

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年8月4日(04.08.2022)



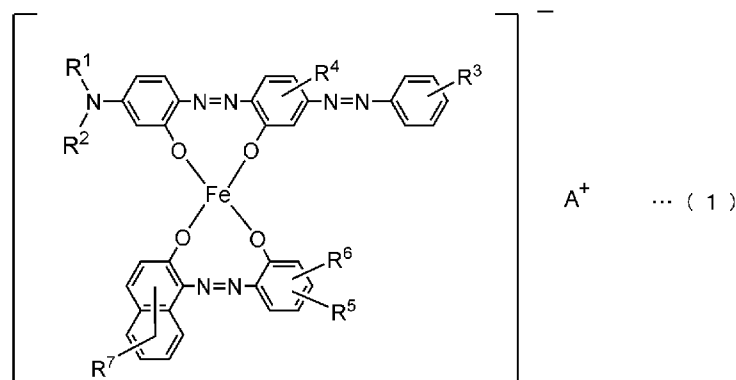
(10) 国際公開番号

WO 2022/163736 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 245/08 (2006.01) C09D 11/328 (2014.01)
C07F 15/02 (2006.01) B41M 5/00 (2006.01)
C09B 45/12 (2006.01) C09B 67/22 (2006.01)
C09B 45/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/002988
- (22) 国際出願日: 2022年1月27日(27.01.2022)
- (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 2021-013104 2021年1月29日(29.01.2021) JP
- (71) 出願人: オリエン特化学工業株式会社(ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5350022 大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 谷口 昌和 (TANIGUCHI, Masakazu); 〒5728581 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号オリエン特化学工業株式会社内 Osaka (JP). 神原 圭吾 (KANBARA, Keigo); 〒5728581 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号オリエン特化学工業株式会社内 Osaka (JP). 稲葉 勇人 (INABA, Hayato); 〒5728581 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号オリエン特化学工業株式会社内 Osaka (JP). 佐藤 香織 (SATO, Kaori); 〒5728581 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号オリエン特化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人眞久特許事務所 (SHINKYU PARTNERS P.C.); 〒1020083 東京都千代田区麹町四丁目3番地3 新麹町ビル 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: AZO IRON COMPLEX DYE, INK COMPOSITION CONTAINING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING AZO IRON COMPLEX DYE

(54) 発明の名称: アゾ鉄錯体染料、それを含むインク組成物、及びアゾ鉄錯体染料の製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide an azo iron complex dye which does not contain harmful heavy metals, exhibits sufficient solubility in organic solvents for practical use, and exhibits a good black color. [Solution] This azo iron complex dye contains a disazo-monoazo iron complex represented by chemical formula (1) (In chemical formula (1), R¹ and R² are each independently a straight chain or branched chain alkyl group having 3-10 carbon atoms, R³ is an electron-withdrawing group, R⁴ is a straight chain or branched chain alkyl group having 1-5 carbon atoms or a straight chain or branched chain alkoxy group having 1-5 carbon atoms, R⁵ is a nitro group, a sulfoamide group or a halogen atom, R⁶ is a hydrogen atom, a straight chain or branched chain alkyl group having 1-8 carbon atoms, a nitro group or a halogen atom, R⁷ is a hydrogen atom or a straight chain or branched chain alkyl group having 3-12 carbon atoms, and A⁺ is a monovalent cation).



CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 【課題】有害な重金属を含まず、かつ有機溶媒に対し実用に十分な溶解性を有するとともに良好な黒色を呈するアゾ鉄錯体染料を提供する。【解決手段】アゾ鉄錯体染料は、下記化学式(1) (化学式(1)中、 R^1 及び R^2 は互いに独立して炭素数3~10で直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、 R^3 は電子吸引性基であり、 R^4 は炭素数1~5で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基又は炭素数1~5で直鎖若しくは分枝鎖のアルコキシ基であり、 R^5 はニトロ基、スルホアמיד基、又はハロゲン原子であり、 R^6 は水素原子、炭素数1~8で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基、ニトロ基、又はハロゲン原子であり、 R^7 は水素原子又は炭素数3~12で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基であり、 A^+ は一価のカチオンである。)で表されるジスアゾーモノアゾ鉄錯体を含む。

明 細 書

発明の名称：

アゾ鉄錯体染料、それを含むインク組成物、及びアゾ鉄錯体染料の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、アゾ鉄錯体染料、それを含むインク組成物、及びアゾ鉄錯体染料の製造方法に関する。

背景技術

[0002] インク組成物はインクジェットプリンター、筆記具、及び記録計によって記録媒体に印字したり、筆跡を描いたりするのに用いられる。中でも産業分野に多く採用されているコンティニユアス型インクジェット（C I J）プリンター用のインク組成物は、C I Jプリンターがインク組成物を帯電させて偏向させながら記録媒体へと吐出する構成であることに起因して高い電気伝導度を有するように、またガラス板、金属板、及びプラスチック板等の平滑な非吸収面においてもインクが良好に定着するように、調製されている。このようなインク組成物は、着色剤と、有機溶媒と、有機溶媒に可溶性定着剤としての樹脂とを含有している。

[0003] インク組成物に含まれる着色剤として、顔料や染料が挙げられる。着色剤の中でも特に黒色着色剤の需要が最も高い。しかし黒色顔料は光や熱による変色が少ないものの、発色性に乏しく、またインク組成物中で凝集することがあるので保存安定性に乏しい。黒色染料は有機溶媒に対して高い溶解性を有し、かつ発色性及び保存安定性に優れる。しかし黒色染料は熱や光によって劣化及び変色するため、耐熱性や耐光性に劣る。そのため黒色染料が元来有する有機溶媒への高い溶解性を担保しつつ、黒色顔料のように高い耐熱性及び耐光性を有し、黒色を呈する金属錯体染料が黒色着色剤として用いられている。

[0004] またインク組成物に含まれる有機溶媒として、従来から用いられているア

セトン及びメチルエチルケトンのようなケトン系有機溶媒に加え、環境保全や人体への安全性確保の観点からエタノール及びプロピレングリコールのようなアルコール系有機溶媒やプロピレングリコールモノアルキルエーテルのようなエーテル系有機溶媒等も採用されている。

[0005] アルコール系有機溶媒への溶解性に優れた黒色染料として、例えばアゾクロム錯体染料のアミン塩が知られている。このようなアゾクロム錯体染料として、具体的に例えば、C. I. SOLVENT BLACK 23, 27, 28, 29, 35, 45が挙げられる。また特許文献1には黒色を呈しアセトンに溶解するアゾクロム錯体染料が記載されている。

[0006] しかしアゾクロム錯体染料は、有害な重金属であるクロムを含むため、環境保全及び人体への安全性確保の観点からその採用が忌避されつつある。そこで、金属錯体染料の良好な特性を持ちながら、クロムのような有害な重金属を含有しない金属錯体染料が検討されている。

[0007] このような検討の一つとして、特許文献2は特定の錯生成剤として3種類のジスアゾ化合物と鉄との錯体混合染料を提案している。また特許文献3に、ポリアゾ鉄錯体染料が記載されている。しかしこれらの鉄錯体染料は黒色でなく、褐色又は赤褐色を呈している。一方特許文献4に、モノアゾ鉄錯塩化合物が記載されている。このモノアゾ鉄錯塩化合物は黒紫色を呈しており、アゾクロム錯体染料が呈する黒色度に及ばない。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開昭51-023518号公報
特許文献2：特開平5-247360号公報
特許文献3：特公昭47-044530号公報
特許文献4：特開昭63-4992号公報

発明の概要

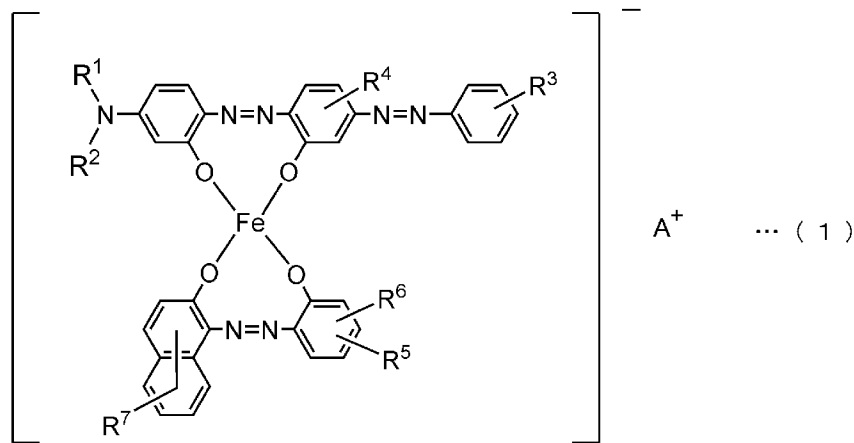
発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、有害な重金属を含まず、かつ有機溶媒に対し実用に十分な溶解性を有するとともに良好な黒色を呈するアゾ鉄錯体染料、それを含むインク組成物、及びアゾ鉄錯体染料の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 前記の目的を達成するためになされたアゾ鉄錯体染料は、下記化学式（１）

[化1]

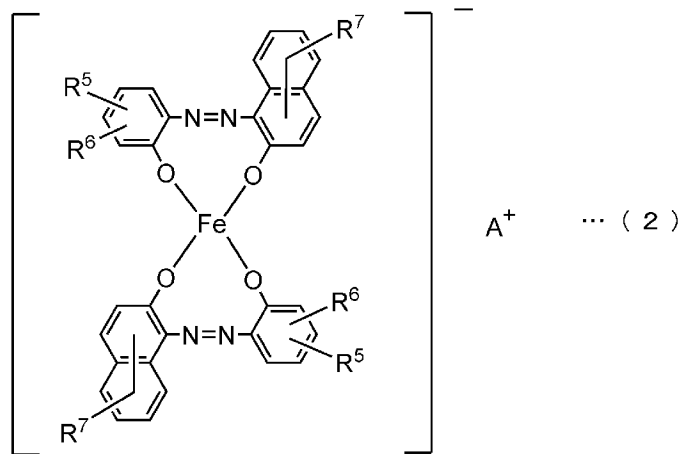


（化学式（１）中、 R^1 及び R^2 は互いに独立して炭素数３～１０で直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、 R^3 は電子吸引性基であり、 R^4 は炭素数１～５で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基又は炭素数１～５で直鎖若しくは分枝鎖のアルコキシ基であり、 R^5 はニトロ基、スルホアマイド基、又はハロゲン原子であり、 R^6 は水素原子、炭素数１～８で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基、ニトロ基、又はハロゲン原子であり、 R^7 は水素原子又は炭素数３～１２で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基であり、 A^+ は一価のカチオンである。）で表されるジスアゾーモノアゾ鉄錯体を含む。

[0011] アゾ鉄錯体染料は、前記 R^3 が同一芳香環上のアゾ基に対してパラ位に結合しており、シアノ基、ニトロ基、アセチル基、スルホアマイド基、及びハロゲン原子から選ばれる前記電子吸引性基であってもよい。

[0012] アゾ鉄錯体染料は、例えば、下記化学式（２）

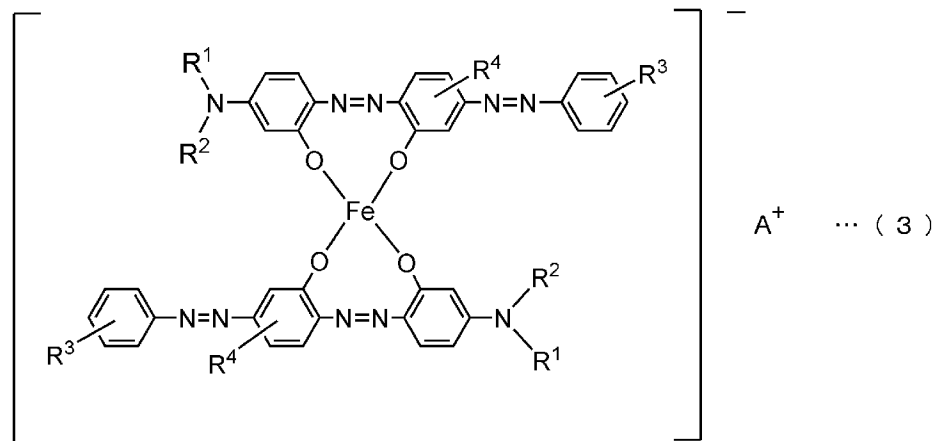
[化2]



(化学式 (2) 中、R⁵~R⁷及びA⁺は化学式 (1) と同一である。) で表されるモノアゾーモノアゾ鉄錯体を含むものが挙げられる。

[0013] アゾ鉄錯体染料は、下記化学式 (3)

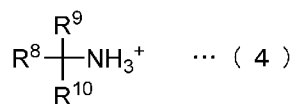
[化3]



(化学式 (3) 中、R¹~R⁴及びA⁺は化学式 (1) と同一である。) で表されるジスアゾージスアゾ鉄錯体を含んでもよい。

[0014] アゾ鉄錯体染料は、例えば、前記一価のカチオンが、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び下記化学式 (4)

[化4]



(化学式(4)中、R⁸は炭素数1~18で直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、R⁹及びR¹⁰は互いに独立して水素原子又は炭素数1~8で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基である。)で表される一価のアルキル基含有アンモニウムイオンから選ばれる少なくとも一つであるものが挙げられる。

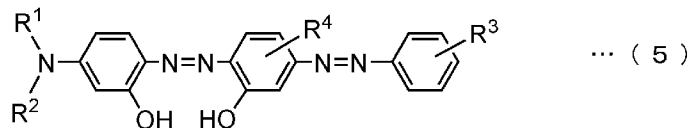
[0015] アゾ鉄錯体染料は、前記ジスアゾーモノアゾ鉄錯体、前記モノアゾーモノアゾ鉄錯体、及び前記ジスアゾージスアゾ鉄錯体が、高速液体クロマトグラフィーにおいて254nmの波長で測定することにより得られたクロマトグラムのピーク面積比を、夫々20~70:5~80:0~50としていてもよい。

[0016] 本発明のインク組成物は、上記いずれかのアゾ鉄錯体染料と、有機溶媒とを含む。

[0017] インク組成物は、インクジェットプリンター用であってもよい。

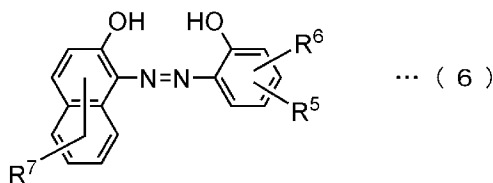
[0018] 本発明のアゾ鉄錯体染料の製造方法は、下記化学式(5)

[化5]



(化学式(5)中、R¹及びR²は互いに独立して炭素数3~10で直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、R³は電子吸引性基であり、R⁴は炭素数1~5で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基又は炭素数1~5で直鎖若しくは分枝鎖のアルコキシ基である。)で表されるジスアゾ色素、及び下記化学式(6)

[化6]

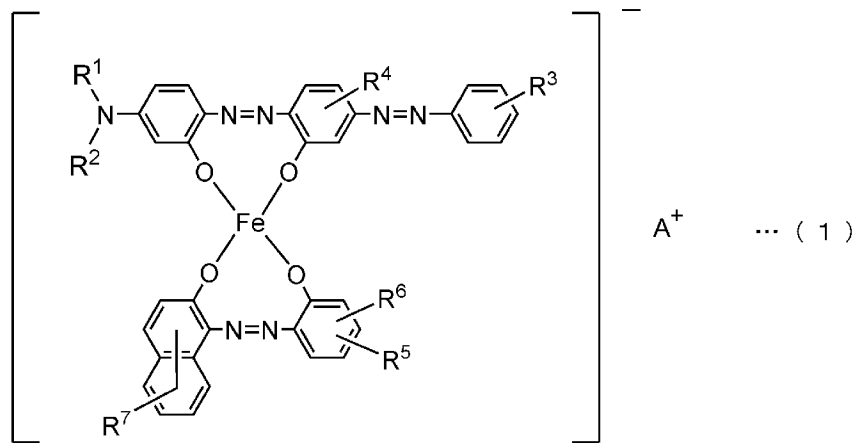


(化学式(6)中、R⁵はニトロ基、スルホアマイド基、又はハロゲン原子であり、R⁶は水素原子、炭素数1~8で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基、ニトロ基、又はハロゲン原子であり、R⁷は水素原子又は炭素数3~12で直鎖

若しくは分枝鎖のアルキル基である。) で表されるモノアゾ色素と、鉄化剤とを溶媒中で加熱することによってアゾ鉄錯体アニオンを得る鉄錯体化工程、及び

前記アゾ鉄錯体アニオンと、アルカリ金属溶液及び／又はアンモニウム化剤とを反応させて前記アゾ鉄錯体アニオンに組み合わせられるカチオンを導入するイオン交換工程とを有することにより、下記化学式(1)

[化7]



(化学式(1)中、R¹~R⁴は化学式(5)と同一であり、R⁵~R⁷は化学式(6)と同一であり、A⁺は一価のカチオンである。) で表されるジスアゾーモノアゾ鉄錯体を得るというものである。

[0019] アゾ鉄錯体染料の製造方法は、例えば、前記鉄錯体化工程において、前記ジスアゾ色素と前記モノアゾ色素とを2 : 8~8 : 2のモル比とするものが挙げられる。

発明の効果

[0020] 本発明のアゾ鉄錯体染料はクロムやコバルトのような有害な重金属を含んでいないので、アゾクロム錯体染料に比して、環境保全に資することができるとともに人体への高い安全性を有する。またアゾ鉄錯体染料は、特定の構造を有するアゾ鉄錯体を含むことにより従来のアゾ鉄錯体染料に比して高い黒色度を呈する。さらに本発明のアゾ鉄錯体染料は、ケトン系有機溶媒、アルコール系有機溶媒、及びエーテル系有機溶媒等の各種有機溶媒へ実用的な

溶解安定性を有する。

[0021] 本発明のインク組成物は上記のアゾ鉄錯体染料を含むので、環境及び人体への安全性が高く、記録媒体がインク吸収性であっても非吸収性であっても確りと密着して容易に剥離しないので、インクジェットプリンター、筆記具、及び記録計等の各種メディアへ黒色着色剤として幅広く適用することができる。

[0022] 本発明のアゾ鉄錯体染料の製造方法によれば、アゾ鉄錯体の配位子のベンゼン環に結合した置換基やアゾ鉄錯体アニオンに結合するカチオンを適宜選択し、かつジスアゾ配位子となるジスアゾ色素及びモノアゾ配位子となるモノアゾ色素とのモル比を調整することにより、種々の有機溶媒に対する高い溶解性と高い黒色度とを兼ね備えたアゾ鉄錯体染料を製造できる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明を適用する実施例1におけるアゾ鉄錯体染料A-1の可視吸収スペクトルを示すグラフである。

[図2]本発明を適用する実施例2におけるアゾ鉄錯体染料A-2の可視吸収スペクトルを示すグラフである。

[図3]本発明を適用する実施例3におけるアゾ鉄錯体染料A-3の可視吸収スペクトルを示すグラフである。

[図4]本発明を適用する実施例4におけるアゾ鉄錯体染料A-4の可視吸収スペクトルを示すグラフである。

[図5]本発明を適用する実施例5におけるアゾ鉄錯体染料A-5の可視吸収スペクトルを示すグラフである。

[図6]本発明を適用する実施例6におけるアゾ鉄錯体染料A-6の可視吸収スペクトルを示すグラフである。

[図7]本発明を適用する実施例7におけるアゾ鉄錯体染料A-7の可視吸収スペクトルを示すグラフである。

[図8]本発明を適用する実施例1におけるアゾ鉄錯体染料A-1及び本発明を適用外である比較例1～3におけるアゾ鉄錯体染料B-1～B-3の可視吸

収スペクトルを示すグラフである。

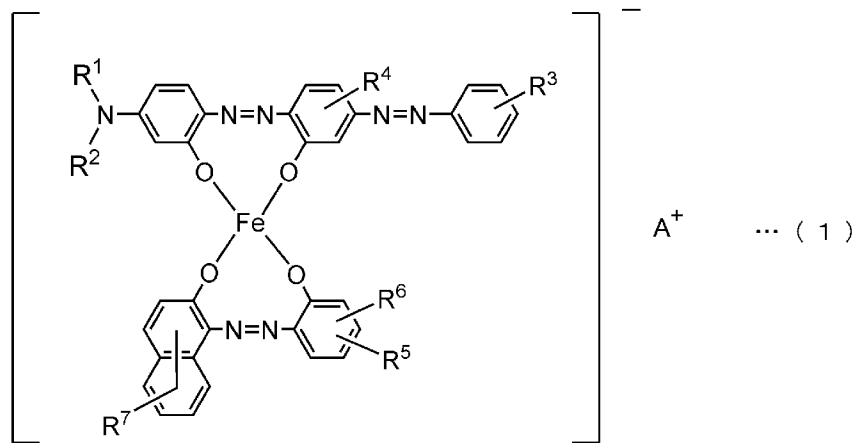
発明を実施するための形態

[0024] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施形態に限定されるものではない。なお本願明細書において、「～」とは原則としてその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

[0025] (アゾ鉄錯体染料)

本発明のアゾ鉄錯体染料は、下記化学式(1)

[化8]



(化学式(1)中、R¹及びR²は互いに独立して炭素数3～10で直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、R³は電子吸引性基であり、R⁴は炭素数1～5で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基又は炭素数1～5で直鎖若しくは分枝鎖のアルコキシ基であり、R⁵はニトロ基、スルホアマイド基、又はハロゲン原子であり、R⁶は水素原子、炭素数1～8で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基、ニトロ基、又はハロゲン原子であり、R⁷は水素原子又は炭素数3～12で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基であり、A⁺は一価のカチオンである。)で表されるジスアゾーモノアゾ鉄錯体を含む。

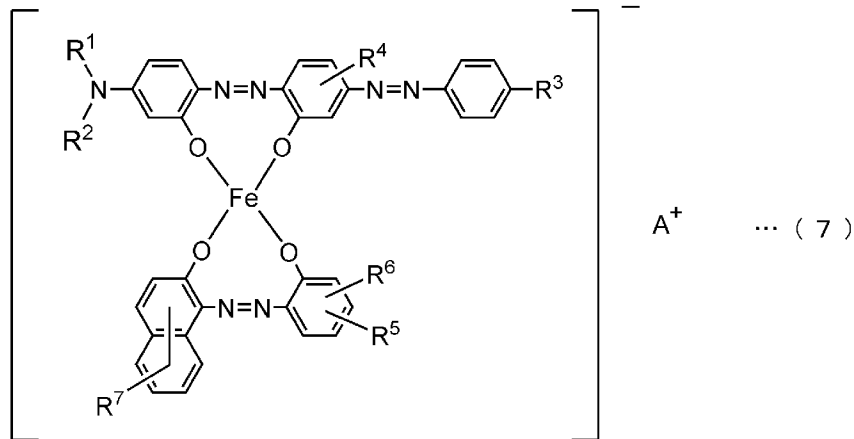
[0026] 本発明のアゾ鉄錯体染料に含まれるジスアゾーモノアゾ鉄錯体は上記化学式(1)から分かるように、3価の鉄、及びジスアゾ色素とモノアゾ色素とが組み合わされたアゾ配位子を1:2のモル比で含有するアゾ鉄錯体アニオンと、一価のカチオンとが結合した構造を有している。

[0027] 化学式(1)中、 R^1 及び R^2 は炭素数3~10で直鎖又は分枝鎖のアルキル基である。具体的に、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、2,2-ジメチルペンチル基、2,3-ジメチルペンチル基、2,4-ジメチルペンチル基、3,3-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2,2,3-トリメチルブチル基、*n*-オクチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、2,2-ジメチルヘキシル基、2,3-ジメチルヘキシル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、3,3-ジメチルヘキシル基、3,4-ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、2,2,3-トリメチルペンチル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、2,3,3-トリメチルペンチル基、2,3,4-トリメチルペンチル基、2-メチル-3-エチルペンチル基、3-メチル-3-エチルペンチル基、及び2,2,3,3-テトラメチルブチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、及びラウリル基等を挙げることができる。中でも*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、及び2-エチルヘキシル基が好ましい。

[0028] 化学式(1)中、 R^3 は電子吸引性基であり、具体的に、シアノ基、ニトロ基、アセチル基、スルホアミド基、及びハロゲン原子が挙げられる。このハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素が挙げられる。 R^3 がこれらの電子吸引性基であると、アゾ鉄錯体染料の深色化効果が高まり、実用に十分な深い黒色が得られる。 R^3 が同一芳香環上のアゾ基に対しパラ位に結合していると、深色化の点で好ましい。

[0029] このようなジスアゾーモノアゾ鉄錯体は、具体的に下記化学式(7)

[化9]

