はイオン交換水を使用した。インク調製時のpHは8~9に水酸化アンモニウムで調整した。

【0109】

表5

上記実施例で得られた各化合物 (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

【0110】

表5において、上記実施例で得られた化合物とは、実施例5は実施例1で得られた式(21)の化合物を、実施例6は実施例2で得られた式(22)の化合物を、実施例7は実施例3で得られた式(25)の化合物を、実施例8は実施例4で得られた式(27)の化合物をそれぞれ示す。これら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

10

20

30

40

50

間保存後においても物性の変化は生じなかった。

【0111】

(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。

10

【0112】

(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(反射濃度)、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3点について評価を行った。尚、耐オゾンガス性試験は、専用光沢紙PR, PMについてのみ行った。その結果を(表6)に示した。試験方法は下記に示した。

20

1) 印字濃度評価

記録画像の印字濃度(反射濃度)はGRETAG・SPM50(GRETAG社製)を用いて測色し、反射濃度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	

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、印刷サンプルに空気層が生じるように2mm厚のガラス板を設置して、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測色した。色素残存率を(試験後の反射濃度/試験前の反射濃度)×100(%)で計算して求め、評価した。判定は以下の基準で行った。

30

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

オゾンウェザオメーター(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℃の条件下に印刷サンプルを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E(色差)を測定した。判定は以下の基準に従って行った。

40

Eが15未満
Eが15以上で30未満
× Eが30以上

【0113】

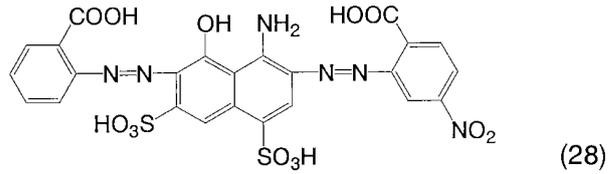
比較例1

比較対象として水溶性インクジェット用色素として、本発明の化合物の代わりに、特許文献1の表1-1の1の色素(下記式(28))を用いる以外は、実施例5、6、7、8と同様に、前記表5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6)に示した。

【0114】

50

【化 2 7】



【 0 1 1 5 】

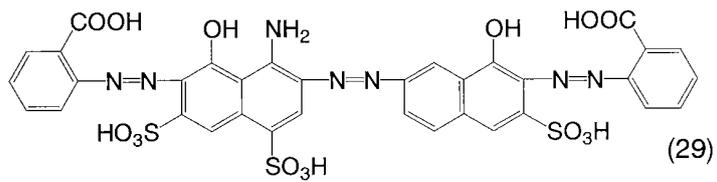
比較例 2

比較対象として水溶性インクジェット用色素として、本発明の化合物の代わりに、特許文献 3 の実施例 1 で説明される色素 AN - 250 (下記式 (29)) を用いる以外は、実施例 5、6、7、8 と同様に、前記表 5 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 6) に示した。

10

【 0 1 1 6 】

【化 2 8】



20

【 0 1 1 7 】

(表 6)

	印字濃度	耐光性	耐オゾンガス性	
実施例5 (式(21))				
普通紙	○	○	—	
専用光沢紙PR	○	○	△	
専用光沢紙PM	○	○	○	
実施例6 (式(22))				
普通紙	○	○	—	10
専用光沢紙PR	○	○	△	
専用光沢紙PM	○	○	○	
実施例7 (式(25))				
普通紙	○	○	—	
専用光沢紙PR	○	○	△	
専用光沢紙PM	○	○	○	20
実施例8 (式(27))				
普通紙	○	○	—	
専用光沢紙PR	○	○	△	
専用光沢紙PM	○	○	○	
比較例1 (式(28))				
普通紙	○	△	—	
専用光沢紙PR	○	△	×	30
専用光沢紙PM	○	○	△	
比較例2 (式(29))				
普通紙	○	△	—	
専用光沢紙PR	○	△	×	
専用光沢紙PM	○	○	×	

40

【0118】

(表6)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水に対する溶解度が高く、該アゾ化合物溶解した水溶液の安定性は良好なので、高濃度のインクが設計できる。

【産業上の利用可能性】

【0119】

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

50

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

(51)Int.Cl. F I
B 4 1 J 2/01 (2006.01) B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 特開2004-285351(JP,A)
特開昭62-109872(JP,A)
特開2003-183545(JP,A)
特開2003-201412(JP,A)
国際公開第2005/054374(WO,A1)
特開2005-220211(JP,A)
国際公開第2005/097912(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 33/28
B41J 2/01
B41M 5/00
B41M 5/50
B41M 5/52
C09D 11/00
CA/REGISTRY(STN)