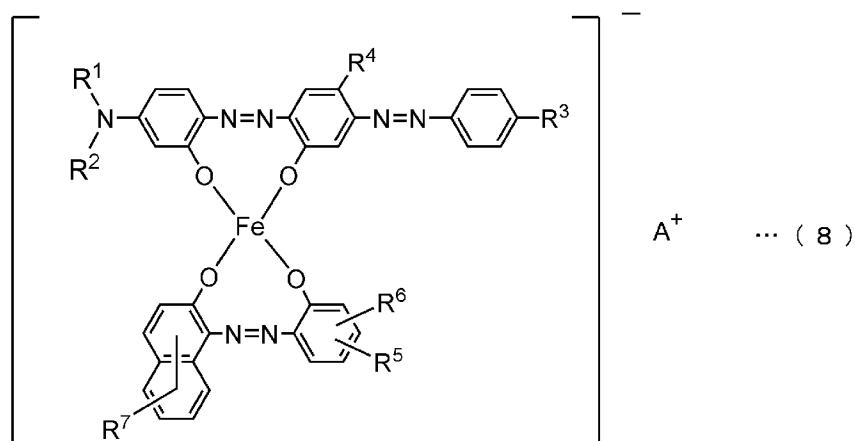


(化学式 (7) 中、R¹~R⁷及びA⁺は化学式 (1) と同一である。) で表される。

[0030] 化学式 (1) 中、R⁴は炭素数1~5で直鎖若しくは分岐鎖のアルキル基、又は炭素数1~5で直鎖若しくは分岐鎖のアルコキシ基である。このアルキル基として具体的に、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、及びネオペンチル基が挙げられ、このアルコキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、及びネオペンチルオキシ基が挙げられる。

[0031] このようなジスアゾーモノアゾ鉄錯体は、具体的に下記化学式 (8)

[化10]



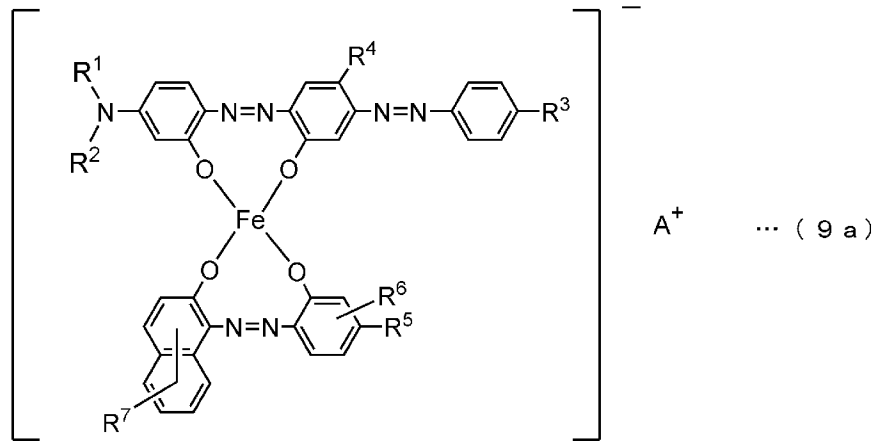
(化学式(8)中、 $R^1 \sim R^7$ 及び A^+ は化学式(1)と同一である。)で表される。

[0032] 化学式(1)中、 R^5 はニトロ基、スルホアミド基、又はハロゲン原子等の電子吸引力を有する置換基である。このハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素が挙げられる。 R^5 は、これが結合している芳香環上のアゾ基を基準として4位又は5位に結合していると、ジスアゾーモノアゾ鉄錯体の黒色度を一層向上させて実用に十分な深い黒色を得ることができるので好ましい。

[0033] 化学式(1)中、 R^6 は水素原子、炭素数1~8で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基、ニトロ基、又はハロゲン原子である。このアルキル基として、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、2,2-ジメチルペンチル基、2,3-ジメチルペンチル基、2,4-ジメチルペンチル基、3,3-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2,2,3-トリメチルブチル基、*n*-オクチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、2,2-ジメチルヘキシル基、2,3-ジメチルヘキシル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、3,3-ジメチルヘキシル基、3,4-ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、2,2,3-トリメチルペンチル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、2,3,3-トリメチルペンチル基、2,3,4-トリメチルペンチル基、2-メチル-3-エチルペンチル基、3-メチル-3-エチルペンチル基、及び2,2,3,3-テトラメチルブチル基が挙げられる。ハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素が挙げられる。

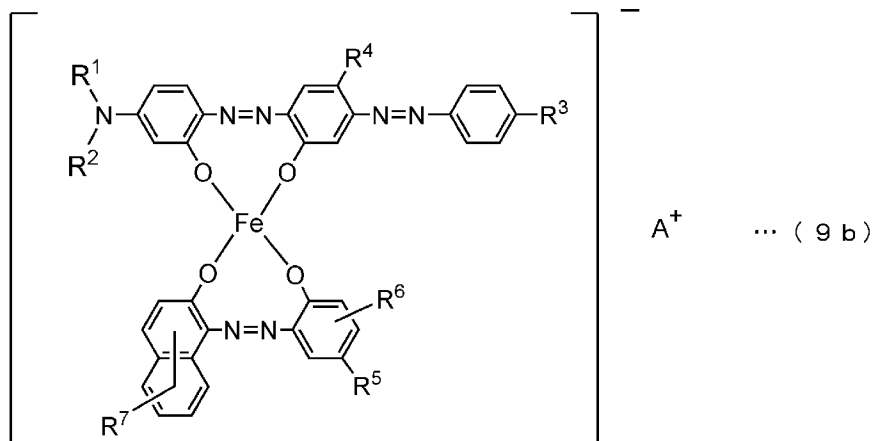
[0034] このようなジスアゾーモノアゾ鉄錯体は、具体的に、下記化学式(9a)

[化11]



(化学式 (9 a) 中、R¹~R⁷及びA⁺は化学式 (1) と同一である。) 及び
下記化学式 (9 b)

[化12]



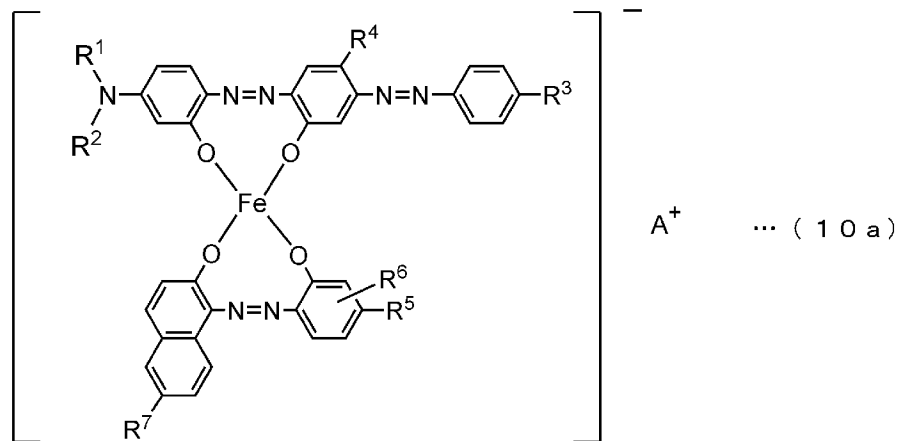
(化学式 (9 b) 中、R¹~R⁷及びA⁺は化学式 (1) と同一である。) で表
される。

[0035] 化学式 (1) 中、R⁷は水素原子又は炭素数3~12で直鎖若しくは分枝鎖
のアルキル基である。このアルキル基として、*n*-プロピル基、イソプロピ
ル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル
基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、
2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2,2-ジメチルブチル基
、2,3-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3
-メチルヘキシル基、2,2-ジメチルペンチル基、2,3-ジメチルペン

チル基、2,4-ジメチルペンチル基、3,3-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2,2,3-トリメチルブチル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、2,2-ジメチルヘキシル基、2,3-ジメチルヘキシル基、2,4-ジメチルヘキシル基、2,5-ジメチルヘキシル基、3,3-ジメチルヘキシル基、3,4-ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、2,2,3-トリメチルペンチル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、2,3,3-トリメチルペンチル基、2,3,4-トリメチルペンチル基、2-メチル-3-エチルペンチル基、3-メチル-3-エチルペンチル基、及び2,2,3,3-テトラメチルブチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、ラウリル基、及びドデシル基等が挙げられる。中でも*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基及びドデシル基が好ましい。

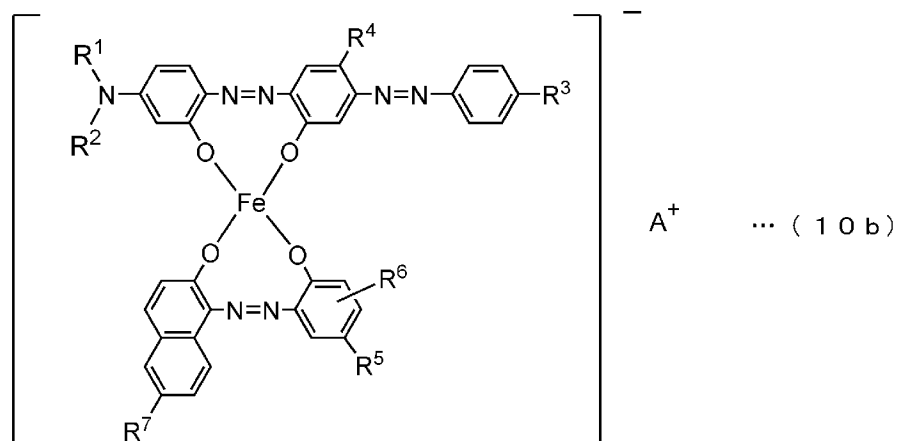
[0036] このようなジスアゾーモノアゾ鉄錯体は、具体的に、下記化学式(10a)

[化13]



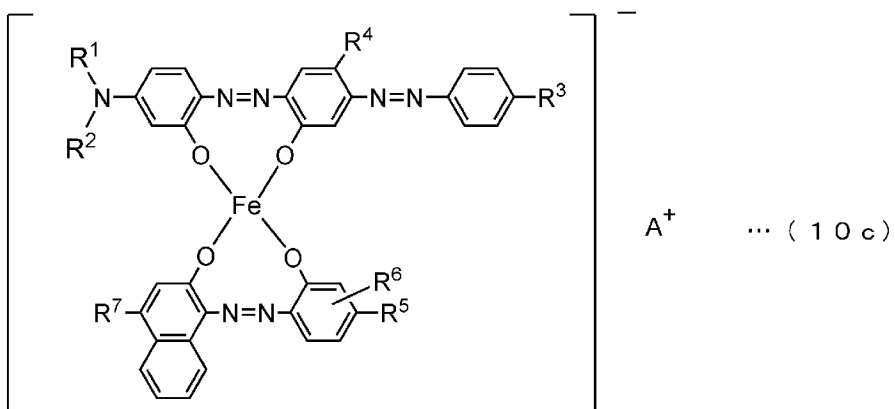
(化学式(10a)中、 $R^1 \sim R^7$ 及び A^+ は化学式(1)と同一である。)、
下記化学式(10b)

[化14]



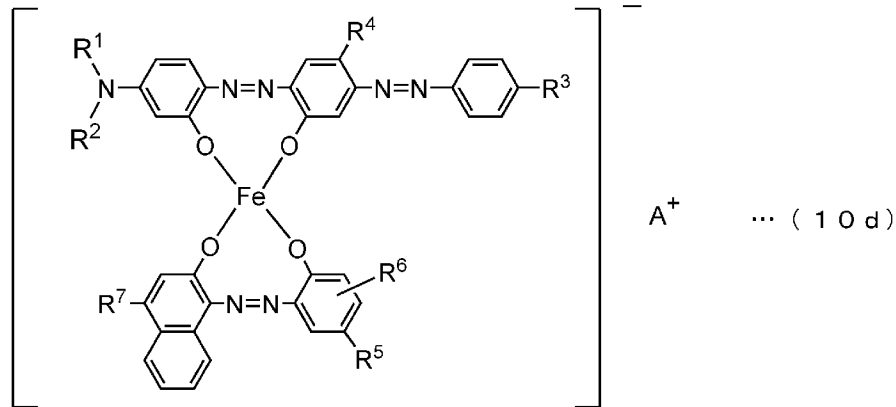
(化学式 (10b) 中、 $R^1 \sim R^7$ 及び A^+ は化学式 (1) と同一である。)、
下記化学式 (10c)、

[化15]



(化学式 (10c) 中、 $R^1 \sim R^7$ 及び A^+ は化学式 (1) と同一である。)、
及び下記化学式 (10d)

[化16]

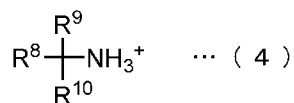


(化学式(10d)中、 $R^1 \sim R^7$ 及び A^+ は化学式(1)と同一である。)で表される。

[0037] 化学式(1)中、 A^+ は一価のカチオンである。この一価のカチオンとして、水素イオン、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン(NH_4^+)、及び一価のアルキル基含有アンモニウムイオンが挙げられる。ジスアゾーモノアゾ鉄錯体はこれら一価のカチオンのうち、一種のみを有していても複数種を有していてもよい。中でもアンモニウムイオン及び一価のアルキル基含有アンモニウムイオンが好ましい。アルカリ金属イオンとして、リチウムイオン(Li^+)、ナトリウムイオン(Na^+)、及びカリウムイオン(K^+)が挙げられる。アルカリ金属イオンは、ジスアゾーモノアゾ鉄錯体の合成過程で用いられたpH調整剤に由来するものであってもよい。また一価のカチオンは一種のみが鉄錯体アニオンと結合していても、複数種が鉄錯体アニオンと結合していてもよい。

[0038] 一価のアルキル基含有アンモニウムイオンは、下記化学式(4)

[化17]



で表される。

[0039] 化学式(4)中、 R^8 は炭素数1~18で直鎖又は分枝鎖のアルキル基であ

り、 R^9 及び R^{10} は互いに独立して水素原子又は炭素数1～8で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基である。 R^7 のアルキル基として、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、 n -ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、2, 2-ジメチルペンチル基、2, 3-ジメチルペンチル基、2, 4-ジメチルペンチル基、3, 3-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2, 2, 3-トリメチルブチル基、 n -オクチル基、2-メチルヘプチル基、3-メチルヘプチル基、4-メチルヘプチル基、2, 2-ジメチルヘキシル基、2, 3-ジメチルヘキシル基、2, 4-ジメチルヘキシル基、2, 5-ジメチルヘキシル基、3, 3-ジメチルヘキシル基、3, 4-ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、2, 2, 3-トリメチルペンチル基、2, 2, 4-トリメチルペンチル基、2, 3, 3-トリメチルペンチル基、2, 3, 4-トリメチルペンチル基、2-メチル-3-エチルペンチル基、3-メチル-3-エチルペンチル基、及び2, 2, 3, 3-テトラメチルブチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、ウンデシル基、ラウリル基、及びステアリル基が挙げられる。中でも炭素数7～18で直鎖又は分枝鎖のアルキル基であることが好ましく、炭素数8～15で分枝鎖のアルキル基であることがより好ましく、炭素数11～14で分岐鎖のアルキル基であることがより一層好ましい。

[0040] 化学式(4)中、 R^9 及び R^{10} のアルキル基として具体的に、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、及び n -オクチル基が挙げられる。中でもメチル基が好ましい。

[0041] 本発明のアゾ鉄錯体染料に必須として含まれるジスアゾーモノアゾ鉄錯体は、特定範囲の炭素数を有するジアルキル基が結合したアミノ基(化学式(

1) 中の $-NR^1R^2$) 及び電子吸引性基 (同 $-R^3$) を有するジスアゾ配位子と、同じく電子吸引性基 (同 $-R^5$ 及び/又は $-R^6$) を有するモノアゾ配位子とを含む非対称型の構造を有していることにより、アゾ鉄錯体染料は深色化して可視光域の波長を吸収し、実用に十分な深い黒色を呈する。

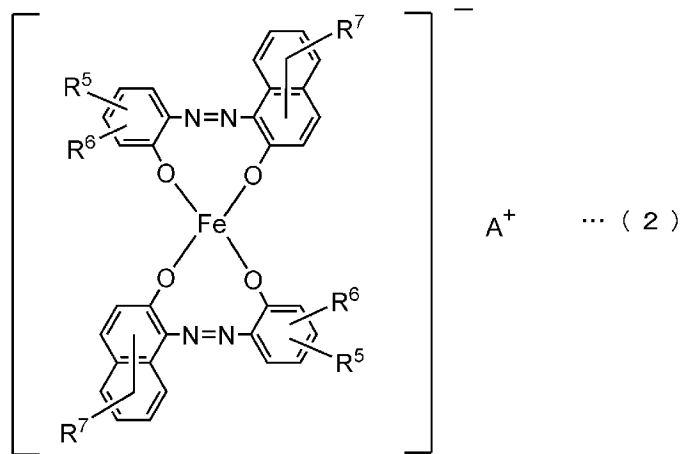
[0042] しかもジスアゾ配位子の芳香環がアリーレン基のみで構成されていて、嵩高く高分子量の原因となるナフタレン環を有していない。そのためこのアゾ鉄錯体染料は、ナフタレン環含有ジスアゾ配位子を有するアゾ鉄錯体染料に比較して低分子量であるので、少量でも高い発色性を発現する。

[0043] さらにこのジスアゾーモノアゾ鉄錯体は、カチオンとしてアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、及び/又は特定範囲の炭素数のアルキル基を有する一価のアルキル基含有アンモニウムイオンを有することにより、黒色を呈するアゾ鉄錯体アニオンの溶解性を向上させている。そのため本発明のアゾ鉄錯体染料は、エタノール及びエチレングリコールのようなアルコール系有機溶媒やメチルエチルケトンのようなケトン系有機溶媒に対しインク組成物として実用なより高い溶解性を発現するとともに、高い溶解安定性を有しているので有機溶媒中で析出したり、沈殿したりしない。そのためこのアゾ鉄錯体染料は、インク組成物、特にコンティニュアス型インクジェットプリンター用インク組成物に好適である。さらにアゾ鉄錯体染料は環境や人体に有害な重金属であるクロムもコバルトも含まないもので、環境保全に資することができる、かつ人体への安全性を確保できる。

[0044] 本発明におけるアゾ鉄錯体染料は、化学式(1)で表されるジスアゾーモノアゾ鉄錯体に加え、このジスアゾーモノアゾ鉄錯体が有する配位子であるモノアゾ配位子のみを有するモノアゾーモノアゾ鉄錯体、及び/又はジスアゾ配位子のみを有するジスアゾージスアゾ鉄錯体を更に含むことが好ましい。

[0045] このモノアゾーモノアゾ鉄錯体は、下記化学式(2)

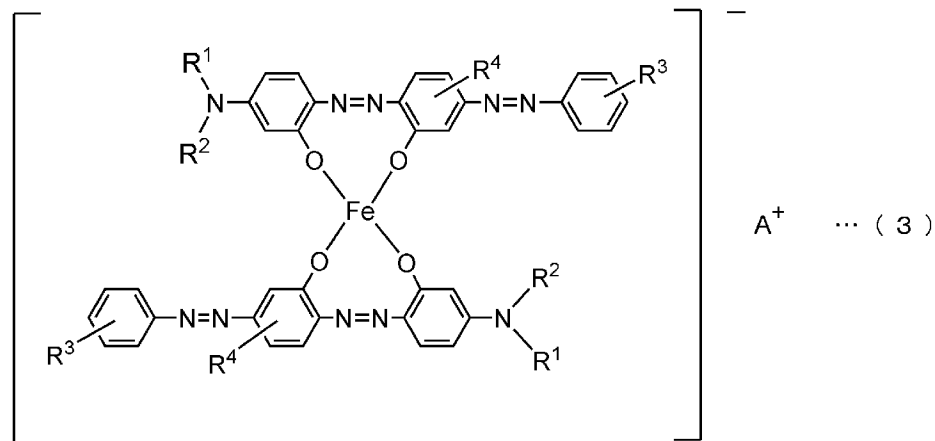
[化18]



(化学式 (2) 中、 $R^5 \sim R^7$ 及び A^+ は化学式 (1) と同一である。) で表される。

[0046] またジスアゾージスアゾ鉄錯体は、下記化学式 (3)

[化19]



(化学式 (3) 中、 $R^1 \sim R^4$ 及び A^+ は化学式 (1) と同一である。) で表される。

[0047] アゾ鉄錯体染料が、ジスアゾーモノアゾ鉄錯体 (DM体)、モノアゾーモノアゾ鉄錯体 (MM体)、及びジスアゾージスアゾ鉄錯体 (DD体) を含む場合、これらのモル比は、特定波長、例えば波長 254 nm で高速液体クロマトグラフィーにより測定したときに得られたクロマトグラム中のピーク面積比として表すことができる。具体的に、DM体 : MM体 : DD体 = 20 ~ 70 : 5 ~ 80 : 0 ~ 50 であることが好ましく、20 ~ 65 : 5 ~ 80 :

0～50であることがより好ましく、20～60：20～80：0～30であることがより一層好ましく、20～55：20～80：0～15であることがさらに一層好ましい。またDD体の下限値は上記0に代え、1であってもよい。なお、上記の値はピーク面積比を小数点以下一桁まで求めてこれを四捨五入して示されるものであり、例えばDD体の下限値である0との表記は、0.0を超える値である0.1～0.4の値を包含する。

[0048] アゾ鉄錯体染料は、非対称型のアゾ鉄錯体であるジスアゾーモノアゾ鉄錯体に加えて、モノアゾ配位子のみを有するモノアゾーモノアゾ鉄錯体及び／又はジスアゾ配位子のみを有するジスアゾージスアゾ鉄錯体のような対称型のアゾ鉄錯体染料を更に含んでいると、アゾ鉄錯体中の各アゾ鉄錯体の比を適切な範囲とすることにより、アゾ鉄錯体染料の黒色度、溶解性、及び溶解安定性、更にコンティニュアス型インクジェット（C I J）プリンター用インキ組成物に要求される電気伝導度を適宜にかつ任意に調節することができるので好ましい。

[0049] 本発明のアゾ鉄錯体染料は、C I Jプリンター用インキ組成物に好適に用いられる。この場合、アゾ鉄錯体染料の電気伝導度Kは、300～2200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であることが好ましく、600～2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であることがより好ましい。電気伝導度がこの範囲であると、アゾ鉄錯体染料含有C I Jプリンター用インキ組成物の電荷を安定してかつ自在に制御できるので、インク組成物の吐出安定性を向上させることができる。なおこの電気伝導度Kは、アゾ鉄錯体染料の6質量％メチルエチルケトン溶液に電気伝導率計の電極を挿入して浸すことによって測定される。

[0050] アゾ鉄錯体染料のアルカリ金属イオン含有量は、1000 ppm以下であることが好ましく、500 ppm以下であることがより好ましい。それによりインク組成物の表面張力を低下させることができるため、このインク組成物をC I Jプリンターへ好適に用いることができる。

[0051] またC I J用インク組成物に含まれるレベリング剤やはじき防止剤のような添加剤は、シリコン化合物やシリコン系界面活性剤を有していること

があるところ、アゾ鉄錯体染料のアルカリ金属イオンの含有量が上記の範囲であると、これらシリコン化合物及びシリコン系界面活性剤とアルカリ金属イオンとの錯体生成を抑制できる。それによりプリンターヘッドの目詰まりを防止し、C I Jプリンター用インク組成物の吐出安定性が向上する。

[0052] 化学式(1)～(3)で表されるアゾ鉄錯体を含有するアゾ鉄錯体染料を得るのに、次の第1工程～第5工程を有する製造方法を採用することが好ましい。

第1工程：ジアゾカップリング反応を用いてジスアゾ色素を得る工程

第2工程：ジアゾカップリング反応を用いてモノアゾ色素を得る工程

第3工程：ジスアゾ色素とモノアゾ色素との混合物を鉄錯体化しアゾ鉄錯体染料を得る工程

第4工程：アゾ鉄錯体染料のカチオンを変更・調製する工程

第5工程：アゾ鉄錯体染料を濾過・洗浄・乾燥・粉砕する工程

この製造方法によれば、高純度のアゾ鉄錯体染料を得ることができる。以下、各工程を詳しく説明する。

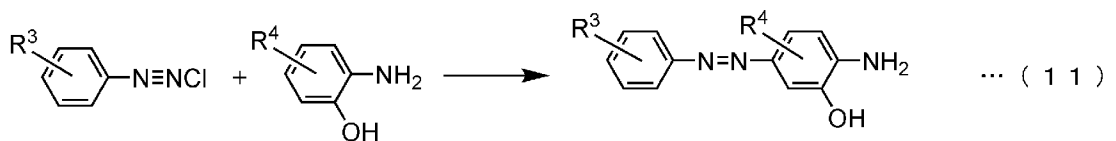
[0053] 第1工程：ジアゾカップリング反応を用いてジスアゾ色素を得る工程

第1工程はアゾ鉄錯体においてジスアゾ配位子となり得るジスアゾ色素を得る工程である。

[0054] (1-1：モノアゾ化合物の合成)

まず下記化学式(11)に示すように、特定の芳香族アミンを公知の方法でジアゾ化し、常法により2-アミノフェノールとジアゾカップリング反応を行ってジスアゾ色素の中間体であるモノアゾ化合物を得る。

[化20]



(化学式(11)中、R³及びR⁴は化学式(1)と同一である。)

[0055] 化学式(11)の反応において、具体的に例えば、電子吸引性置換基を有

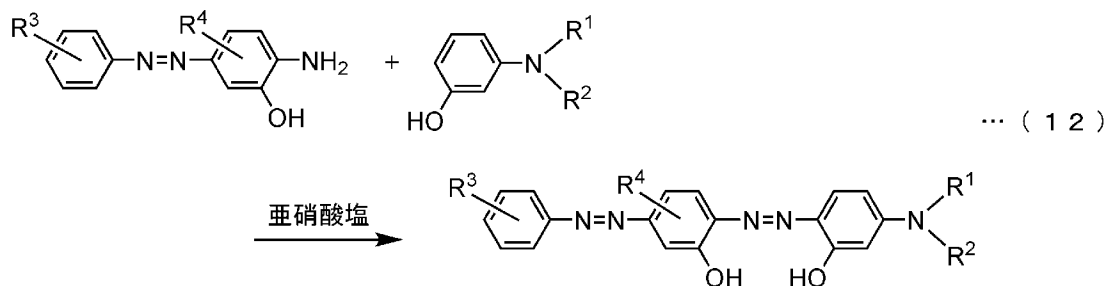
するアミノベンゼン（ジアゾ成分）を塩酸で希釈調製した水溶液と、亜硝酸ナトリウム（例えば40質量%調製水溶液）とをイオン交換水又はイオン交換水－低級アルコール混合溶媒に加え、0～5℃の温度にて1～3時間攪拌することによりアミノベンゼンをジアゾ化し、ジアゾ化溶液を得る。過剰な亜硝酸を、スルファミン酸等で分解する。

[0056] 次いで水酸基のような金属錯塩形成に適する置換基を有するアミノフェノールを、塩酸で希釈調製された水溶液に溶解又は細かく分散させ、その溶液にジアゾ化溶液を滴下し、親水性溶媒中又は水－低級アルコール系溶媒中にて、室温又は低温で数時間攪拌しながら、ジアゾカップリング反応を行ってモノアゾ化合物を含む溶液を得る。モノアゾ化合物を濾過して水洗し、モノアゾ化合物のウェットケーキを得る。次工程であるジスアゾ色素の合成工程に、このウェットケーキを乾燥してから用いてもよく、ウェットケーキのまま用いてもよく、またモノアゾ化合物含有溶液のまま用いてもよい。

[0057] (1-2: ジスアゾ色素の合成)

上記の合成にて得られたモノアゾ化合物を、下記化学式(12)に示すように公知の方法でジアゾ化し、特定のアルキルアミノ基を有するアミノフェノール化合物と、常法によりジアゾカップリング反応を行い、ジスアゾ色素を含む溶液を得る。

[化21]



(化学式(12)中、R¹～R⁴は化学式(1)と同一である。)

[0058] 化学式(12)の反応において、具体的に例えば、前記モノアゾ化合物の合成で得られたモノアゾ化合物を塩酸で希釈調製した水溶液と、亜硝酸ナトリウム（例えば40質量%調製水溶液）とをイオン交換水又はイオン交換水

—低級アルコール混合溶媒に加え、0～5℃の温度にて1～3時間攪拌することによりアミノベンゼンをジアゾ化し、ジアゾ化溶液を得る。過剰な亜硝酸を、スルファミン酸等で分解する。

[0059] 次いで水酸基のような金属錯塩形成に適する置換基を有するアミノフェノールを、アルカリ水溶液に溶解又は細かく分散させ、その溶液にジアゾ化溶液を滴下し、親水性溶媒中又は水—低級アルコール系溶媒中にて、室温又は低温で数時間攪拌しながら、ジアゾカップリング反応を行ってジスアゾ色素を含む溶液を得る。ジスアゾ色素を濾過して水洗し、ジスアゾ色素のウェットケーキを得る。後の工程である鉄錯体化工程に、このウェットケーキを乾燥してから用いてもよく、ウェットケーキのまま用いてもよく、またジスアゾ色素含有溶液のまま用いてもよい。

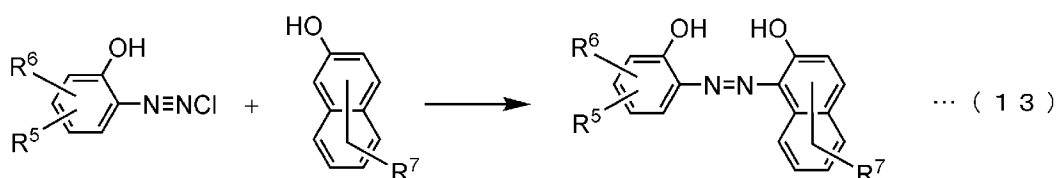
[0060] 第2工程：ジアゾカップリング反応を用いてモノアゾ色素を得る工程

第2工程はアゾ鉄錯体においてモノアゾ配位子となり得るモノアゾ色素を得る工程である。

[0061] まずニトロ基やハロゲン原子のような電子吸引性基を有する芳香族アミンを公知の方法でジアゾ化してジアゾ化溶液を得る。具体的に例えば、電子吸引性置換基を有するアミノベンゼン（ジアゾ成分）を塩酸で希釈調製した水溶液と、亜硝酸ナトリウム（例えば40質量%調製水溶液）とをイオン交換水又はイオン交換水—低級アルコール混合溶媒に加え、0～5℃の温度にて1～3時間攪拌することによりアミノベンゼンをジアゾ化し、ジアゾ化溶液を得る。過剰な亜硝酸を、スルファミン酸等で分解する。

[0062] 次いで下記化学式（13）に示すように、上記で得られたジアゾ化溶液中のジアゾ化合物と2-ナフトールとを常法によりジアゾカップリング反応させてモノアゾ色素を得る。

[化22]



(化学式(13)中、 $R^5 \sim R^7$ は化学式(1)と同一である。)

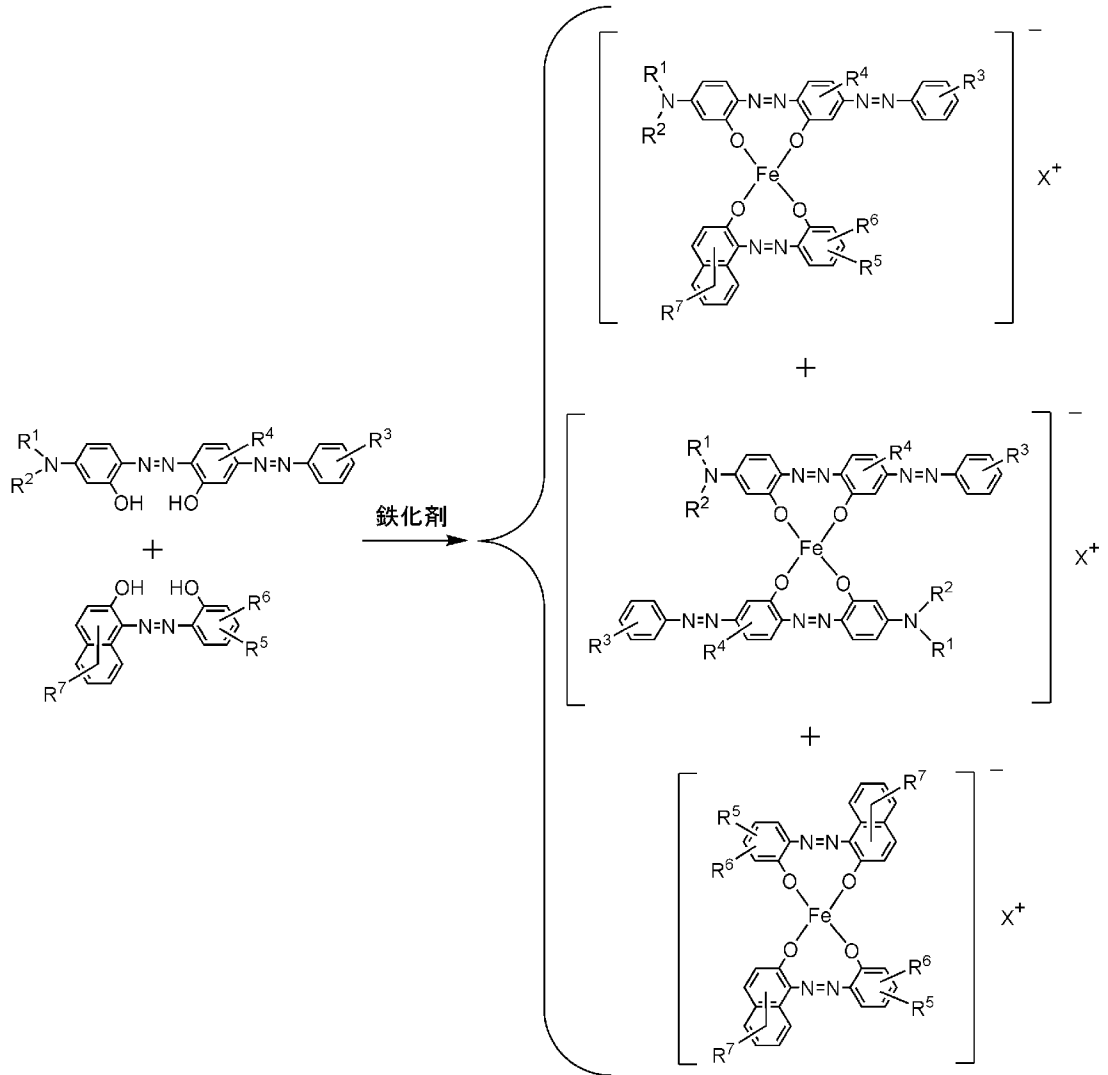
[0063] 化学式(13)の反応は、具体的に次のようにして行われる。2-ナフトールを、アルカリ水溶液に溶解又は細かく分散させ、その溶液にジアゾ化溶液を滴下し、親水性溶媒中又は水-低級アルコール系溶媒中にて、室温又は低温で数時間攪拌しながら、ジアゾ化カップリング反応を行ってモノアゾ色素を含む溶液を得る。モノアゾ色素を濾過して水洗し、モノアゾ色素のウェットケーキを得る。次工程である鉄錯体化工程に、このウェットケーキを乾燥してから用いてもよく、ウェットケーキのまま用いてもよく、またモノアゾ色素含有溶液のまま用いてもよい。

[0064] 第3工程：ジスアゾ色素とモノアゾ色素との混合物を鉄錯体化しアゾ鉄錯体を得る工程

第3工程は、前記工程で得られたジスアゾ色素とモノアゾ色素を鉄化してアゾ鉄錯体(アゾ鉄錯体アニオン)を得るという鉄錯体化工程である。

[0065] 第1工程で得られたジスアゾ色素と、第2工程で得られたモノアゾ色素とを、モル比で例えば2:8となるように仕込み、混合して混合色素を得る。この混合色素を溶媒に分散又は溶解させ、更に鉄化剤を加えて80~140℃で1~5時間加熱・攪拌する。それにより下記化学式(14)に示すように、鉄化反応が進行して鉄原子にジスアゾ色素及びモノアゾ色素が配位し、化学式(1)で表されるジスアゾ-モノアゾ鉄錯体、化学式(2)で表されるモノアゾ-モノアゾ鉄錯体、及び化学式(3)で表されるジスアゾ-ジスアゾ鉄錯体の混合物を得る。

[化23]



… (1 4)

(化学式 (1 4) 中、 $R^1 \sim R^7$ は化学式 (1) と同一であり、 X^+ は任意のカチオンである。)

[0066] ジスアゾ色素とモノアゾ色素との仕込混合比はモル比で 2 : 8 ~ 8 : 2 であることが好ましく、具体的に 2 : 8、3 : 7、4 : 6、5 : 5、6 : 4、7 : 3、及び 8 : 2 の仕込混合比が例示される。中でもジスアゾ色素 : モノアゾ色素 = 2 : 8 ~ 5 : 5 とすると、高い黒色度を有し、かつインク組成物に含まれる有機溶媒に対して高い溶解性を示すので好ましい。

[0067] 鉄錯体化工程に用いられる溶媒として、水、水-有機溶剤混合溶液、及び

有機溶剤が挙げられ、中でも水-有機溶剤の混合溶媒であることが好ましい。有機溶剤として、アルコール系溶剤、グリコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、ケトン系溶剤、スルホキシド系溶剤、及び芳香族炭化水素系溶剤が挙げられ、中でもアルコール系溶剤、グリコール系溶剤、アミド系溶剤、及びスルホキシド系溶剤等が好ましい。

[0068] 好ましい有機溶剤として具体的に、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、アミルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、及びジアセトンアルコールのようなアルコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピ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エチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、及びジプロピレングリコールモノエチルエーテルのようなグリコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールモノアセテート、及びプロピレングリコールモノアセテートのようなグリコールのアセテート類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、及びブタンジオールのようなグリコール類等のグリコール系溶剤；*N*-メチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-エチルホルムアミド、*N,N*-ジエチルホルムアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤；が挙げられる。スルホキシド系溶剤としては、スルホラン、3-メチルスルホラン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。中でもアミド系溶剤が好ましい。

[0069] 鉄錯体化工程に用いられる鉄化剤として、硫酸第二鉄、硫酸第一鉄、塩化第二鉄、塩化第一鉄、硝酸第二鉄、酢酸鉄、及び乳酸鉄が挙げられる。鉄化剤の量は、ジスアゾ色素とモノアゾ色素の合計当量数に対して、鉄化剤の当量数が $1/2 \sim 2$ であることが好ましく、 $1/2 \sim 2/3$ であることがより好ましい。また鉄化反応は、使用する溶媒の種類に適した温度で、加熱（還

流攪拌を含む) しながら行うことが好ましい。鉄化反応は、反応促進剤やpH調整剤のような添加剤を加えて行ってもよい。酸や塩基を加えることによってpH調整を行うことにより、反応過程でアゾ鉄錯体アニオンと組み合わせられた任意のカチオン X^+ を所望のカチオン A^+ 、例えば、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、一価のアルキル基含有アンモニウムイオン、又はこれらの混合物のカチオンに調製することができる。

[0070] この第3工程において、第1工程で得られたジスアゾ色素と第2工程で得られたモノアゾ色素とを混合した後に鉄化反応を行う例を示したが、第3工程はこれに限らず、溶媒にジスアゾ色素又はモノアゾ色素を加えてからモノアゾ色素又はジスアゾ色素を順次加え、さらに鉄化剤を加えて3価の鉄との鉄化反応を行ってもよく、また溶媒にジスアゾ色素又はモノアゾ色素を加えてから鉄化剤を加えて鉄化反応を行った後にモノアゾ色素又はジスアゾ色素を加え、必要に応じて鉄化剤を更に加えて3価の鉄との鉄化反応を行ってもよい。この場合、先に鉄化反応を経たアゾ色素の余剰分と後に加えた別なアゾ色素とが鉄化反応によってジスアゾモノアゾ鉄錯体を生成する。

[0071] また、ジスアゾ色素及びモノアゾ色素は夫々一種のみを用いてもよく、互いに異なる置換基を有していたり、置換基の結合位置が異なっていたりする複数種を混合して用いてもよい。例えば一種のジスアゾ色素に対して二種のモノアゾ色素を混合して、又は二種のジスアゾ色素に対して一種のモノアゾ配位子を混合して用いることが挙げられる。

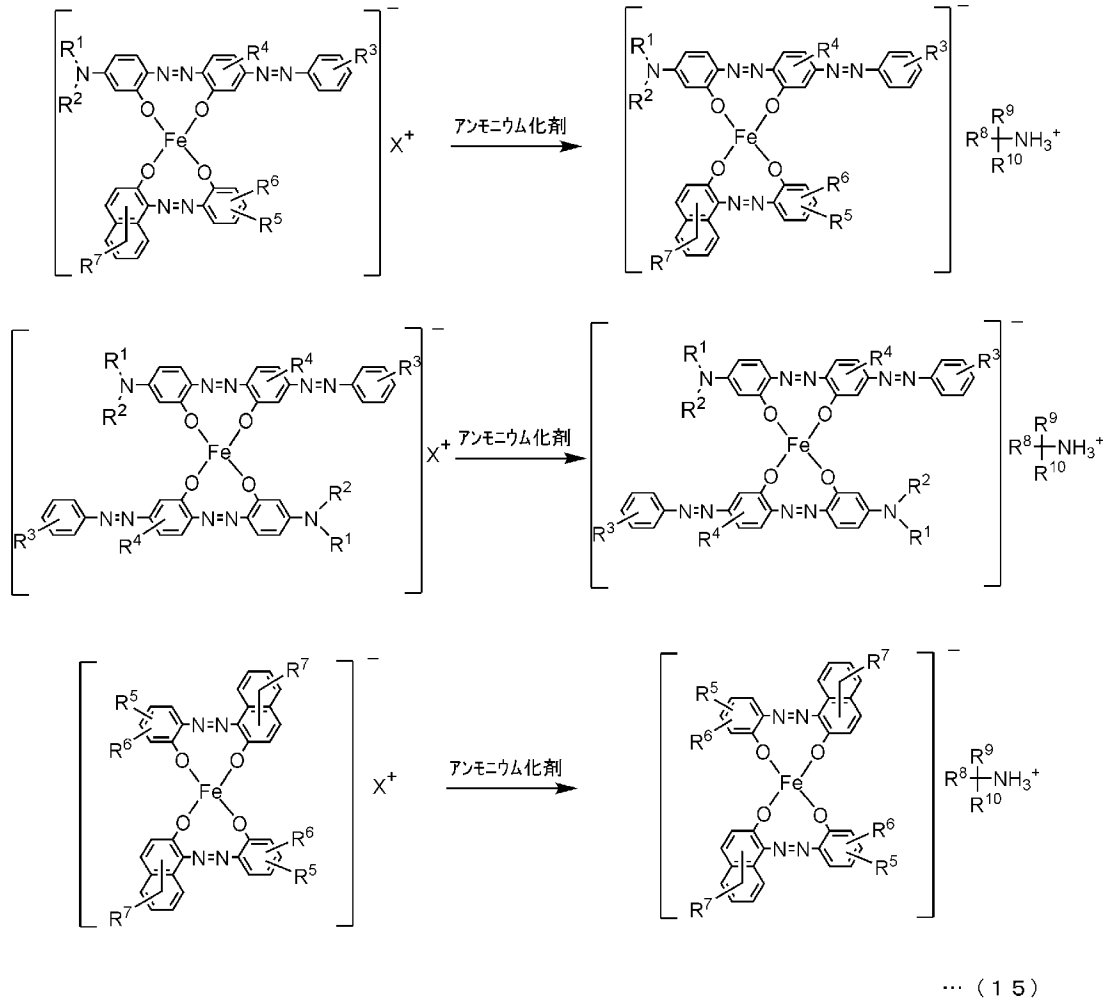
[0072] 第4工程：アゾ鉄錯体染料のカチオンを変更・調製する工程

第4工程は、アゾ鉄錯体染料のカチオンを変更・調製する工程は、例えばアルカリ金属溶液、アンモニウム水溶液、及び／又は炭素数3～18のアルキル基を有する一価のアミンを用いて、アゾ色素の混合物を鉄錯体化しアゾ鉄錯体染料を得る工程で得られたアゾ鉄錯体染料のカチオンを所望のカチオンに交換するというイオン交換工程である。

[0073] 例えば前記工程で得られたアゾ鉄錯体染料のカチオンが水素イオンやアル

カリ金属イオンである場合、これらのカチオンをアンモニウム化剤によって交換する。このカチオン交換反応により、下記化学式（15）に示すように、アンモニウムカチオンが導入されたアゾ鉄錯体染料を得る。

[化24]



(化学式（15）中、 $R^1 \sim R^7$ は化学式（1）と同一であり、 $R^8 \sim R^{10}$ は化学式（4）と同一であり、 X^+ は任意のカチオンである。)

[0074] アンモニウム化剤として、アンモニウム水溶液、及び炭素数3～18のアルキル基を有する一価のアミン化合物が挙げられる。アンモニウム化剤は一種のみを用いても複数種を混合して用いてもよい。

[0075] カチオンの交換に用いられる酸、塩基、及びアンモニウム化剤の量や反応温度のような各条件を組み合わせることにより、混合イオンをカチオンとし

て有するアゾ鉄錯体を得られる。混合イオン中のカチオンの86モル%以上、特に90モル%以上を所望のアンモニウムイオンとしたアゾ鉄錯体を得ることができる。

[0076] この第4工程におけるカチオン交換反応は、第3工程における鉄化反応と同一の反応系で同時に又は順次に行うことができる。また第4工程は、インク組成物を調製する際、有機溶媒とともにアンモニウム化剤を添加することによって行ってもよい。

[0077] 第5工程：アゾ鉄錯体染料を濾過・洗浄・乾燥・粉砕する工程

第5工程は、第3工程又は第4工程の後必要に応じて行われ、濾過工程、洗浄工程、乾燥工程、及び粉砕工程を任意に有する。

[0078] 濾過工程は、第3工程である鉄錯体化工程（或いはその後のアルカリ処理）又はイオン交換工程で得られたアゾ鉄錯体染料を含む反応液を、濾過によってアゾ鉄錯体染料の固形物と溶媒とに分離して、アゾ鉄錯体染料のウェットケーキを得る工程である。濾過方法として、濾紙濾過、袋濾過、及び遠心分離のような重圧濾過法；ヌッチェ、ムーアフィルター、ディスクフィルター、ドラムフィルター、及びオリバーフィルターのようなフィルターを用いた真空濾過法；フィルタープレス、密閉式リーフフィルター、密閉式多段フィルターのような加圧濾過法が挙げられる。

[0079] 濾過工程の後、洗浄工程を行ってもよい。洗浄液によってアゾ鉄錯体やアゾ鉄錯体染料のウェットケーキを十分に洗浄する。洗浄液として、水及び有機溶媒が挙げられ、水が好ましい。このウェットケーキを、そのまま次の工程の中間体として、用いてもよい。

[0080] 洗浄工程の後、アゾ鉄錯体染料のウェットケーキを乾燥させる乾燥工程を行ってもよい。さらに必要に応じて乾燥工程を行ってもよい。乾燥した塊状のアゾ鉄錯体染料を、所望の粒径となるように公知の粉砕機を用い、解砕または粉砕する。

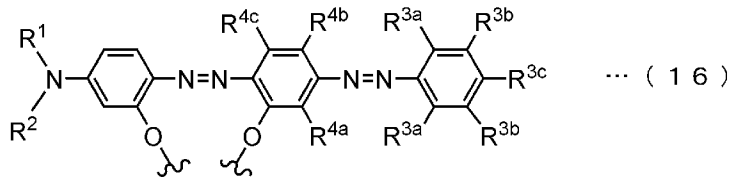
[0081] 本発明のアゾ鉄錯体染料において、ジスアゾーモノアゾ鉄錯体（DM体）、モノアゾーモノアゾ鉄錯体（MM体）、及びジスアゾージスアゾ鉄錯体（

DD体) が夫々有するジスアゾ配位子及びモノアゾ配位子、並びにそれら配位子が組み合わされたアゾ鉄錯体染料のより詳細な具体例を以下に説明する。

[0082] (ジスアゾ配位子)

本発明のアゾ鉄錯体染料の配位子であるジスアゾ配位子 (D配位子) は、具体的に下記化学式 (16) で表される。

[化25]



(化学式 (16) 中、 R^1 及び R^2 は化学式 (1) と同一であり、 $R^{3a} \sim R^{3c}$ のいずれか一つがシアノ基、ニトロ基、アセチル基、スルホアマイド基、及びハロゲン原子から選ばれる電子吸引性基でありかつその他が水素原子であり、 $R^{4a} \sim R^{4c}$ のいずれか一つが炭素数 1 ~ 5 で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 で直鎖若しくは分枝鎖のアルコキシ基でありかつその他が水素原子である。)

[0083] 化学式 (16) において、 R^1 、 R^2 、 $R^{3a} \sim R^{3c}$ 、及び $R^{4a} \sim R^{4c}$ の具体的な置換基を表 1 に示す。

[0084]

[表1]

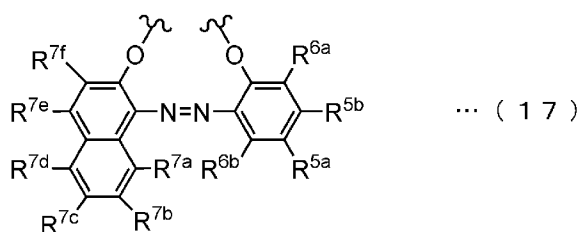
表 1

D 配位子	R ¹	R ²	R ^{3 a}	R ^{3 b}	R ^{3 c}	R ^{4 a}	R ^{4 b}	R ^{4 c}
D 1	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	CN	H	CH ₃	H
D 2	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	NO ₂	H	CH ₃	H
D 3	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	COCH ₃	H	CH ₃	H
D 4	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	SO ₂ NH ₂	H	CH ₃	H
D 5	tert-C ₄ H ₉	tert-C ₄ H ₉	H	H	CN	H	CH ₃	H
D 6	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	H	H	CN	H	CH ₃	H
D 7	tert-C ₈ H ₁₇	tert-C ₈ H ₁₇	H	CN	H	H	OCH ₃	H
D 8	sec-C ₄ H ₉	sec-C ₄ H ₉	H	H	NO ₂	H	C ₂ H ₅	H
D 9	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	H	H	CN	H	OCH ₃	H
D 1 0	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	COCH ₃	H	H	C ₂ H ₅	H
D 1 1	2-EtHx	2-EtHx	H	H	SO ₂ NH ₂	H	CH ₃	H
D 1 2	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	CN	H	OCH ₃	H
D 1 3	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	CN	H	H	OCH ₃	H
D 1 4	iso-C ₅ H ₁₁	iso-C ₅ H ₁₁	H	H	COCH ₃	H	C ₃ H ₇	H
D 1 5	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	H	Cl	H	OC ₂ H ₅	H
D 1 6	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	NO ₂	H	H	H	CH ₃	H
D 1 7	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇	H	H	SO ₂ NH ₂	H	C ₂ H ₅	H
D 1 8	2-EtHx	2-EtHx	H	CN	H	H	OCH ₃	H
D 1 9	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	H	NO ₂	H	H	OCH ₃	H
D 2 0	tert-C ₈ H ₁₇	tert-C ₈ H ₁₇	H	COCH ₃	H	H	CH ₃	H

[0085] (モノアゾ配位子)

本発明のアゾ鉄錯体染料の配位子であるモノアゾ配位子 (M配位子) は、具体的に下記化学式 (17) で表される。

[化26]



(化学式 (17) 中、R^{5 a}及びR^{5 b}は互いに独立して水素原子、ニトロ基、スルホアミド基、又はハロゲン原子であり、R^{6 a}及びR^{6 b}は互いに独立し

て水素原子、炭素数 1～8 で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基、ニトロ基、又はハロゲン原子であり、 $R^{7a} \sim R^{7f}$ は互いに独立して水素原子又は炭素数 3～12 で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基である。) なお、 R^{5a} と、 R^{5b} と、 R^{6a} と、 R^{6b} とのすべてが同時に同一の置換基でないことが好ましく、 $R^{7a} \sim R^{7f}$ のうちいずれかがアルキル基でありかつその他がすべて水素原子であることが好ましい。

[0086] 化学式 (17) において、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、及び $R^{7a} \sim R^{7f}$ の具体的な置換基を表 2 に示す。

[0087] [表2]

表 2

M配位子	R^{5a}	R^{5b}	R^{6a}	R^{6b}	R^{7a}	R^{7b}	R^{7c}	R^{7d}	R^{7e}	R^{7f}
M1	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H	H	H
M2	H	NO ₂	H	NO ₂	H	H	H	H	H	H
M3	tert-C ₄ H ₉	NO ₂	H	NO ₂	H	H	H	H	H	H
M4	Cl	H	H	H	H	H	H	H	H	H
M5	H	Br	H	Br	H	H	H	H	H	H
M6	NO ₂	tert-C ₈ H ₁₇	H	tert-C ₈ H ₁₇	H	H	H	H	H	H
M7	iso-C ₈ H ₁₇	H	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H
M8	Cl	H	Cl	H	H	H	H	H	H	H
M9	NO ₂	H	Cl	H	H	H	H	H	H	H
M10	NO ₂	H	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H
M11	tert-C ₄ H ₉	NO ₂	H	H	H	H	H	H	H	H
M12	Cl	H	H	H	H	H	tert-C ₈ H ₁₇	H	H	H
M13	NO ₂	H	H	H	H	H	tert-C ₄ H ₉	H	H	H
M14	H	NO ₂	H	H	H	H	H	H	n-C ₈ H ₁₇	H
M15	H	Cl	H	H	H	H	H	H	n-C ₈ H ₁₇	H
M16	H	SO ₂ NH ₂	H	H	H	H	H	H	H	H

[0088] 本発明のアゾ鉄錯体染料は、前記化学式 (16) で表され、具体的に例えば、表 1 に示される置換基を有する少なくとも 1 種のジスアゾ配位子 (D 配位子) と、前記化学式 (17) で表され、具体的に例えば、表 2 に示される少なくとも 1 種のモノアゾ配位子 (M 配位子) とが夫々 1 モルずつ鉄原子に配位したジスアゾーモノアゾ鉄錯体 (DM 体) を少なくとも含む。

[0089] アゾ鉄錯体染料は更にこのDM体に加え、前記化学式(17)で表され、具体的に例えば、表2に示される少なくとも1種のM配位子の2モルが鉄原子の1モルに配位したモノアゾーモノアゾ鉄錯体(MM体)、及び前記化学式(16)で表され、具体的に例えば、表1に示される置換基を有する少なくとも1種のD配位子の2モルが鉄原子の1モルに配位したジスアゾージスアゾ鉄錯体(DD体)をも含み得る。このようなアゾ鉄錯体染料における各アゾ鉄錯体種の比、それらが有するD配位子種及びM配位子種、並びに各アゾ鉄錯体染料を得るためのジスアゾ色素(D色素)とモノアゾ色素(M色素)との仕込混合比を表3に示す。なお表3において、D配位子及びM配位子欄の記号は表1及び2の記載に対応している。

[0090] [表3]

表 3

アゾ鉄錯体染料	D配位子	M配位子1	M配位子2	D色素/M色素1/M色素2 仕込混合比 (モル比)	DM体/MM体/DD体 HPLCピーク面積比
1	D1	M1	—	2.5/7.5/0	40/59/1
2	D2	M2	—	3/7/0	57/40/3
3	D3	M3	—	4/6/0	51/46/3
4	D4	M1	—	2/8/0	58/33/9
5	D1	M2	—	5/5/0	61/21/18
6	D2	M1	—	2/8/0	21/78/1
7	D4	M2	—	4/6/0	44/48/8
8	D1	M1	M2	2/4/4	30/69/1
9	D1	M4	—	2/8/0	22/76/2
10	D5	M1	—	2/8/0	20/79/1
11	D13	M4	—	3/7/0	35/62/3
12	D1	M1	—	8/2/0	48/7/45
13	D10	M2	—	2/8/0	35/64/1
14	D15	M3	—	4/6/0	25/63/2
15	D19	M1	—	3/7/0	21/78/1

[0091] (インク組成物)

本発明のインク組成物は、アゾ鉄錯体染料と有機溶媒としての油性液媒体とを含んでいる。インク組成物におけるアゾ鉄錯体染料の含有率は、3～25質量%であることが好ましく、5～15質量%であることがより好ましく、5～10質量%であることがより一層好ましい。また有機溶媒として、ケトン系有機溶媒、アルコール系有機溶媒、及びエーテル系有機溶媒が挙げら

れ、中でもケトン系有機溶媒及びアルコール系有機溶媒が好ましい。

[0092] ケトン系有機溶媒として、アセトン、メチルエチルケトン、ジプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、及びメチルイソプロピルケトンのような低級アルキルケトン；シクロヘキサノンのような環状ケトンが挙げられる。中でもメチルエチルケトンは、樹脂類の溶解性、顔料の分散性、導電性、及びインクの乾燥性が良好であるので、コンティニユアス型インクジェットプリンター用インク組成物に好適である。

[0093] アルコール系有機溶媒として、メタノール、エタノール、プロパノール、及びイソプロパノール及びブタノール等の低級アルキルアルコール；ジオキサン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、及びトリエチレングリコールのようなグリコールが挙げられる。

[0094] エーテル系有機溶媒としてグリコールエーテル及びそのエステルが挙げられる。グリコールエーテルとして具体的に、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルグリコール、エチレングリコールモノベンジルグリコール、エチレングリコールジメチルエーテル、及びエチレングリコールジエチルエーテルのようなエチレングリコールアルキルエーテル；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルグリコール、ジエチレングリコールモノベンジルグリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、及びジエチレングリコールジエチルエーテルのようなジエチレングリコールアルキルエーテル；トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、及びトリエチレングリコールジエチルエーテルのようなトリエチレングリコールアルキルエーテル；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレン

グリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、及びプロピレングリコールモノフェニルエーテルのようなプロピレングリコールアルキルエーテル；ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、及びジプロピレングリコールモノプロピルエーテルのようなジプロピレングリコールアルキルエーテル；トリプロピレングリコールモノメチルエーテル及びトリプロピレングリコールモノブチルエーテルのようなトリプロピレングリコールアルキルエーテルが挙げられる。

[0095] 有機溶媒として、上記の他、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、乳酸エチル、酢酸プロピル、及び酢酸ブチルのようなエステル系有機溶媒；トルエン及びキシレンのような芳香族炭化水素系有機溶媒が挙げられる。

[0096] 上記の有機溶媒を単独で用いてもよく、複数種を用いてもよい。

[0097] 本発明のインク組成物は、上記の有機溶媒に可溶性樹脂を含有していてもよい。具体的に、セルロース系樹脂、スチレン-アクリル樹脂、テルペンフェノール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ケトン樹脂、マレイン酸系樹脂、ロジン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ロジンエステル系樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、クマロンインデン樹脂、ノボラック樹脂、アルデヒド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、テルペン樹脂、アルキッド樹脂、ウレタン樹脂、アセタール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、及びキシレン樹脂が挙げられる。これらの樹脂を単独で用いてもよく、複数種を用いてもよい。

[0098] 上記のセルロース系樹脂として具体的に、ニトロセルロース；セルロースプロピオネート、セルロースブチレート、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートのような低級アシル基置換体；メチルセルロース及びエチルセルロースのような低級アルキル基置換体；硝酸セルロース；ヒドロキシプロピルセルロースを挙げる

ことができる。

[0099] これらセルロース樹脂は、ヒドロキシ基の置換度及び分子量の高低に応じて多様な種類が存在する。セルロース樹脂はインク組成物に要求される粘度に応じて適宜選択される。例えばセルロース樹脂のヒドロキシ基が炭素数2～8、好ましくは炭素数2～5としているエステル的一种又は複数種によってその全て又は部分的に修飾されているセルロースエステルが挙げられる。具体的にセルロースアセテートプロピオネート及びセルロースアセテートブチレートのようなセルロースの低級アシル基置換体が好ましい。セルロースアセテートブチレートは、アセチル基及びブチリル基の置換度を夫々2～20%及び32～53%としているものが特に好ましい。またセルロースアセテートプロピオネートは、アセチル基及びプロピオニル基の置換度を夫々0.5～10%及び35～55%としているものが特に好ましい。なお置換度は、グルコース1単位が有する3個のヒドロキシ基が全て置換されたものを100%として定義される。

[0100] スチレン-アクリル樹脂は、スチレン系モノマーとアクリル系モノマーとの共重合体であり、酸価を120以下、かつ分子量を3000～30000としていることが好ましい。スチレン系モノマーとして、スチレン、 α -メチルスチレン、及びビニルトルエンが挙げられる。またアクリル系モノマーとして、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、メタクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘキシル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、及びメタクリル酸-2-ヒドロキシプロピルが挙げられる。

[0101] スチレン-アクリル樹脂は市場で入手可能であり、例えば、ジョンクリル（登録商標）68、586、及び611（BASF社製）、ハイマー（登録

商標) SBM-100、及びハイマーSAM-955 (三洋化成社製)、並びにニカライト (登録商標) NC-6531、及びニカライトNC-6100 (日本カーバイド社製) が挙げられる。

[0102] テルペンフェノール樹脂は、 α -ピネン、 β -ピネン、及びジペンテンのようなテルペン類とフェノール及びビスフェノールのようなフェノール類との共重合体である。インク組成物への要求に応じてモノマーが選定された上で、各モノマーのモル比が設定される。テルペンフェノール樹脂は市場で入手可能であり、例えば、YP90及びYP90L; YSポリスターS145、#2100、#2115、#2130、T80、T100、T115、T130、及びT145; マイティエースG125及びG150 (以上、ヤスハラケミカル社製) が挙げられる。

[0103] ポリビニルブチラール樹脂は、ポリビニルアルコールとブチルアルデヒドとの共重合体である。インク組成物への要求に応じて、ブチラール化度、ヒドロキシ基及びアセチル基の含有率、及び重合度が設定される。ポリビニルブチラール樹脂は、インキ組成物の粘度及び溶剤への溶解性の観点から、比較的低い重合度であることが好ましい。ポリビニルブチラール樹脂は市場で入手可能であり、例えば、エスレック (登録商標) BL-1、BL-2、BL-3、BL-S、BM-1、BM-2、BM-5、BM-S、BH-3、BH-S、BX-1、BX-2、BX-5、BX-10、BX-55、及びBX-L (積水化学工業社製); デンカブチラール#2000-L、#3000-1、#3000-2、#3000-4、#3000-K、#4000-1、#4000-2、#5000-A、及び#6000-C (デンカ社製) が挙げられる。

[0104] ケトン樹脂は、ケトン化合物とホルムアルデヒドとの共重合体であり、平均分子量を3000以上としている高分子化合物であることが好ましい。ケトン樹脂は、水素化及び/又は末端基修飾のように化学的修飾が施されたものであってもよい。ケトン樹脂は市場で入手可能であり、例えば、ハイラック (登録商標) 111及び222 (昭和電工マテリアルズ社製); K-90

(荒川化学工業社製)が挙げられる。

[0105] マレイン酸系樹脂は、特にロジン変性マレイン酸樹脂であることが好ましい。ロジン変性マレイン酸樹脂はロジンとマレイン酸と多価アルコールとのポリエステルである。ロジン変性マレイン酸樹脂は市場で入手可能であり、例えば、ベッカサイト(登録商標)P-720及びJ-896(DIC社製)；テスポール(登録商標)1101、1103、1104、1105、1150、1151、1152、1155、1158、及び1161(昭和電工マテリアルズ社製)が挙げられる。

[0106] 本発明のインク組成物は、インクジェットプリンター、好ましくは産業用インクジェットプリンター、とりわけ荷電制御式であるコンティニュアス型インクジェットプリンター(CIJ)プリンターに好適に用いることができる。CIJプリンター用インク組成物は、所望の荷電量を得るのに荷電調整剤を含んでいることがある。本発明のインク組成物において、アゾ鉄錯体染料が高い電気伝導度を有していることに起因して十分な荷電量をインク組成物に付与しているため、通常、荷電調整剤を用いなくてもよい。一方、インク組成物にとりわけ高い荷電量が要求される場合、インク組成物は荷電調整剤を含んでいてもよい。

[0107] 荷電調整剤として、導電性塩、例えばリチウム、ナトリウム、及びカリウムのようなアルカリ金属の塩；マグネシウム及びカリウムのようなアルカリ土類金属の塩；アンモニウム塩及び第4級アンモニウム塩が挙げられる。具体的に、過塩素酸塩、チオシアン酸塩、ギ酸塩、酢酸塩、硫酸塩、スルホン酸塩、プロピオン酸塩、トリフルオロ酢酸塩、トリフラート(トリフルオロメタンスルホン酸塩)、ヘキサフルオロリン酸塩、ヘキサフルオロ-アンチモン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、ピクリン酸塩及びカルボン酸塩、テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラブチルアンモニウムブロミド、及びテトラフェニルホウ素4級アンモニウム塩が挙げられる。また、アルカリ金属ハロゲン化物及びアルカリ土類金属ハロゲン化物も挙げられる。このハロゲン化物として、フッ化物、塩化物、臭化物、及びヨ

ウ化物が挙げられる。インク組成物における荷電調整剤の含有率は、0.1～10質量%であり、0.1～5質量%であることが好ましく、0.3～3質量%であることがより好ましい。

- [0108] C I Jプリンターのノズルから吐出される際に液滴を所望の大きさとするのに、C I Jプリンター用インク組成物湿潤剤は湿潤剤を含んでいてもよい。湿潤剤として界面活性剤が挙げられ、具体的にアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤が挙げられる。
- [0109] アニオン性界面活性剤として、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルアリールスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールボレート脂肪酸エステル、及びポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステルが挙げられる。
- [0110] カチオン性界面活性剤として、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジニウム塩、及びアルキルイミダゾリウム塩が挙げられる。
- [0111] ノニオン性界面活性剤として、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系非イオン性活性剤、及びシリコーン系非イオン性活性剤が挙げられる。
- [0112] 両性界面活性剤として、アルキルベタイン、アルキルアミノオキサイド、及びホスファジルコリンが挙げられる。
- [0113] 本発明のインク組成物は、染料などの析出、沈降などのインク組成の変化

や変色などの保存安定性の低下を抑制するためにpH調整剤を含んでもよい。pH調整剤としては上記目的で添加され、インクのpHを7～8の範囲に制御できるものであれば特に限定されない。

[0114] 具体的にpH調整剤として、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミンなどの脂肪族置換アミン、メタノールアミン、ジメタノールアミン、トリメタノールアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミンなどのアルカノールアミンなどが挙げられる。変色を抑制する観点で特にトリエタノールアミンなどのアルカノールアミンが好ましい。

[0115] インク組成物は、荷電調整剤及び湿潤剤に加え又はこれらに代えて、印刷品質、インクの定着性、及びアゾ鉄錯体染料の溶解安定性を向上させるために、また所望の粘度及び表面張力を付与するために添加剤を含んでもよい。このような添加剤として、消泡剤、化学安定剤、UV安定剤、及び塩による腐食を阻害する安定化剤；殺菌剤及び防かび剤のようなバイオサイドが挙げられる。

[0116] インク組成物を製造する方法を説明する。アゾ鉄錯体染料、有機溶媒、樹脂、必要に応じて添加剤を密閉容器に入れて攪拌する。それによってこれらを均一に混合溶解し、その後、メンブレンフィルターで濾過する。必要に応じて混合溶解液を加熱してもよい。

[0117] インク組成物は、C I Jプリンターにおいて次のように使用される。インクタンクに溜められたインク組成物は、ポンプで吸い出されることによりプリンターヘッドに向かって流路を流れる。プリンターヘッドの末端に設けられたノズルからインク組成物の液滴が吐出される。インク組成物の液滴は帯電電極を通過することによって帯電し、さらに続けて偏向電極を通過する。インク組成物の液滴は、所望の文字や図形を描くように所定の配列に偏向されて偏向電極先を通過する印刷媒体へ到達する。それによって印刷媒体に文

字等が描かれる。例えば、ロット番号及び製造日や賞味期限のような日付が印刷媒体に印刷される。

[0118] 印刷媒体は、例えば、伝票、段ボール、商品パッケージ、及びプラスチックボトルである。プラスチックボトルを形成しているプラスチックとして、ポリエチレン及びポリプロピレンのようなポリオレフィン；ポリ塩化ビニル；ポリアミド及びPETのようなポリエステル；ポリカーボネート；ポリアセタール；ポリアクリレート；ポリウレタン；ポリエーテル；ポリスチレン；ポリイミドが挙げられる。

[0119] 本発明のインク組成物によれば、C I Jプリンターを用いることにより、ソーダ石灰ガラス及びホウ素化シリケートガラスのようなガラス；上記のプラスチック；アルミニウム、鉄、錫、及び銅のような金属に印刷できる。印刷媒体が金属である場合、金属表面をサンドブラストで粗面化したり、酸洗したりする前処理を行うことによって、良好な印刷が可能である。

[0120] インク組成物は、筆記具用インクとしても好適である。インク組成物が筆記具用インク、具体的にマーキングペン用インクとして用いられる場合、アゾ鉄錯体染料の含有率は5～10質量%であり、ボールペン用インクとして用いられる場合、15～25質量%である。

実施例

[0121] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本実施例において、%は質量%を意味する。

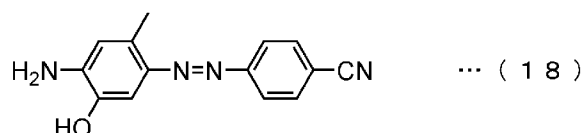
[0122] (調製例1：ジスアゾ色素D-1の合成)

p-アミノベンゾニトリル118.0g(1.0mol)と35%塩酸339gをイオン交換水592.0gに加え、氷浴下で-3℃まで冷却し、これに40%亜硝酸ナトリウム水溶液178gを徐々に加え、ジアゾ化反応を行い、ジアゾニウム塩溶液を得た。

[0123] 別のビーカーに2-アミノ-p-クレゾール123.0g(1.0mol)と35%塩酸104.0gをイオン交換水412gに加え、溶解させた。

これに1-ブタノール4gと氷140gを加えて2℃まで冷却し、ここへ先に調製したジアゾニウム塩溶液を徐々に滴下した。20%水酸化ナトリウム水溶液でpHを4.9に調整し、析出物を減圧濾過した。イオン交換水で洗浄し、下記化学式(18)で表されるモノアゾ化合物のウェットケーキ664gを得た。

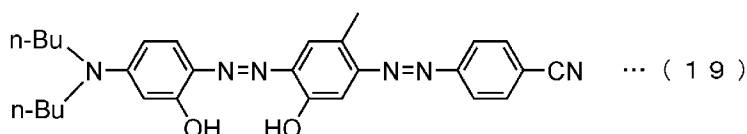
[0124] [化27]



[0125] 先に得たモノアゾ化合物のウェットケーキ304g(0.42mol)をイオン交換水402gに加え攪拌分散させた。そこに48%水酸化カリウム水溶液49gを徐々に加えた。30分間攪拌した後にイオン交換水126gと氷84gを加え、さらに30分攪拌した。攪拌終了後、40%亜硝酸ナトリウム水溶液75gを加えて5分間攪拌した。次に35%塩酸153gを、滴下ロートを用いて滴下した。滴下後、約1時間攪拌してジアゾニウム塩溶液を得た。

[0126] 別のビーカーにN,N-ジブチルアミノフェノール88g(0.40mol)と48%水酸化カリウム水溶液133gをメタノール1332gに加え、氷冷下で攪拌して溶解させた。ここへ先に得たジアゾニウム塩溶液を滴下して、12時間攪拌した。析出物を減圧濾過し、イオン交換水で洗浄を行い、409gのウェットケーキを得た。これを80℃で乾燥して146gの下記化学式(19)で表されるジスアゾ色素D-1の163.6gを得た。

[0127] [化28]



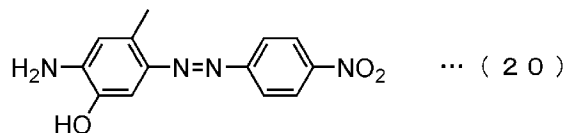
[0128] (調製例2:ジスアゾ色素D-2の合成)

p-ニトロアニリン107.5g(0.78mol)と35%塩酸290

gをイオン交換水200.0gに加え、攪拌しながら65℃に昇温した。1時間攪拌後、氷浴下-3℃まで冷却した。これに40%亜硝酸ナトリウム水溶液138.5gを徐々に加え、ジアゾ化反応を行い、ジアゾニウム塩溶液を得た。

[0129] 別のビーカーに2-アミノ-p-クレゾール96.0g(0.78mol)と35%塩酸81.0gをイオン交換水500gに加え、溶解させた。さらに1-ブタノール4gと氷140gを加えて氷浴下2℃まで冷却し、ここへ先に調製したジアゾニウム塩溶液を徐々に滴下した。20%水酸化ナトリウム水溶液でpHを4.8に調整し、析出物を減圧濾過した。イオン交換水で洗浄し、下記化学式(20)で表されるモノアゾ化合物のウェットケーキ163.1gを得た。

[0130] [化29]

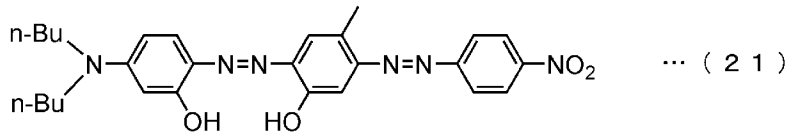


[0131] 先に得たモノアゾ化合物のウェットケーキ162g(0.60mol)と35%塩酸147.5gとをN,N-ジメチルホルムアミド1643gに加え、攪拌しながら60℃まで昇温し溶解させた。塊状物がないことを目視で確認した後、氷浴下20℃まで冷却した。そこに40%亜硝酸ナトリウム水溶液105.7gを徐々に加え、室温で2時間攪拌してジアゾニウム塩溶液を得た。

[0132] 別のビーカーにN,N-ジブチル-アミノフェノール131.7g(0.60mol)と48%水酸化カリウム水溶液133gをメタノール1200gに加え、氷浴下で攪拌して溶解させた。ここへ先に得たジアゾニウム塩溶液を滴下して、12時間攪拌した。析出物を減圧濾過し、イオン交換水で洗浄を行い、409gのウェットケーキを得た。これを80℃で乾燥して、下記化学式(21)で表されるジスアゾ色素D-2の75.2gを得た。

[0133]

[化30]

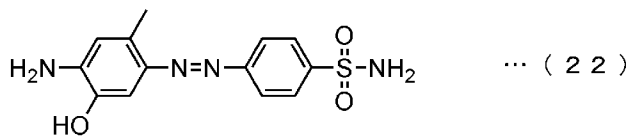


[0134] (調製例3：ジスアゾ色素D-3の合成)

p-アミノベンゼンスルホンアミド172g (1.00mol)と35%塩酸271gとをイオン交換水600.0gに加え、氷浴下-3℃まで冷却した。これに40%亜硝酸ナトリウム水溶液179.3gを徐々に加えた。さらに尿素2.4g加えてジアゾ化反応を行い、ジアゾニウム塩溶液を得た。

[0135] 別のビーカーに2-アミノ-p-クレゾール123.4g (1.00mol)と35%塩酸125.0gをイオン交換水440gに加え、溶解させた。1-ブタノール4gと氷140gを加えて氷浴下2℃まで冷却し、ここへ先に調製したジアゾニウム溶液を徐々に滴下した。20%水酸化ナトリウム水溶液でpHを4.8に調整し、析出物を減圧濾過した。イオン交換水で洗浄し、下記化学式(22)で表されるモノアゾ化合物のウェットケーキ719.5gを得た。

[0136] [化31]

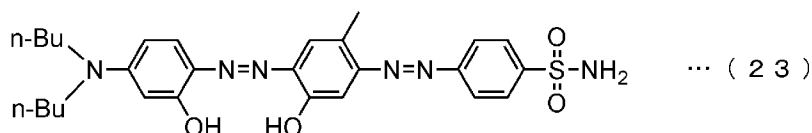


[0137] 先に得たモノアゾ化合物のウェットケーキ700g (0.90mol)をイオン交換水700gに分散した後、48%水酸化ナトリウム水溶液82.7gを徐々に加え、1時間攪拌を行った。氷浴下で氷700gを加え、1℃まで冷却した後、40%亜硝酸ナトリウム水溶液162.0gを徐々に加えた。しばらく攪拌した後、氷を300g加え、そこに35%塩酸287.0gを徐々に加えて、室温で2時間攪拌してジアゾニウム塩溶液を得た。

[0138] 別のビーカーにN,N-ジブチルアミノフェノール193.2g (0.88mol)と48%水酸化ナトリウム水溶液217.5gをメタノール6

90 g に加え、氷冷下で攪拌して溶解させた。ここへ先に得たジアゾニウム塩溶液を滴下して、12時間攪拌した。35%塩酸を用いて、pH 4.0 に調整した後35℃まで昇温し、1時間攪拌した。析出物を減圧濾過し、イオン交換水で洗浄を行い、441.1 g のウェットケーキを得た。これを80℃で乾燥して、下記化学式(23)で表されるジスアゾ色素D-3の175.2 g を得た。

[0139] [化32]

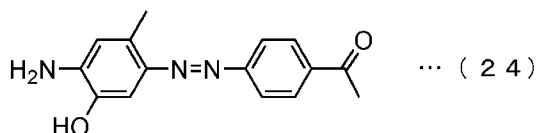


[0140] (調製例4：ジスアゾ色素D-4の合成)

4-アセトアミノフェノン67.6 g (0.50 mol) と35%塩酸114.6 g とをイオン交換水688.0 g に加え、氷浴下-3℃まで冷却した。これに40%亜硝酸ナトリウム水溶液90.6 g を徐々に加え、ジアゾ化反応を行った。1時間攪拌後、チオ尿素1.9 g を加え、ジアゾニウム塩溶液を得た。

[0141] 別のビーカーに2-アミノ-p-クレゾール61.6 g (0.50 mol) と35%塩酸52.1 g をメタノール1111 g に加え、溶解させた。氷浴下5℃まで冷却後、ここへ先に調製したジアゾニウム溶液を徐々に滴下した。析出物を減圧濾過し、イオン交換水で洗浄し、80℃で乾燥し、下記化学式(24)で表されるモノアゾ化合物56.3 g を得た。

[0142] [化33]

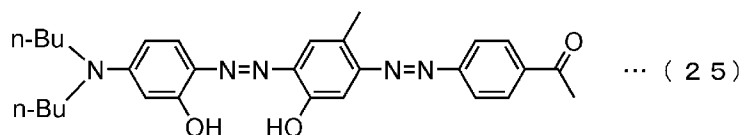


[0143] 先に得たモノアゾ化合物56.0 g (0.18 mol) と35%塩酸45.4 g をN,N-ジメチルホルムアミド溶液415 g に加え、氷浴下、氷84 g を加え2℃まで冷却した。そこに40%亜硝酸ナトリウム水溶液32.6 g をゆっくり加えて1時間攪拌し、スルファミン酸1.8 g を加えてジア

ゾニウム塩溶液を得た。

[0144] 別のビーカーにN, N-ジブチルアミノフェノール40.6g (0.18mol)と20%水酸化ナトリウム水溶液79.1gをメタノール612.1gに加え、氷冷下で攪拌して溶解させた。ここへ先に得たジアゾニウム塩溶液を滴下して、3時間攪拌した。析出物を減圧濾過し、メタノールで洗浄を行い、これを80℃で乾燥して下記化学式(25)で表されるジスアゾ色素D-4の15.9gを得た。

[0145] [化34]

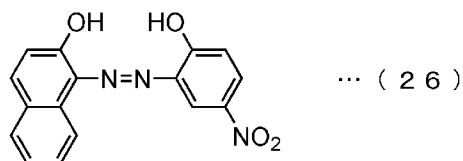


[0146] (調製例5:モノアゾ色素M-1の合成)

5-ニトロ-2-アミノフェノール7.5g (0.05mol)と、35%塩酸13.6gとを、50.0gのイソプロパノールに加え溶解させ、氷浴下、40%亜硝酸ナトリウム水溶液8.0gを徐々に加え、ジアゾ化してジアゾニウム塩溶液を得た。

[0147] 別のビーカーに水200gを入れ、そこへ20%水酸化ナトリウム水溶液26.1gを加え、さらに2-ナフトール6.6gを加えて分散させた。この分散液に先に調製したジアゾニウム塩を滴下し、3時間反応させた。その後、pH2.8に調整して析出したモノアゾ化合物を濾過して水洗し、下記化学式(26)で表されるモノアゾ色素M-1のウェットケーキ82.5gを得た。

[0148] [化35]



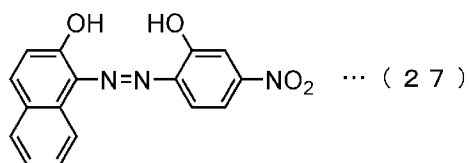
[0149] (調製例6:モノアゾ色素M-2の合成)

4-ニトロ-2-アミノフェノール7.5g (0.05mol)と、35

%塩酸 13.6 g とを、50.0 g のイソプロパノールに加え溶解させ、氷浴下、40%亜硝酸ナトリウム水溶液 8.0 g を徐々に加え、ジアゾ化してジアゾニウム塩溶液を得た。

[0150] 別のビーカーに水 200 g を入れ、そこへ 20%水酸化ナトリウム水溶液 26.1 g を加え、さらに 2-ナフトール 6.6 g (0.05 mol) を加えて分散させ、この分散液に先に調製したジアゾニウム塩を滴下し、3時間反応させた。その後、pH 2.8 に調整して析出したモノアゾ化合物を濾過して水洗し、下記化学式 (27) で表されるモノアゾ色素 M-2 のウェットケーキ 81.8 g を得た。

[0151] [化36]

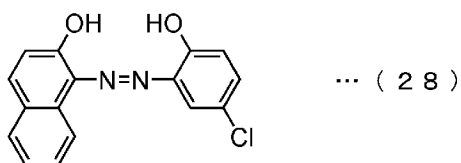


[0152] (調製例 7 : モノアゾ色素 M-3 の合成)

4-クロロ-2-アミノフェノール 7.0 g (0.05 mol) と、35%塩酸 13.6 g とを、50.0 g のイソプロパノールに加え溶解させ、氷浴下、40%亜硝酸ナトリウム水溶液 8.0 g を徐々に加え、ジアゾ化してジアゾニウム塩溶液を得た。

[0153] 別のビーカーに水 200 g を入れ、そこへ 20%水酸化ナトリウム水溶液 26.1 g を加え、さらに 2-ナフトール 6.6 g (0.05 mol) を加えて分散させ、この分散液に先に調製したジアゾニウム塩を滴下し、3時間反応させた。その後、pH 2.8 に調整して析出したモノアゾ化合物を濾過して水洗し、下記化学式 (28) で表されるモノアゾ色素 M-3 のウェットケーキ 80.1 g を得た。

[化37]

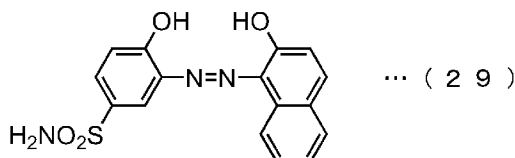


[0154] (調製例8：モノアゾ色素M-4の合成)

4-クロロ-2-アミノフェノール7.0g(0.05mol)と、35%塩酸13.6gとを、50.0gのイソプロパノールに加え溶解させ、氷浴下、40%亜硝酸ナトリウム水溶液8.0gを徐々に加え、ジアゾ化してジアゾニウム塩溶液を得た。

[0155] 別のビーカーに水200gを入れ、そこへ20%水酸化ナトリウム水溶液26.1gを加え、さらに2-ナフトール6.6g(0.05mol)を加えて分散させ、この分散液に先に調製したジアゾニウム塩を滴下し、3時間反応させた。その後、pH2.8に調整して析出したモノアゾ化合物を濾過して水洗し、下記化学式(29)で表されるモノアゾ色素M-3のウェットケーキ80.1gを得た。

[化38]

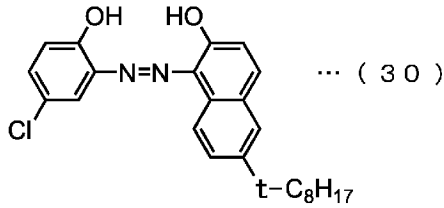


[0156] (調製例9：モノアゾ色素M-5の合成)

4-クロロ-2-アミノフェノール34.0g(0.24mol)と、35%塩酸82.2gとを、182.0gのイソプロパノールに加え溶解させ、氷浴下、40%亜硝酸ナトリウム水溶液48.9gを徐々に加え、ジアゾ化してジアゾニウム塩溶液を得た。

[0157] 別のビーカーにイソプロパノール182gを入れ、そこへ20%水酸化ナトリウム水溶液107.2gを加え、さらに6-tert-オクチル-2-ナフトール60.7g(0.24mol)を加えて溶解させ、この溶液に先に調製したジアゾニウム塩を滴下し、2時間反応させた。その後、析出物を濾過、水洗、及び乾燥して下記化学式(30)で表されるモノアゾ色素M-5の93.5gを得た。

[化39]

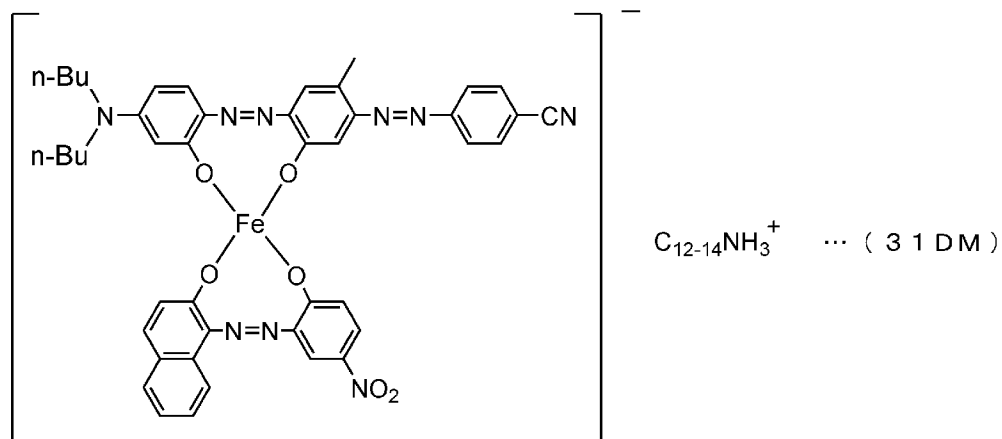


[0158] (実施例1：アゾ鉄錯体染料A-1の合成)

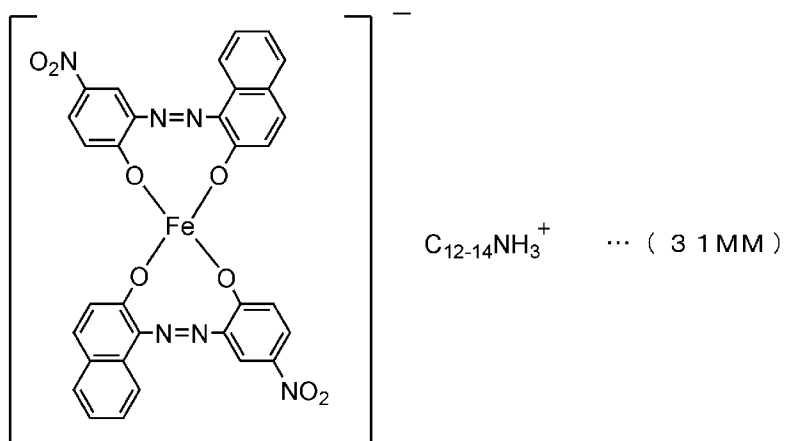
調製例1で得られたジスアゾ色素D-1の5.3g(0.011mol)と、調製例5で得られたモノアゾ色素M-1のウェットケーキ22.1g(含水率40%、0.043mol)とをN,N-ジメチルホルムアミド溶液120gに加え、55℃で1時間攪拌した(ジスアゾ色素：モノアゾ色素=2：8mol)。そこへ41%硫酸第二鉄水溶液12.4g(0.013mol)を滴下し、滴下終了後120℃まで昇温し3時間攪拌した。反応終了後、室温まで放冷し、そこへ20%水酸化ナトリウム水溶液9.0gを加えてpHを10.0に調整し、その反応液に5%tert-アルキル(C₁₂~C₁₄)一級アミン(ダウケミカル社製；商品名PRIMENE 81-R)水溶液103.6gを徐々に加え、40℃で1時間加熱攪拌した。その後、析出物を濾過、水洗、及び乾燥し、下記化学式(31DM)で表されるジスアゾーモノアゾ鉄錯体(DM体)、下記化学式(31MM)で表されるモノアゾーモノアゾ鉄錯体(MM体)、及び下記化学式(31DD)で表されるジスアゾージスアゾ鉄錯体(DD体)を含むアゾ鉄錯体染料A-1の23.1gを得た。

[0159]

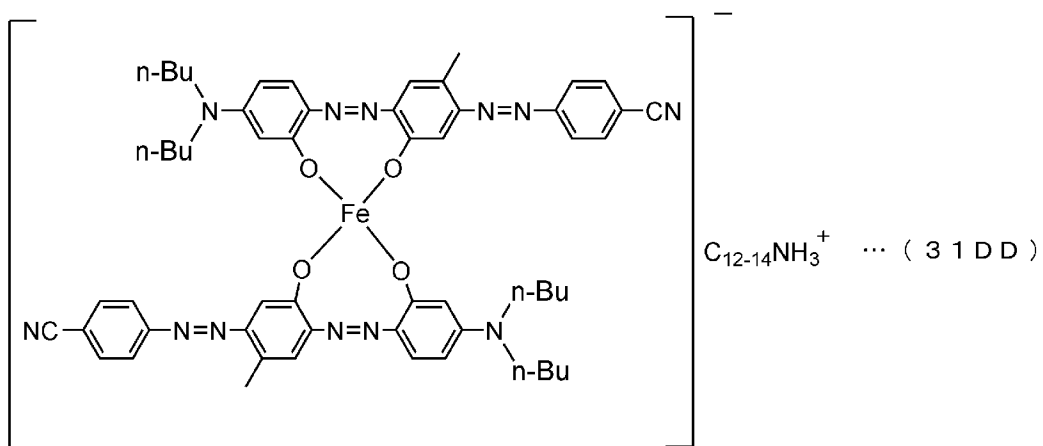
[化40]



[0160] [化41]



[0161] [化42]



[0162] (吸光度の測定)

メチルエチルケトン中にアゾ鉄錯体染料A-1を10mg/1000ml

(10 ppm) の濃度になるように溶液を調製した。この溶液について、紫外可視分光光度計（島津製作所社製；商品名UV-1700）を用い、吸光度を測定した。アゾ鉄錯体染料A-1の可視吸収スペクトルを図1に示す。アゾ鉄錯体染料A-1を5%濃度に調整した溶液は十分な黒色を呈した。

[0163]（電気伝導度の測定）

アゾ鉄錯体染料A-1のメチルエチルケトン6%溶液を調製し、電気伝導度計（Eutech Instruments社製；商品名CyberScan CON100）を用いて測定した。その結果、電気伝導度Kは1530 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。さらにアゾ鉄錯体染料A-1のメチルエチルケトン6%溶液を調製し、電気伝導度計（Knick社製；商品名Conductell 4USF-PG120）を用いて測定した。その結果、電気伝導度Kは1530 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。

[0164]（アルカリ金属イオン含有量の測定）

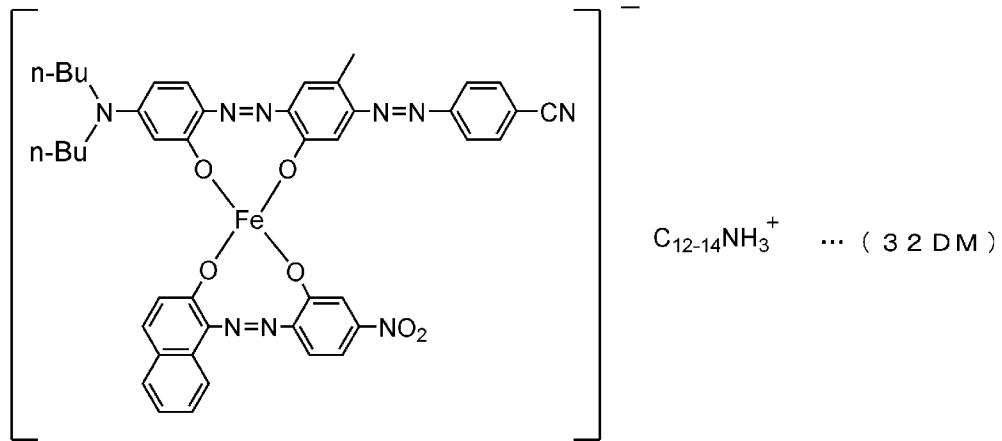
原子吸光分光光度計（バリアンテクノロジーズジャパンリミテッド社製；商品名SpectrAA-220FS）を用い、アゾ鉄錯体染料中のアルカリ金属イオン（Naイオン）含有量を測定した。その結果、アルカリ金属イオンの含有量は1000 ppm以下であった。

[0165]（実施例2：アゾ鉄錯体染料A-2の合成）

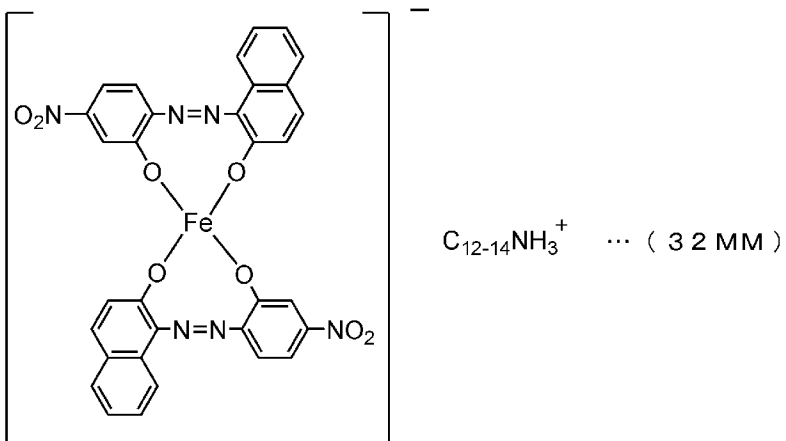
調製例1で得られたジスアゾ色素D-1の9.69g（0.020mol）と、調製例6で得られたモノアゾ色素M-2のウェットケーキ10.6g（含水率42%、0.020mol）とをN,N-ジメチルホルムアミド溶液100gに加え、55℃で1時間攪拌した（ジスアゾ色素：モノアゾ色素=5:5mol）。そこへ41%硫酸第二鉄水溶液9.5g（0.010mol）を滴下し、滴下終了後120℃まで昇温し3時間攪拌した。反応終了後、室温まで放冷し、そこへ20%水酸化ナトリウム水溶液9.0gを加えてpHを10.1に調整し、その反応液に5%tert-アルキル（C₁₂~C₁₄）一級アミン（ダウケミカル社製；商品名PRIMENE 81-R）水溶液80.6gを徐々に加え、40℃で1時間加熱攪拌した。その後、析

出物を濾過、水洗、及び乾燥し、下記化学式（32DM）で表されるDM体、下記化学式（32MM）で表されるMM体、及び下記化学式（32DD）で表されるDD体を含むアゾ鉄錯体染料A-2の15.6gを得た。

[0166] [化43]

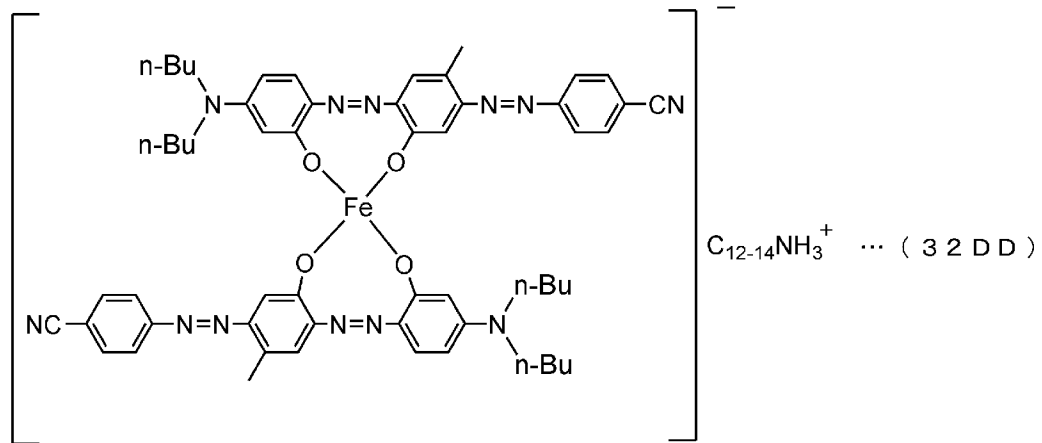


[0167] [化44]



[0168]

[化45]



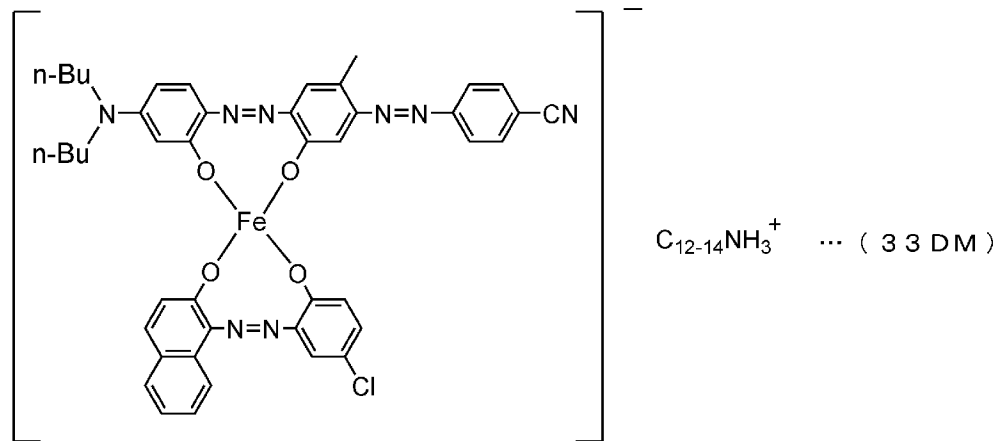
[0169] アゾ鉄錯体染料 A-2 の吸光度、電気伝導度、及びアルカリ金属イオン含有量を、アゾ鉄錯体染料 A-1 と同様に測定した。アゾ鉄錯体染料 A-2 の可視吸収スペクトルを図 2 に示す。アゾ鉄錯体染料 A-2 を 5%濃度に調整した溶液は十分な黒色を呈した。またアゾ鉄錯体染料 A-2 の電気伝導度 K は $908 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、アルカリ金属イオン含有量は 1000 ppm 以下であった。

[0170] (実施例 3 : アゾ鉄錯体染料 A-3 の合成)

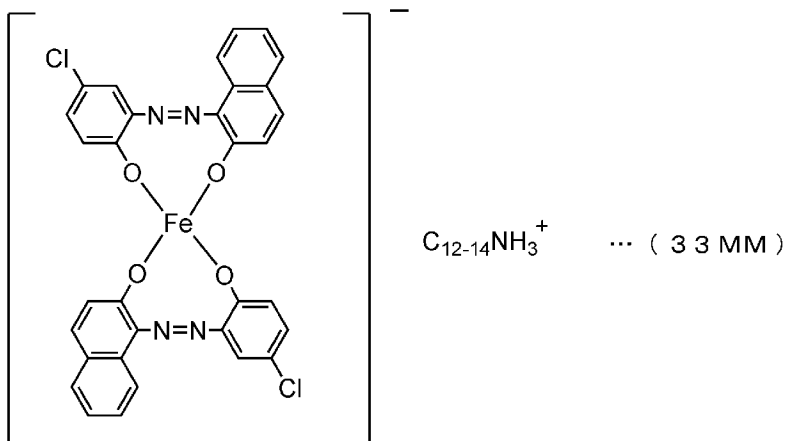
調製例 1 で得られたジスアゾ色素 D-1 の 5.33 g (0.011 mol) と、調製例 7 で得られたモノアゾ色素 M-3 のウェットケーキ 21.9 g (含水率 40%、 0.044 mol) とを N,N-ジメチルホルムアミド溶液 100 g に加え、 55°C で 1 時間攪拌した (ジスアゾ色素 : モノアゾ色素 = $2 : 8 \text{ mol}$)。そこへ 41%硫酸第二鉄水溶液 12.9 g (0.013 mol) を滴下し、滴下終了後 120°C まで昇温し 3 時間攪拌した。反応終了後、室温まで放冷し、20%水酸化ナトリウム水溶液 9.0 g を加えて pH を 10.2 に調整し、その反応液に 5% tert-アルキル ($\text{C}_{12}\sim\text{C}_{14}$) 一級アミン (ダウケミカル社製 ; 商品名 PRIMENE 81-R) 水溶液 103.0 g を徐々に加え、 40°C で 1 時間加熱攪拌した。その後、析出物を濾過、水洗、及び乾燥し、下記化学式 (33DM) で表される DM 体、下記化学式 (33MM) で表される MM 体、及び下記化学式 (33DD) で

表されるDD体を含むアゾ鉄錯体染料A-3の17.8gを得た。

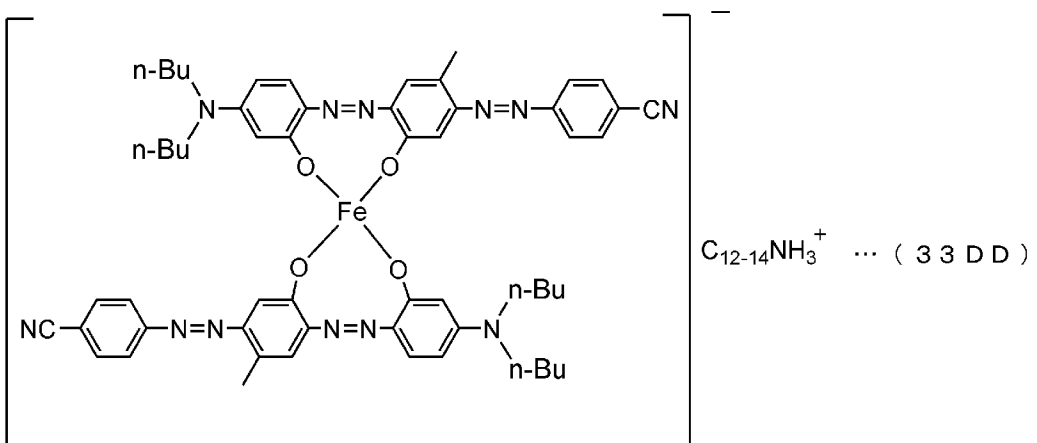
[0171] [化46]



[0172] [化47]



[0173] [化48]



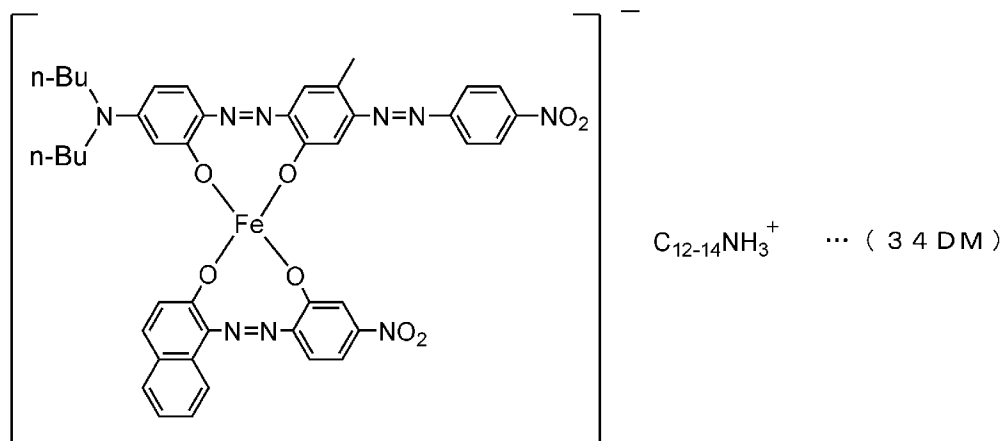
[0174] アゾ鉄錯体染料A-3の吸光度、電気伝導度、及びアルカリ金属イオン含

有量を、アゾ鉄錯体染料 A-1 と同様に測定した。アゾ鉄錯体染料 A-3 の可視吸収スペクトルを図 3 に示す。アゾ鉄錯体染料 A-3 を 5% 濃度に調整した溶液は十分な黒色を呈した。またアゾ鉄錯体染料 A-3 の電気伝導度 K は $1260 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、アルカリ金属イオン含有量は 1000ppm 以下であった。

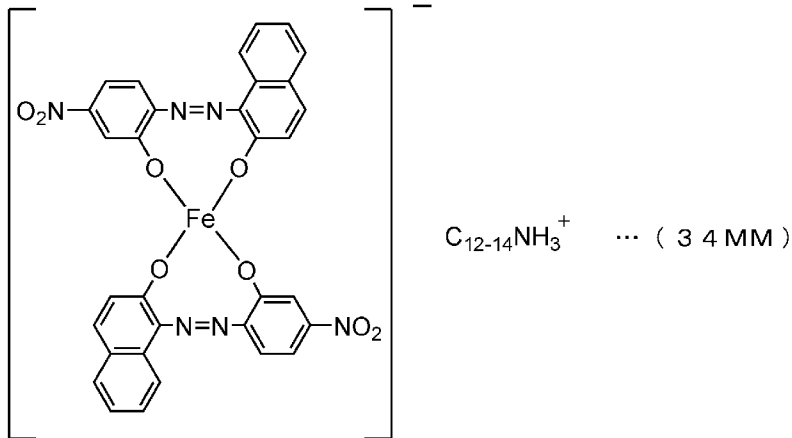
[0175] (実施例 4 : アゾ鉄錯体染料 A-4 の合成)

調製例 2 で得られたジスアゾ色素 D-2 の 5.55g (0.011mol) と調製例 6 で得られたモノアゾ配位子 M-2 のウェットケーキ 21.9g (含水率 40%、 0.043mol) とを N,N-ジメチルホルムアミド溶液 100g に加え、 55°C で 1 時間攪拌した (ジスアゾ色素 : モノアゾ色素 = $2 : 8 \text{mol}$)。そこへ 41% 硫酸第二鉄水溶液 12.4g (0.013mol) を滴下し、滴下終了後 120°C まで昇温し 3 時間攪拌した。反応終了後、室温まで放冷し、20% 水酸化ナトリウム水溶液 9.0g を加えて pH を 10.1 に調整し、その反応液に 5% tert-アルキル ($\text{C}_{12}\sim\text{C}_{14}$) 一級アミン (ダウケミカル社製 ; 商品名 PRIMENE 81-R) 水溶液 102.8g を徐々に加え、 40°C で 1 時間加熱攪拌した。その後、析出物を濾過、水洗、及び乾燥し、下記化学式 (34DM) で表される DM 体、下記化学式 (34MM) で表される MM 体、及び下記化学式 (34DD) で表される DD 体を含むアゾ鉄錯体染料 A-4 の 16.5g を得た。

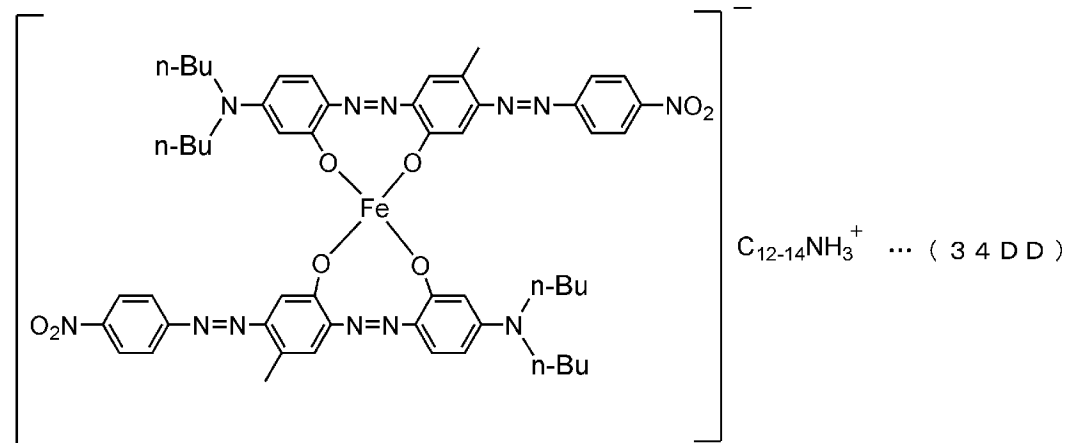
[0176] [化49]



[0177] [化50]



[0178] [化51]



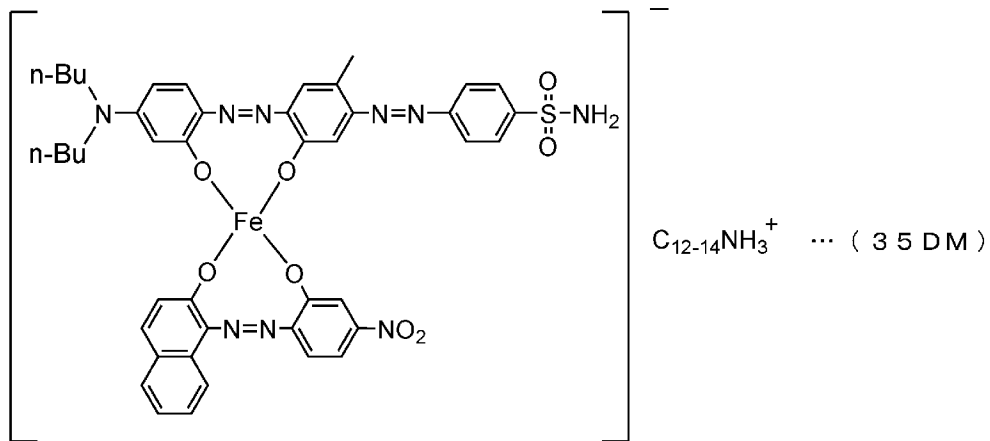
[0179] アゾ鉄錯体染料 A-4 の吸光度、電気伝導度、及びアルカリ金属イオン含有量を、アゾ鉄錯体染料 A-1 と同様に測定した。アゾ鉄錯体染料 A-4 の可視吸収スペクトルを図 4 に示す。アゾ鉄錯体染料 A-4 を 5%濃度に調整した溶液は十分な黒色を呈した。またアゾ鉄錯体染料 A-4 の電気伝導度 K は $1275 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、アルカリ金属イオン含有量は 1000 ppm 以下であった。

[0180] (実施例 5 ; アゾ鉄錯体染料 A-5 の合成)

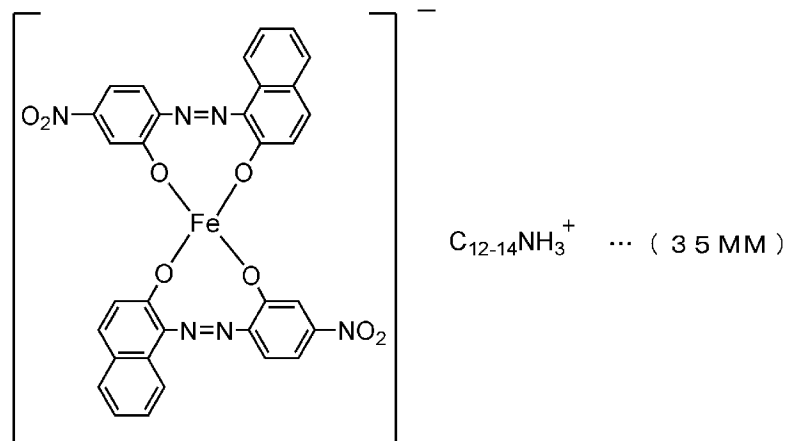
調製例 3 で得られたジスアゾ色素 D-3 の 12.9 g (0.024 mol) と、調製例 6 で得られたモノアゾ色素 M-2 のウェットケーキ 18.7 g (含水率 40%、 0.036 mol) とを N,N-ジメチルホルムアミド溶液 120 g に加え、 55°C で 1 時間攪拌した (ジスアゾ色素 : モノアゾ色素

= 4 : 6 mol)。そこへ41%硫酸第二鉄水溶液15.0g(0.015 mol)を滴下し、滴下終了後120℃まで昇温し3時間攪拌した。反応終了後、室温まで放冷し、20%水酸化ナトリウム水溶液9.0gを加えてpHを9.9に調整し、その反応液に5%tert-アルキル(C₁₂~C₁₄)一級アミン(ダウケミカル社製;商品名PRIMENE 81-R)水溶液125.3gを徐々に加え、40℃で1時間加熱攪拌した。その後、析出物を濾過、水洗、及び乾燥し、下記化学式(35DM)で表されるDM体、下記化学式(35MM)で表されるMM体、及び下記化学式(35DD)で表されるDD体を含むアゾ鉄錯体染料A-5の15.9gを得た。

[0181] [化52]

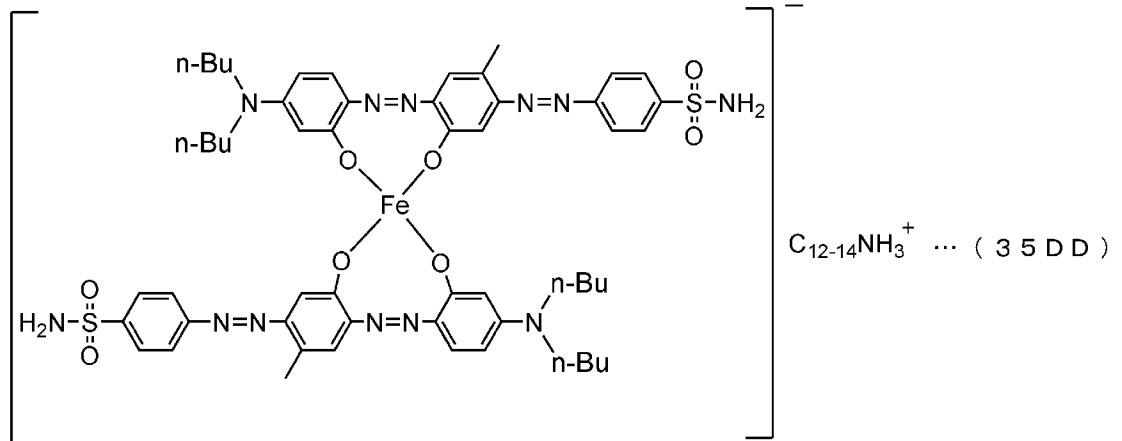


[0182] [化53]



[0183]

[化54]



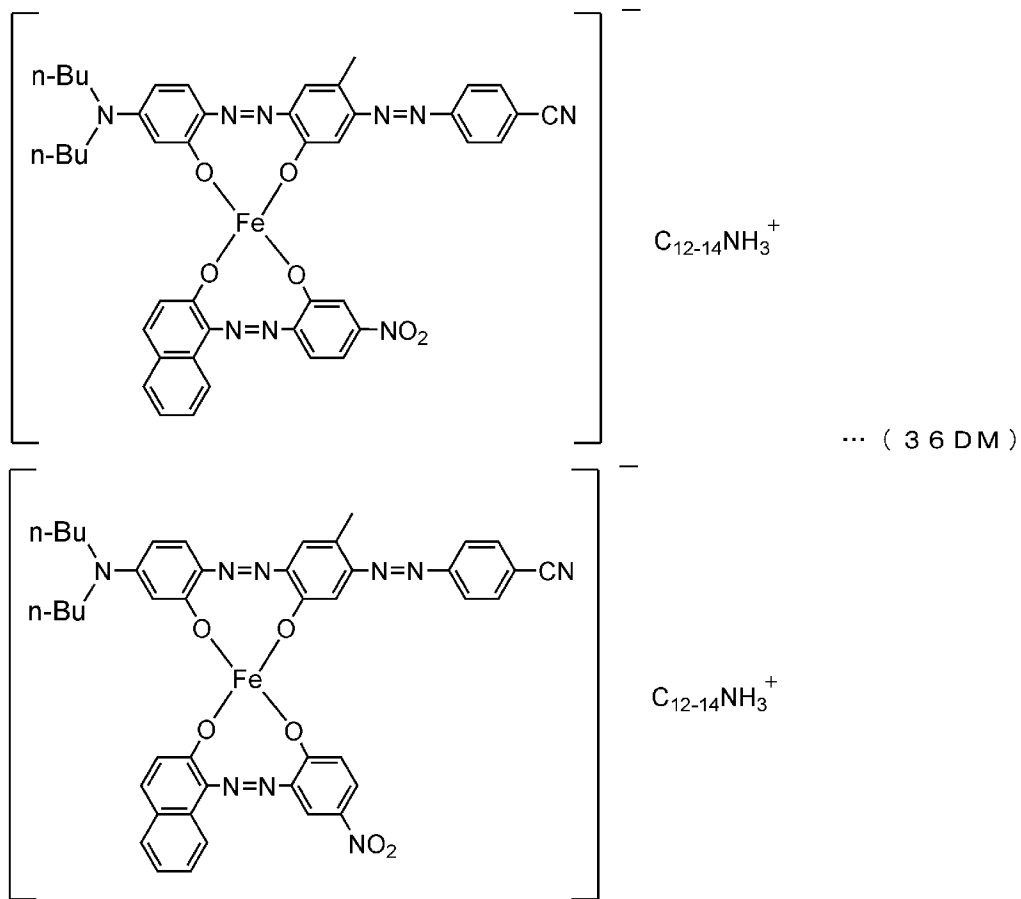
[0184] アゾ鉄錯体染料 A-5 の吸光度、電気伝導度、及びアルカリ金属イオン含有量を、アゾ鉄錯体染料 A-1 と同様に測定した。アゾ鉄錯体染料 A-5 の可視吸収スペクトルを図 5 に示す。アゾ鉄錯体染料 A-5 を 5%濃度に調整した溶液は十分な黒色を呈した。またアゾ鉄錯体染料 A-5 の電気伝導度 K は $920 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、アルカリ金属イオン含有量は 1000ppm 以下であった。

[0185] (実施例 6 : アゾ鉄錯体染料 A-6 の合成)

調製例 1 で得られたジスアゾ色素 D-1 の 5.3g (0.011mol) と、調製例 5 で得られたモノアゾ色素 M-1 のウェットケーキ 11.2g (含水率 40%、 0.022mol) と、調製例 6 で得られたモノアゾ色素 M-2 のウェットケーキ 11.6g (含水率 42%、 0.022mol) とを N, N-ジメチルホルムアミド溶液 120g に加え、 55°C で 1 時間攪拌した (ジスアゾ色素 : モノアゾ色素 1 : モノアゾ色素 2 = 2 : 4 : 4 mol)。そこへ 41%硫酸第二鉄水溶液 12.4g (0.013mol) を滴下し、滴下終了後 120°C まで昇温し 3 時間攪拌した。反応終了後、室温まで放冷し、20%水酸化ナトリウム水溶液 9.0g を加えて pH を 10.1 に調整し、その反応液に 5% tert-アルキル ($\text{C}_{12}\sim\text{C}_{14}$) 一級アミン (ダウケミカル社製 ; 商品名 PRIMENE 81-R) 水溶液 100.4g を徐々に加え、 40°C で 1 時間加熱攪拌した。その後、析出物を濾過、水洗、

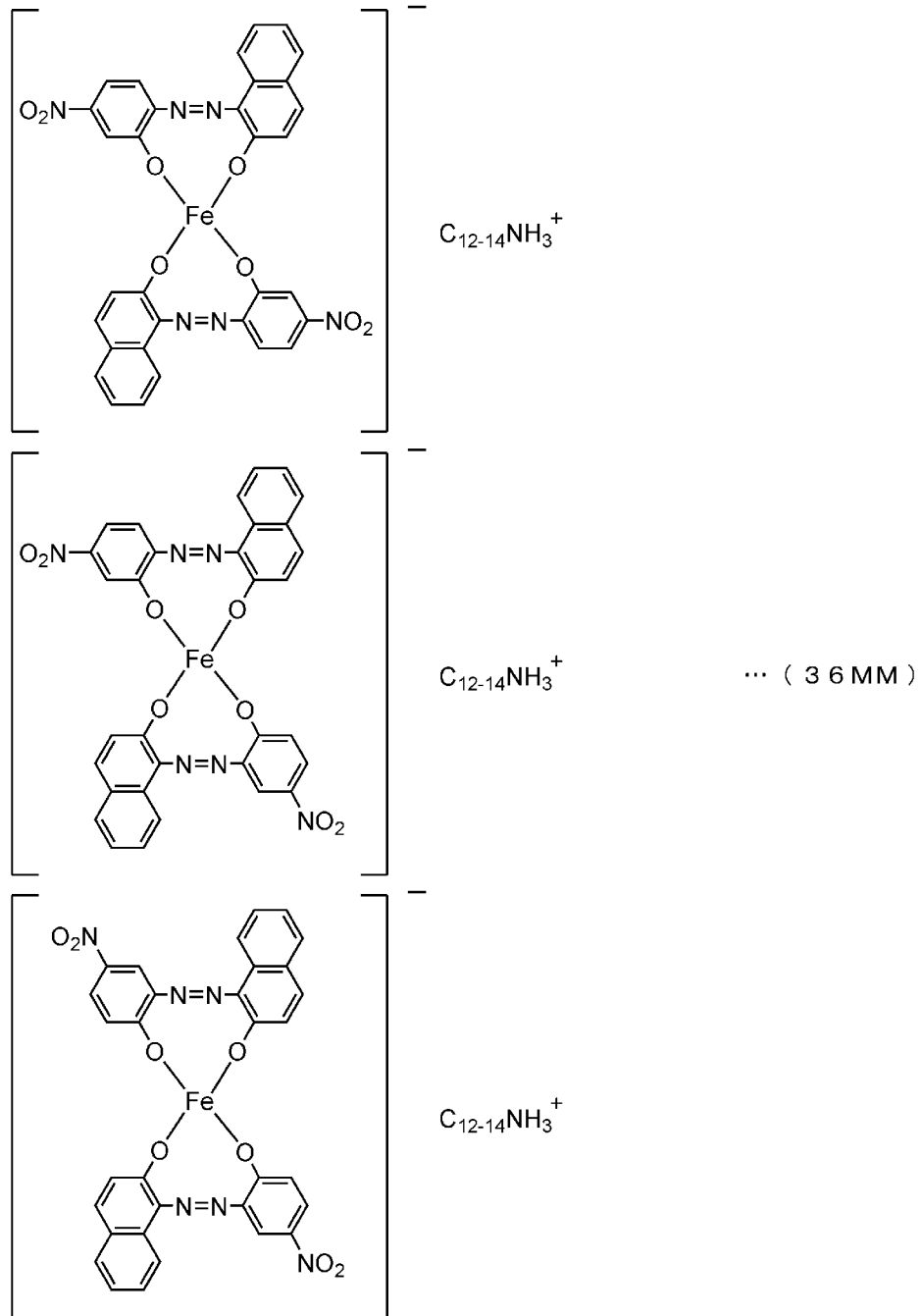
及び乾燥し、下記化学式（36DM）で表されるDM体、下記化学式（36MM）で表されるMM体、及び下記化学式（36DD）で表されるDD体を含むアゾ鉄錯体染料A-6の14.4gを得た。

[0186] [化55]



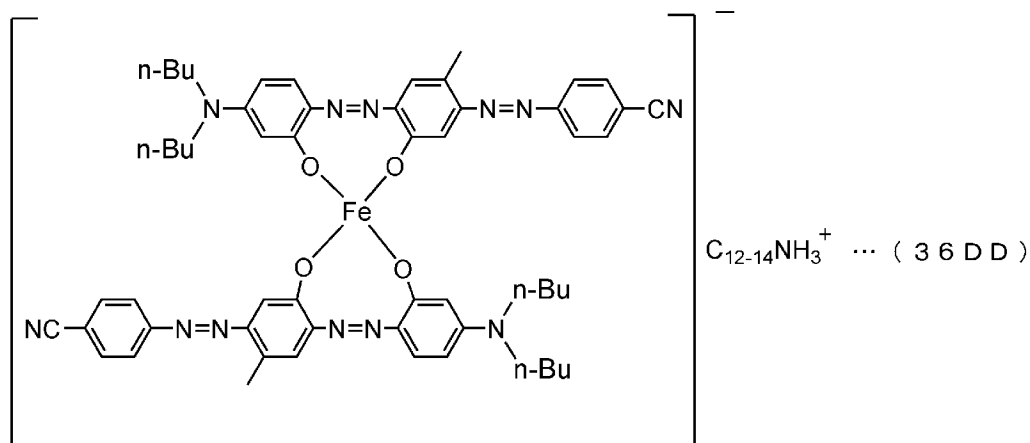
[0187]

[化56]



[0188]

[化57]



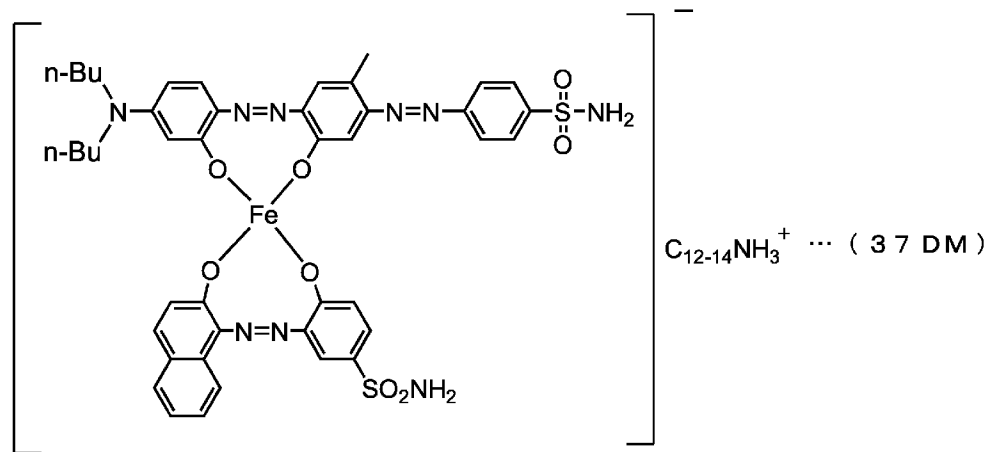
[0189] アゾ鉄錯体染料 A-6 の吸光度、電気伝導度、及びアルカリ金属イオン含有量を、アゾ鉄錯体染料 A-1 と同様に測定した。アゾ鉄錯体染料 A-6 の可視吸収スペクトルを図 6 に示す。同図から分かるように、アゾ鉄錯体染料 A-6 を 5% 濃度に調整した溶液は十分な黒色を呈した。またアゾ鉄錯体染料 A-6 の電気伝導度 K は $1450 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、アルカリ金属イオン含有量は 1000 ppm 以下であった。

[0190] (実施例 7 ; アゾ鉄錯体染料 A-7 の合成)

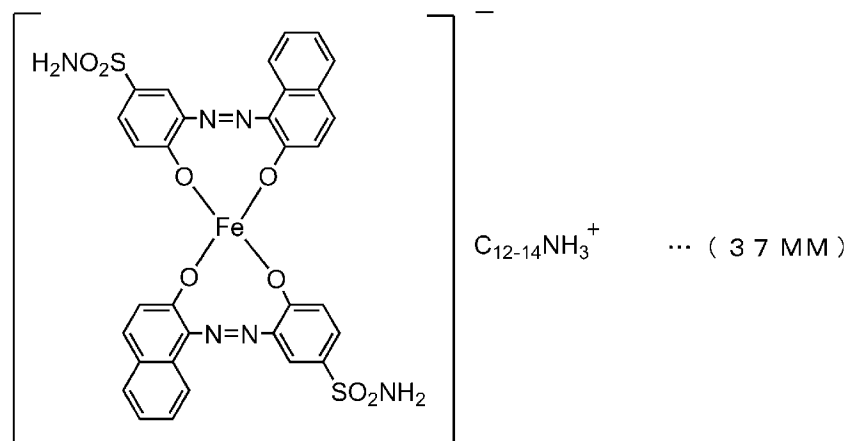
調製例 5 で得られたジスアゾ色素 D-3 の 12.9 g (0.024 mol) と、調製例 8 で得られたモノアゾ色素 M-4 のウェットケーキ 32.0 g (含水率 40%、 0.056 mol)、イオン交換水 200 g 、*n*-ブタノール 12 g 、20% 水酸化ナトリウム水溶液 48 g を加え、 70°C で 30 分間攪拌した (ジスアゾ色素 : モノアゾ色素 = 3 : 7 mol)。そこへ 41% 硫酸第二鉄水溶液 20.0 g (0.021 mol) を滴下し、滴下終了後 90°C まで昇温し 3 時間攪拌した。反応終了後、室温まで放冷し、その反応液に 5% *tert*-アルキル ($\text{C}_{12}\sim\text{C}_{14}$) 一級アミン (ダウケミカル社製 ; 商品名 PRIMENE 81-R) 水溶液 191.3 g を徐々に加え、 40°C で 1 時間加熱攪拌した。その後、析出物を濾過、水洗、及び乾燥し、下記化学式 (37DM) で表される DM 体、下記化学式 (37MM) で表される MM 体、及び下記化学式 (37DD) で表される DD 体を含むアゾ鉄錯体染

料A-7の40.2gを得た。

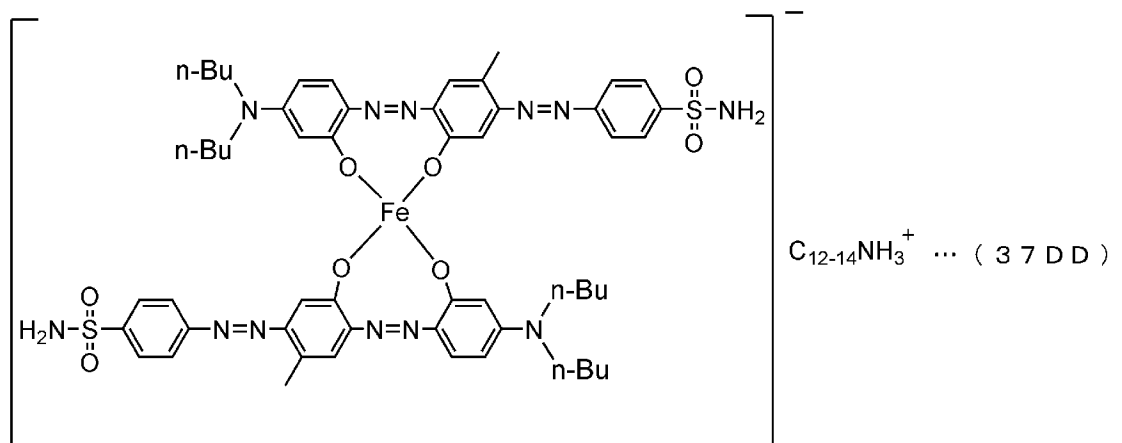
[0191] [化58]



[0192] [化59]



[0193] [化60]



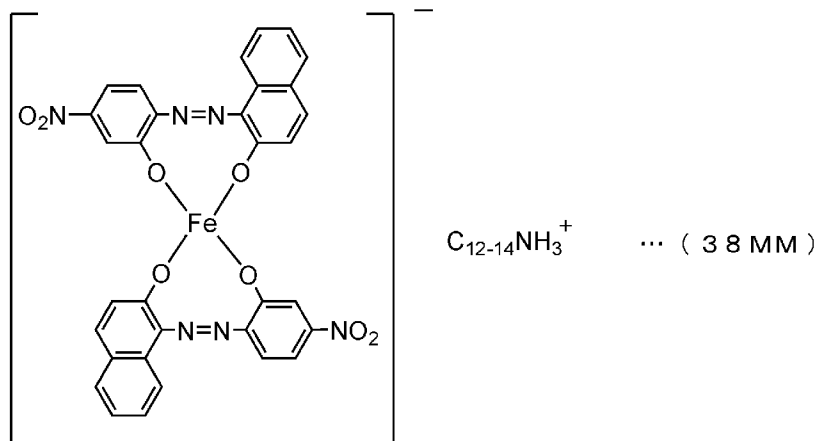
[0194] アゾ鉄錯体染料A-7の吸光度、電気伝導度、及びアルカリ金属イオン含

有量を、アゾ鉄錯体染料A-1と同様に測定した。アゾ鉄錯体染料A-7の可視吸収スペクトルを図7に示す。アゾ鉄錯体染料A-7を5%濃度に調整した溶液は十分な黒色を呈した。またアゾ鉄錯体染料A-7の電気伝導度Kは $826 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、アルカリ金属イオン含有量は 1000 ppm 以下であった。

[0195] (比較例1：アゾ鉄錯体染料B-1の合成)

調製例6で得られたモノアゾ色素M-2のウェットケーキ 42.5 g (含水率 42% 、 0.080 mol)と、イオン交換水 120 g と、*n*-ブタノール 5.7 g とを 20% 水酸化ナトリウム水溶液 12.5 g に加え、 90°C で1時間攪拌した(ジスアゾ色素：モノアゾ色素= $0:10 \text{ mol}$)。そこへ 41% 硫酸第二鉄水溶液 40.7 g (0.042 mol)を滴下し、滴下終了後 90°C まで昇温し3時間攪拌した。反応終了後、室温まで放冷し、 20% 水酸化ナトリウム水溶液 9.0 g を加えて pH を 10.1 に調整し、その反応液に 5% *tert*-アルキル ($\text{C}_{12}\sim\text{C}_{14}$) 一級アミン (ダウケミカル社製；商品名PRIMENE 81-R) 水溶液 100.4 g を徐々に加え、 40°C で1時間加熱攪拌を行った。その後、析出物を濾過、水洗、及び乾燥した。その結果下記化学式(38MM)で表されるように、モノアゾモノアゾ鉄錯体のみからなるアゾ鉄錯体染料B-1の 27.4 g を得た。

[0196] [化61]



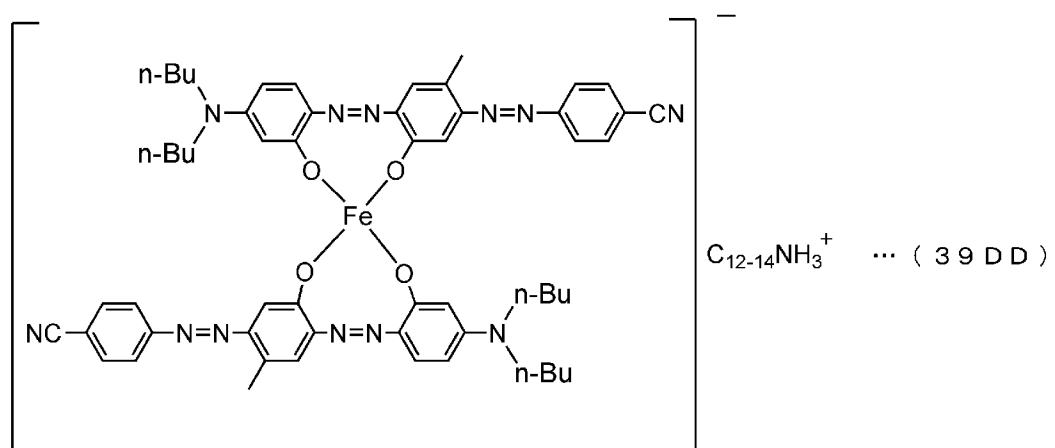
[0197] アゾ鉄錯体染料B-1の吸光度、電気伝導度、及びアルカリ金属イオン含

有量を、アゾ鉄錯体染料A-1と同様に測定した。アゾ鉄錯体染料B-1を5%濃度に調整した溶液は茶褐色を呈した。またアゾ鉄錯体染料B-1の電気伝導度Kは $1450 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、アルカリ金属イオン含有量は 1000ppm 以下であった。

[0198] (比較例2:アゾ鉄錯体染料B-2の合成)

調製例1で得られたジスアゾ色素D-1のウェットケーキ 21.9g (含水率 42% 、 0.026mol)と、尿素 2.9g とをN,N-ジメチルホルムアミド溶液 100g に加え、 50°C で1時間攪拌した(ジスアゾ色素:モノアゾ色素= $10:0 \text{mol}$)。そこへ 41% 硫酸第二鉄水溶液 6.33g (0.007mol)を滴下し、滴下終了後 120°C まで昇温し3時間攪拌した。反応終了後、室温まで放冷し、 20% 水酸化ナトリウム水溶液 5.0g を加えてpHを 10.9 に調整し、その反応液に 5% tert-アルキル($\text{C}_{12}\sim\text{C}_{14}$)一級アミン(ダウケミカル社製;商品名PRIMENE 81-R)水溶液 80.1g を徐々に加え、 35°C で2時間加熱攪拌した。その後、析出物を濾過、水洗、及び乾燥した。その結果下記化学式(39DD)で表されるように、ジスアゾジスアゾ鉄錯体のみからなるアゾ鉄錯体染料B-2の 9.41g を得た。

[0199] [化62]



[0200] アゾ鉄錯体染料B-2の吸光度、電気伝導度、及びアルカリ金属イオン含有量を、アゾ鉄錯体染料A-1と同様に測定した。アゾ鉄錯体染料B-2を

5%濃度で溶解したところ、十分な黒色を呈した。しかしアゾ鉄錯体染料B-2は溶解安定性に乏しく、一晚（8時間）静置すると析出物が確認された。また溶解直後のアゾ鉄錯体染料B-2の電気伝導度Kは $165\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、アルカリ金属イオン含有量は $1000\ \text{ppm}$ 以下であった。

[0201]（比較例3：アゾ鉄錯体染料B-3）

比較例1で得られたアゾ鉄錯体染料B-1の5質量部と比較例2で得られたアゾ鉄錯体染料B-2の5質量部とを、実験用ミニブレンダー（アズワン社製）を用いて粉碎混合し、アゾ鉄錯体染料B-1とアゾ鉄錯体染料B-2の混合物であるアゾ鉄錯体染料B-3の9.9gを得た。

[0202] アゾ鉄錯体染料B-3の吸光度、電気伝導度、及びアルカリ金属イオン含有量を、アゾ鉄錯体染料A-1と同様に測定した。アゾ鉄錯体染料B-3を5%濃度に調整した溶液は赤みを帯びた黒色を呈した。またアゾ鉄錯体染料B-1の電気伝導度Kは $979\ \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、アルカリ金属イオン含有量は $1000\ \text{ppm}$ 以下であった。

[0203]（可視吸収スペクトルの比較）

実施例1で得られたアゾ鉄錯体染料A-1、及び比較例1～3で得られたアゾ鉄錯体染料B-1～B-3の可視吸収スペクトルを重ねて図8に示す。アゾ鉄錯体染料B-1の可視吸収スペクトルは、 $400\ \text{nm}\sim 550\ \text{nm}$ にアゾ鉄錯体染料A-1のそれよりも強い。これはアゾ鉄錯体染料B-1が強い赤みの色調を呈することを示している。

[0204] アゾ鉄錯体染料B-2の可視吸収スペクトルは、特に $550\ \text{nm}$ 以上の長波長領域の吸収が強い。これはアゾ鉄錯体染料B-2が強い青みの色調を呈することを示している。

[0205] アゾ鉄錯体染料B-3の可視吸収スペクトルはアゾ鉄錯体染料A-1とほぼ同様の可視吸収スペクトルを示した。一方上述したように、アゾ鉄錯体染料A-1が実用的に十分な黒色を呈したのに対し、アゾ鉄錯体染料B-3は赤みを帯びた黒色を呈した。両者のスペクトルを詳細に比較すると、 $400\ \text{nm}\sim 550\ \text{nm}$ の可視吸収スペクトルはアゾ鉄錯体染料B-3がアゾ鉄錯

体染料A-1よりも高いのに対し、600nm~650nmの吸光度は同等となっている。これはアゾ鉄錯体染料A-1にのみ含まれているM-D体が黒色度に大きく寄与していることを示す。

[0206] (アゾ鉄錯体染料の組成確認)

本発明を適用したアゾ鉄錯体染料A-1~A-7は、DM体、DD体、及びMM体の少なくとも3種類のアゾ鉄錯体を含有している。アゾ鉄錯体染料におけるこれらの相対的な存在比(モル比)は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC; 島津製作所社製、Prominence)により特定波長で測定したときに得られたクロマトグラムにおけるピークの面積比より求めることができる。実施例1~7で得られたアゾ鉄錯体染料A-1~C-6及び比較例1で得られた比較例1~3で得られたアゾ鉄錯体染料B-1につき、夫々のアゾ鉄錯体染料1mgをジメチルホルムアミド溶液10mlに溶解し、以下の測定条件で測定した。その結果を表4に示す。

高速液体クロマトグラフィー:

カラム: L-COLUMN ODS2 4.6×250mm、5μm

カラム温度: 40℃

移動相:

A液: テトラヒドロフラン(富士フィルム和光純薬社製HPLCグレード) / アセトニトリル(同社製) = 3 / 2

B液: 超純水 / 10mMテトラエチルアンモニウム(waters社製) = 500 / 7.5

グラジエント: A液 / B液 50 : 50 → 70 : 30

測定波長: UV at 254nm

[0207]

[表4]

表 4

	アゾ鉄錯体染料	D配位子	M配位子1	M配位子2	D色素/M色素1/M色素2 仕込混合比 (モル比)	DM体/MM体/DD体 HPLCピーク面積比 (モル比)	
実施例	1	A-1	D-1	M-1	—	2/8/0	40/59/1
	2	A-2	D-1	M-2	—	5/5/0	60/27/13
	3	A-3	D-1	M-3	—	2/8/0	22/76/2
	4	A-4	D-2	M-2	—	2/8/0	21/78/1
	5	A-5	D-3	M-2	—	4/6/0	44/48/8
	6	A-6	D-1	M-1	M-2	2/4/4	30/69/1
	7	A-7	D-3	M-4	—	3/7/0	54/39/7
比較例	1	B-1	—	M-2	—	0/10/0	0/100/0

[0208] (溶解性評価)

実施例1～7で得られたアゾ鉄錯体染料A-1～A-7及び比較例1～3で得られたアゾ鉄錯体染料B-1～B-3を、濃度5%、10%、15%、及び20%となるようにメチルエチルケトン及びエタノールに夫々投入してアゾ鉄錯体染料溶液を調製し、10分間超音波分散を行った。その後、アゾ鉄錯体染料溶液をメンブレンフィルター（孔径1 μ m、PTFE）で減圧濾過し、メンブレンフィルター上に不溶解物がないことが確認できた濃度をアゾ鉄錯体染料の最大濃度とした。また、アゾ鉄錯体染料の濃度を5%としたメチルエチルケトン溶液の色相を目視によって観察した。結果を表5に示す。

[0209]

[表5]

表 5

		アゾ鉄錯体染料	最大濃度 (%)		アゾ鉄錯体染料の5%メチルエチルケトン溶液の色相
			メチルエチルケトン	エタノール	
実施例	1	A-1	15	10	黒色
	2	A-2	10	5	黒色
	3	A-3	10	<5	黒色
	4	A-4	10	<5	黒色
	5	A-5	20	15	紫色
	6	A-6	15	10	黒色
	7	A-7	20	20	紫黒色
比較例	1	B-1	10	5	赤褐色 (茶色)
	2	B-2	5	<5	黒色
	3	B-3	10	<5	赤黒色

[0210] 本発明を適用したことによりジスアゾーモノアゾ鉄錯体を必須として含有する実施例のアゾ鉄錯体染料において、その5%メチルエチルケトン溶液の色相は実用的な黒色を呈した。特にジスアゾ配位子がシアノ基を、モノアゾ配位子がニトロ基を夫々有するアゾ鉄錯体染料A-1, A-2, A-6はメチルエチルケトンにもエタノールにも高い溶解性を示した。ジスアゾ配位子がスルホアמיד基を、モノアゾ配位子がニトロ基を夫々有するアゾ鉄錯体染料A-5、及びジスアゾ配位子及びモノアゾ配位子がスルホアמיד基を有するアゾ鉄錯体染料A-7は、電気伝導度が若干低く、また色相も少し赤みが強くなったもののメチルエチルケトンにもエタノールに非常に高い溶解性を示した。モノアゾ配位子が置換基として塩素を有するアゾ鉄錯体染料A-3は、エタノールに対して低い溶解性を示したものの、メチルエチルケトンに対して実用可能な濃度である6%を超える10%という高い溶解性を示した。

[0211] 本発明の適用外である比較例において、モノアゾーモノアゾ鉄錯体のみからなるアゾ鉄錯体染料B-1は、良好な溶解性を示したものの、黒色でなく赤褐色の色相を呈した。ジスアゾージスアゾ鉄錯体のみからなるアゾ鉄錯体染料B-2は、実用可能な範囲の黒色を呈したが、メチルエチルケトンに対

してもエタノールに対しても低い溶解性しか示さなかった。さらにエタノールへの溶解安定性に乏しく、アゾ鉄錯体染料B-2のエタノール溶液を10分程度静置すると、析出物が確認された。モノアゾーモノアゾ鉄錯体のみからなるアゾ鉄錯体染料B-1と、ジスアゾージスアゾ鉄錯体のみからなるアゾ鉄錯体染料B-2とを混合しただけのアゾ鉄錯体染料B-3のメチルエチルケトン溶液は、赤味を有する黒色を呈したにとどまり、しかもそのエタノール溶液を10分程度静置すると析出物が確認された。

[0212] (インク実施例1)

セルロース系樹脂の6質量部、硝酸リチウムの1質量部、及びアゾ鉄錯体染料A-1の3質量部を、メチルエチルケトンの70質量部、エタノールの10質量部、イソプロピルアルコールの10質量部に投入して攪拌して溶解した。その後、混合溶液を目開き1.0 μ mのフィルターで濾過して、実施例1のインク組成物を得た。このインク組成物を、インクカートリッジに充填し、インクジェットプリンターを用いて印刷し黒色の印字を得た。印字はカスレがなく濃い黒色を呈していた。このことから、インク実施例1のインク組成物の印字濃度及びインクの吐出安定性は良好であると評価した。

[0213] (インク実施例2)

アゾ鉄錯体染料A-1に代えてアゾ鉄錯体染料A-2を用いたことを除き、インク実施例1と同様に操作してインク実施例2のインク組成物を得た。このインク組成物を用い、インク実施例1と同様に操作して黒色の印字を得た。印字はカスレがなく濃い黒色を呈していた。このことから、インク実施例2のインク組成物の印字濃度及びインクの吐出安定性は良好であると評価した。

[0214] (インク実施例3)

アゾ鉄錯体染料A-1に代えてアゾ鉄錯体染料A-5を用いたことを除き、インク実施例1と同様に操作してインク実施例3のインク組成物を得た。このインク組成物を用い、インク実施例1と同様に操作して黒色の印字を得た。印字はカスレがなく濃い黒色を呈していた。このことから、インク実施

例3のインク組成物の印字濃度及びインクの吐出安定性は良好であると評価した。

[0215] (インク実施例4)

アゾ鉄錯体染料A-1に代えてアゾ鉄錯体染料A-6を用いたこととpH調整剤としてトリエタノールアミン0.5質量部加えたことを除き、インク実施例1と同様に操作してインク実施例4のインク組成物を得た。このインク組成物を用い、インク実施例1と同様に操作して黒色の印字を得た。印字はカスレがなく濃い黒色を呈していた。このことから、インク実施例4のインク組成物の印字濃度及びインクの吐出安定性は良好であると評価した。

[0216] (インク比較例1)

アゾ鉄錯体染料A-1に代えてアゾ鉄錯体染料B-1を用いたことを除き、インク実施例1と同様に操作してインク比較例1のインク組成物を得た。このインク組成物を用い、インク実施例1と同様に操作して印刷媒体に印刷したところ、隠蔽性のない薄い茶色の印字を得た。

[0217] (インク比較例2)

アゾ鉄錯体染料A-1に代えてアゾ鉄錯体染料B-2を用いたことを除き、インク実施例1と同様に操作してインク比較例2のインク組成物を得た。しかしこのインク組成物は10分ほど静置すると、析出物を生じた。これを濾過により除去した。インク組成物を用い、インク実施例1と同様に操作して印刷媒体に印刷したところ、薄い黒色の印字を得た。

[0218] (インク比較例3)

アゾ鉄錯体染料A-1に代えてアゾ鉄錯体染料B-3を用いたことを除き、インク実施例1と同様に操作してインク比較例3のインク組成物を得た。このインク組成物を用い、インク実施例1と同様に操作して印刷媒体に印刷したところ、隠蔽性のない薄い茶色の印字を得た。

産業上の利用可能性

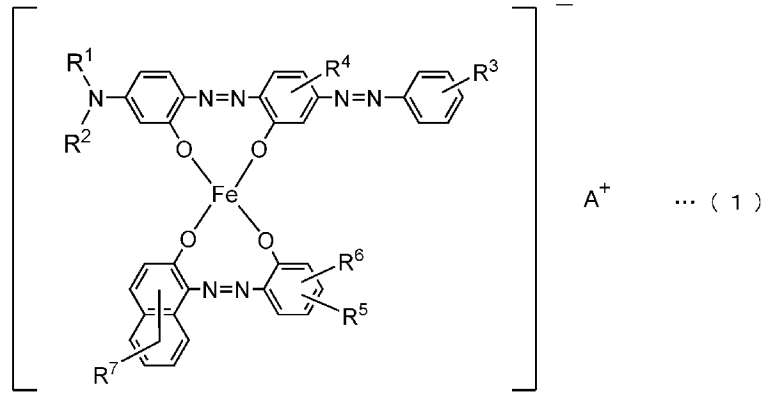
[0219] 本発明のアゾ鉄錯体染料及びこれを含むインク組成物は、インクジェットプリンター、筆記具、及び記録計用のインクとして用いられる。本発明のア

ゾ鉄錯体染料の製造方法は、前記のアゾ鉄錯体を製造するのに用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 下記化学式 (1)

[化1]

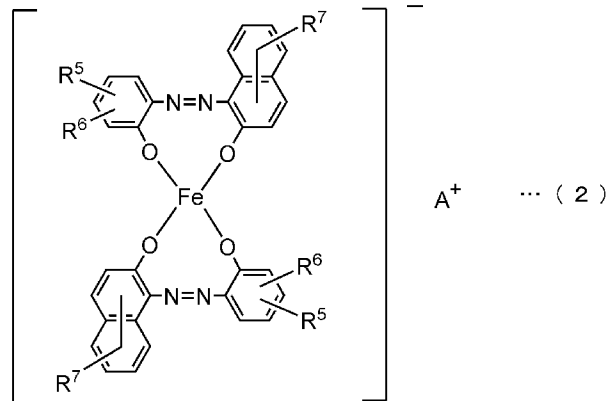


(化学式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は互いに独立して炭素数 3 ~ 10 で直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、 R^3 は電子吸引性基であり、 R^4 は炭素数 1 ~ 5 で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基又は炭素数 1 ~ 5 で直鎖若しくは分枝鎖のアルコキシ基であり、 R^5 はニトロ基、スルホアミド基、又はハロゲン原子であり、 R^6 は水素原子、炭素数 1 ~ 8 で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基、ニトロ基、又はハロゲン原子であり、 R^7 は水素原子又は炭素数 3 ~ 12 で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基であり、 A^+ は一価のカチオンである。) で表されるジスアゾーモノアゾ鉄錯体を含むことを特徴とするアゾ鉄錯体染料。

[請求項2] 前記 R^3 が同一芳香環上のアゾ基に対してパラ位に結合しており、シアノ基、ニトロ基、アセチル基、スルホアミド基、及びハロゲン原子から選ばれる前記電子吸引性基であることを特徴とする請求項 1 に記載のアゾ鉄錯体染料。

[請求項3] 下記化学式 (2)

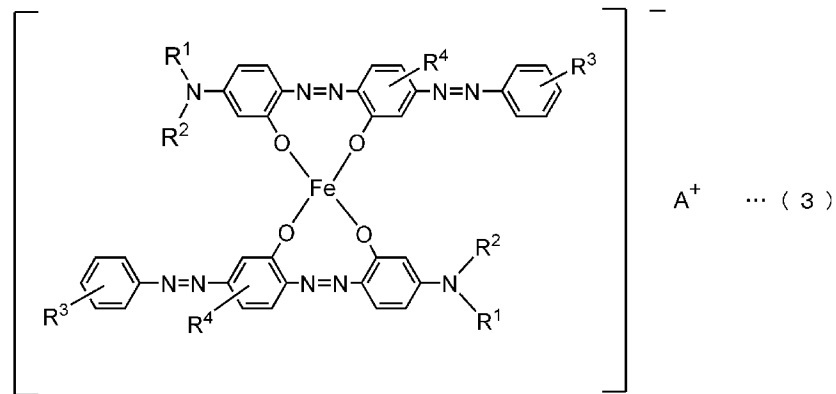
[化2]



(化学式 (2) 中、R⁵~R⁷及びA⁺は化学式 (1) と同一である。
) で表されるモノアゾーモノアゾ鉄錯体を含むことを特徴とする請求
 項 1 又は 2 に記載のアゾ鉄錯体染料。

[請求項4] 下記化学式 (3)

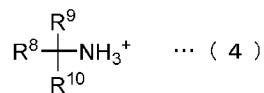
[化3]



(化学式 (3) 中、R¹~R⁴及びA⁺は化学式 (1) と同一である。
) で表されるジスアゾージスアゾ鉄錯体を含むことを特徴とする請求
 項 3 に記載のアゾ鉄錯体染料。

[請求項5] 前記一価のカチオンが、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン
 、及び下記化学式 (4)

[化4]



(化学式(4)中、R⁸は炭素数1~18で直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、R⁹及びR¹⁰は互いに独立して水素原子又は炭素数1~8で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基である。)で表される一価のアルキル基含有アンモニウムイオンから選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載のアゾ鉄錯体染料。

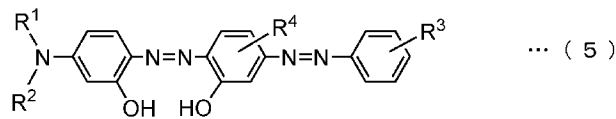
[請求項6] 前記ジスアゾーモノアゾ鉄錯体、前記モノアゾーモノアゾ鉄錯体、及び前記ジスアゾージスアゾ鉄錯体が、高速液体クロマトグラフィーにおいて254nmの波長で測定することにより得られたクロマトグラムのピーク面積比を、夫々20~70:5~80:0~50としていることを特徴とする請求項4に記載のアゾ鉄錯体染料。

[請求項7] 請求項1から6のいずれかに記載のアゾ鉄錯体染料と、有機溶媒とを含むことを特徴とするインク組成物。

[請求項8] インクジェットプリンター用であることを特徴とする請求項7に記載のインク組成物。

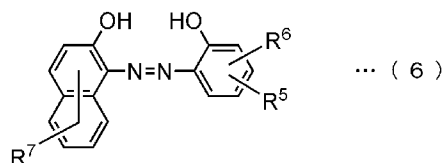
[請求項9] 下記化学式(5)

[化5]



(化学式(5)中、R¹及びR²は互いに独立して炭素数3~10で直鎖又は分枝鎖のアルキル基であり、R³は電子吸引性基であり、R⁴は炭素数1~5で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基又は炭素数1~5で直鎖若しくは分枝鎖のアルコキシ基である。)で表されるジスアゾ色素、及び下記化学式(6)

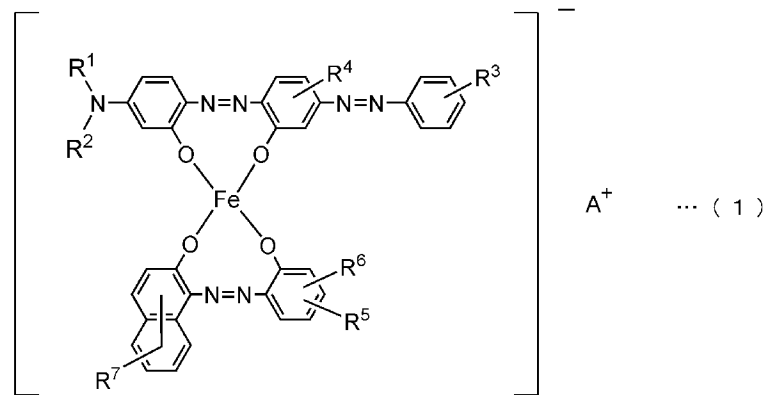
[化6]



(化学式(6)中、 R^5 はニトロ基、スルホアミド基、又はハロゲン原子であり、 R^6 は水素原子、炭素数1~8で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基、ニトロ基、又はハロゲン原子であり、 R^7 は水素原子又は炭素数3~12で直鎖若しくは分枝鎖のアルキル基である。)で表されるモノアゾ色素と、鉄化剤とを溶媒中で加熱することによってアゾ鉄錯体アニオンを得る鉄錯体化工程、及び

前記アゾ鉄錯体アニオンと、アルカリ金属溶液及び/又はアンモニウム化剤とを反応させて前記アゾ鉄錯体アニオンに組み合わせられるカチオンを導入するイオン交換工程とを有することにより、下記化学式(1)

[化7]

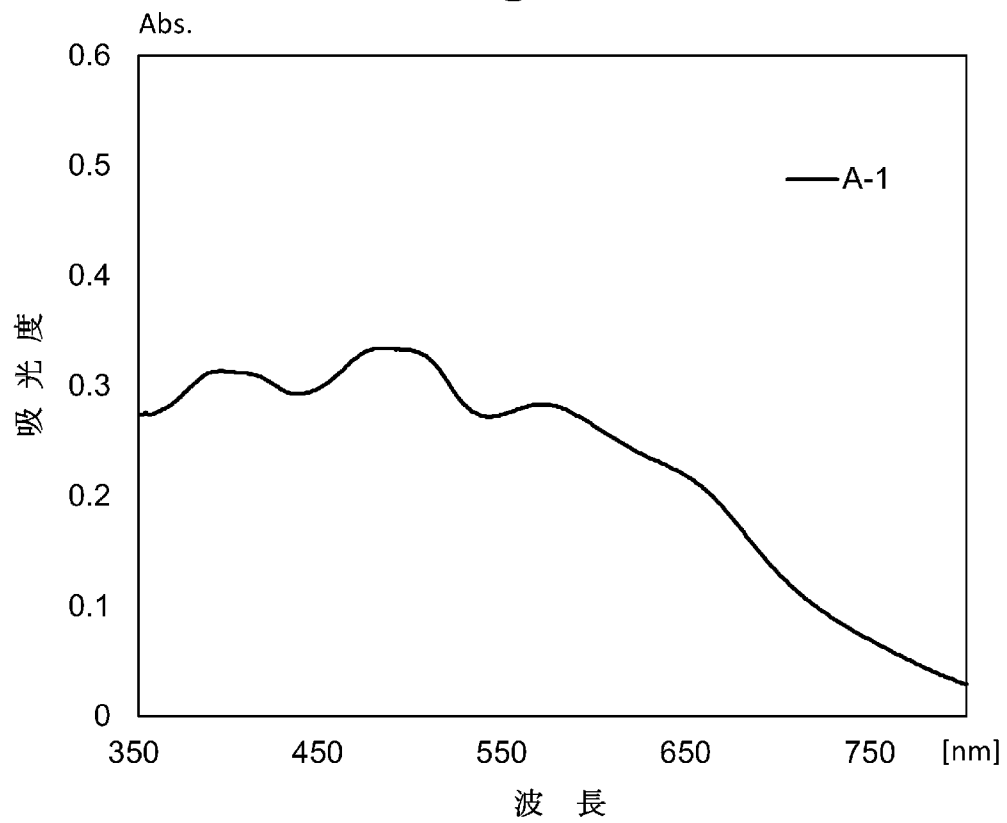


(化学式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は化学式(5)と同一であり、 $R^5 \sim R^7$ は化学式(6)と同一であり、 A^+ は一価のカチオンである。)で表されるジスアゾーモノアゾ鉄錯体を得ることを特徴とするアゾ鉄錯体染料の製造方法。

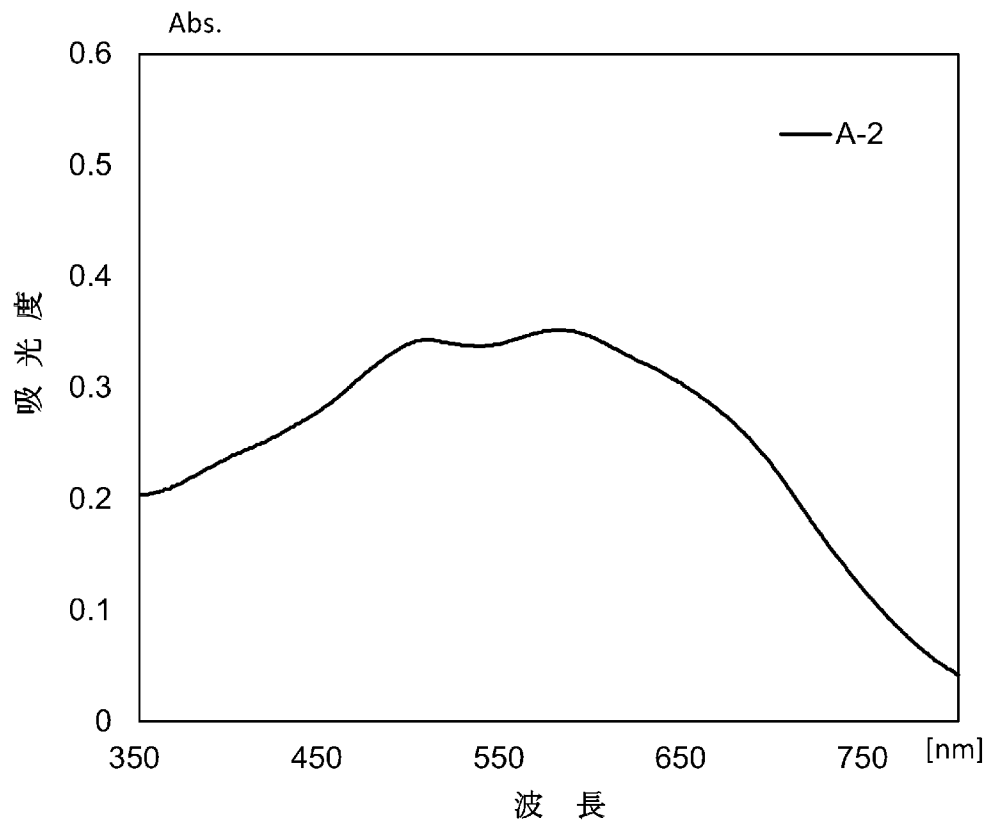
[請求項10]

前記鉄錯体化工程において、前記ジスアゾ色素と前記モノアゾ色素とを2:8~8:2のモル比とすることを特徴とする請求項9に記載のアゾ鉄錯体染料の製造方法。

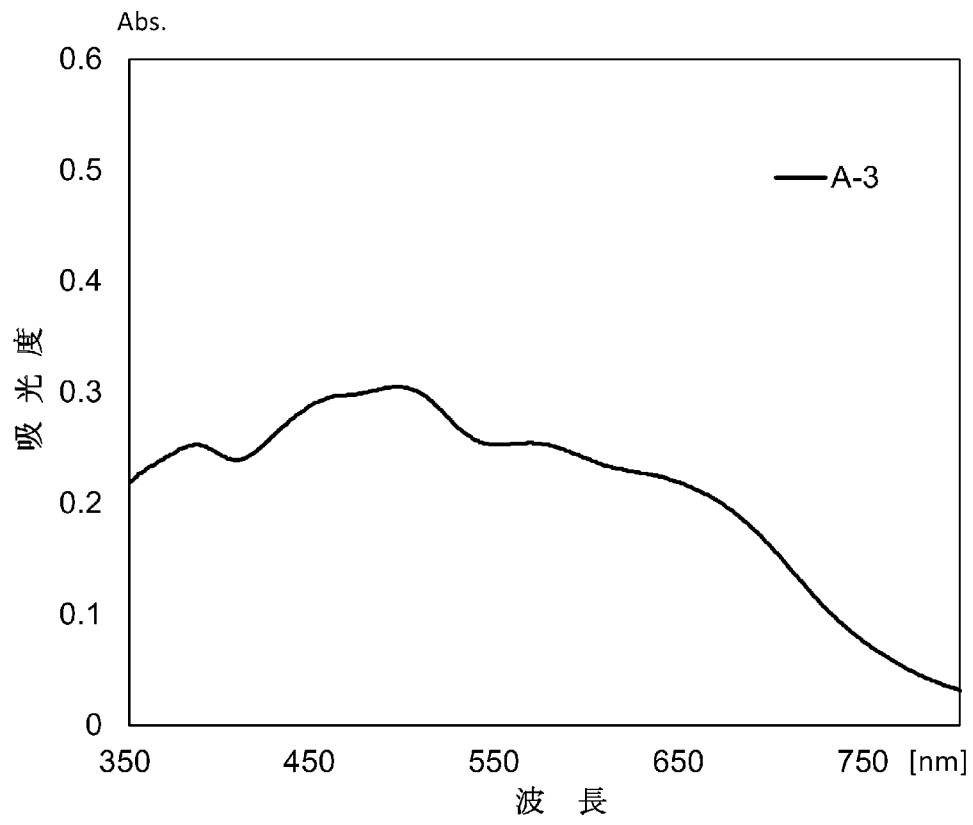
[図1]

Fig.1

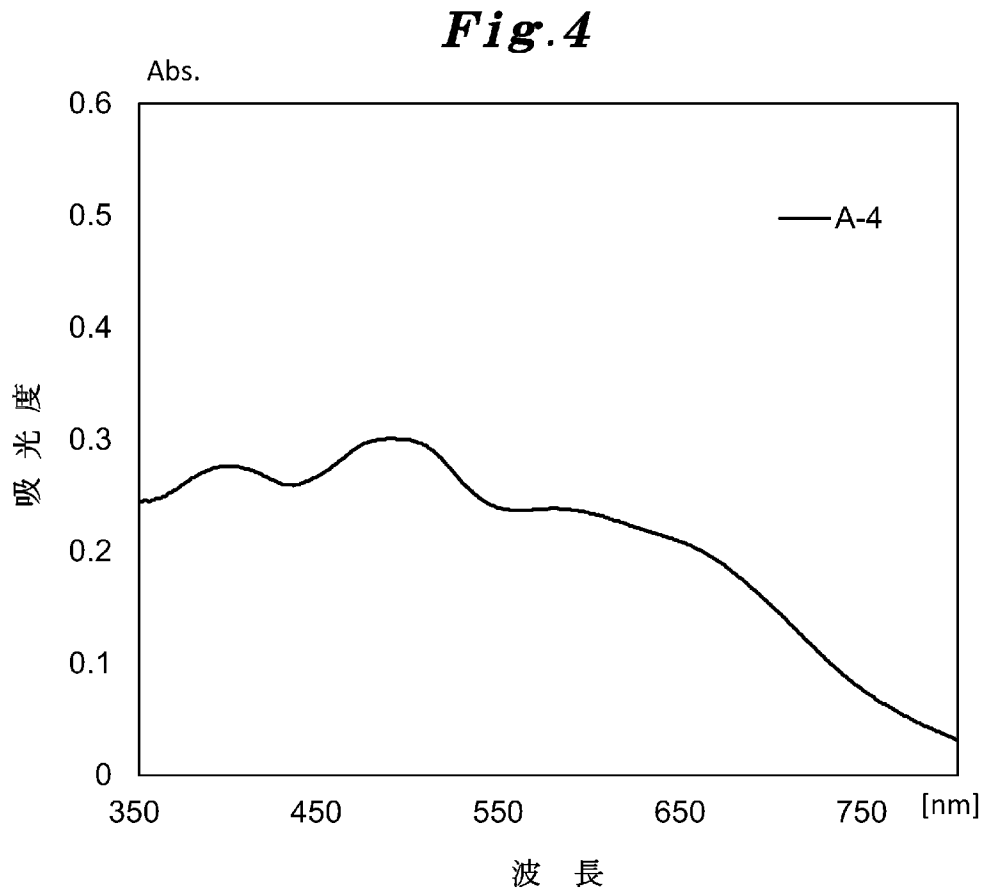
[図2]

Fig.2

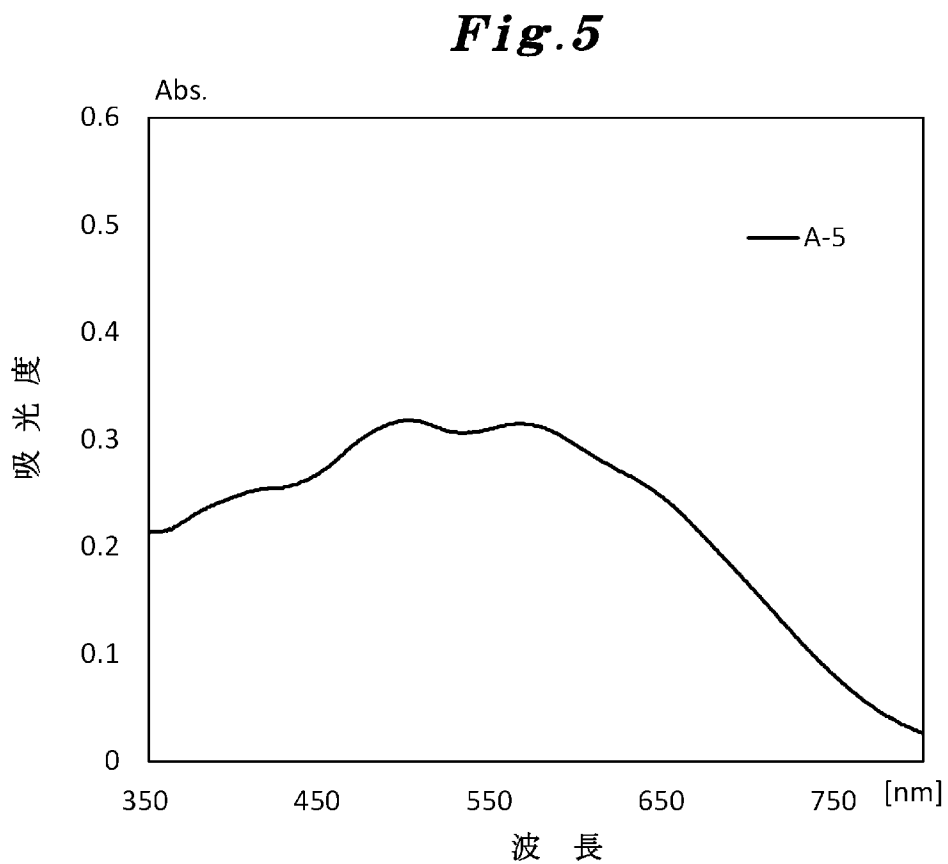
[図3]

Fig. 3

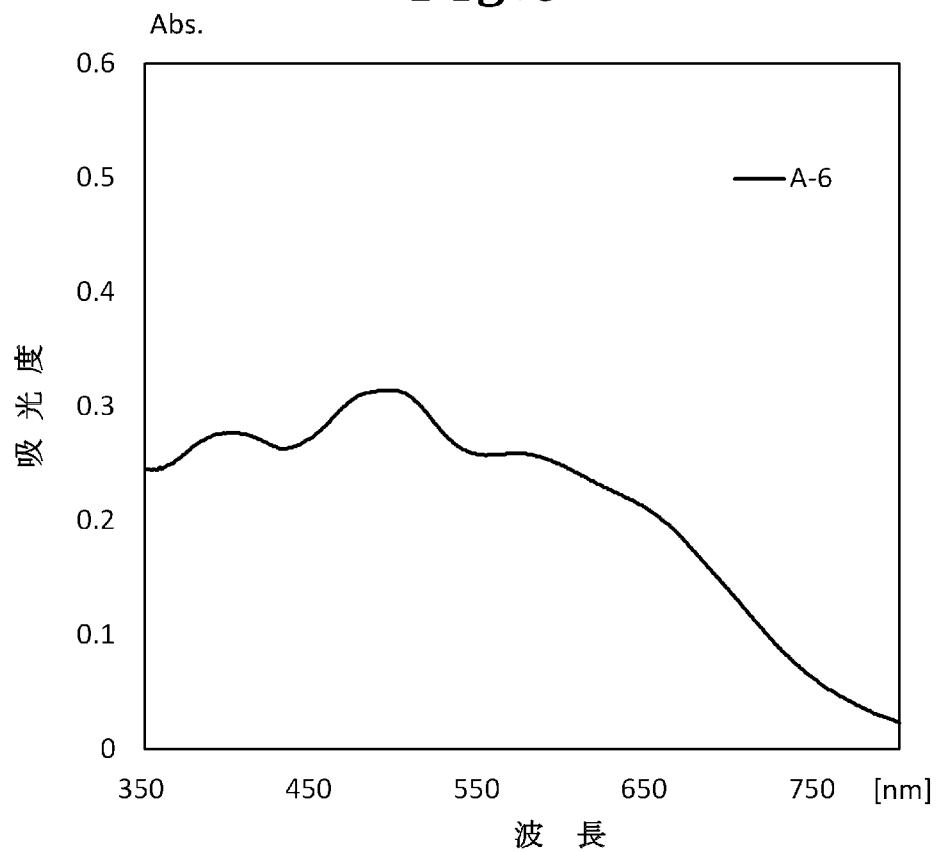
[図4]



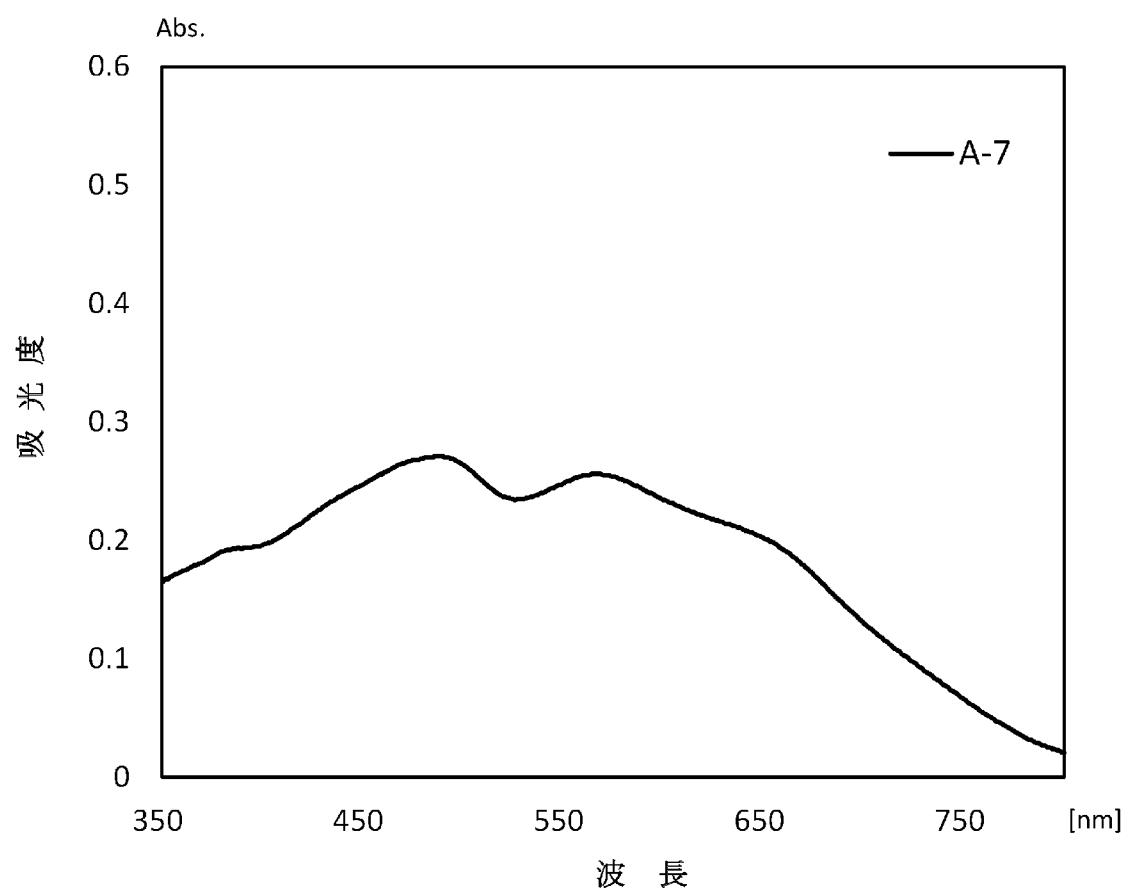
[図5]



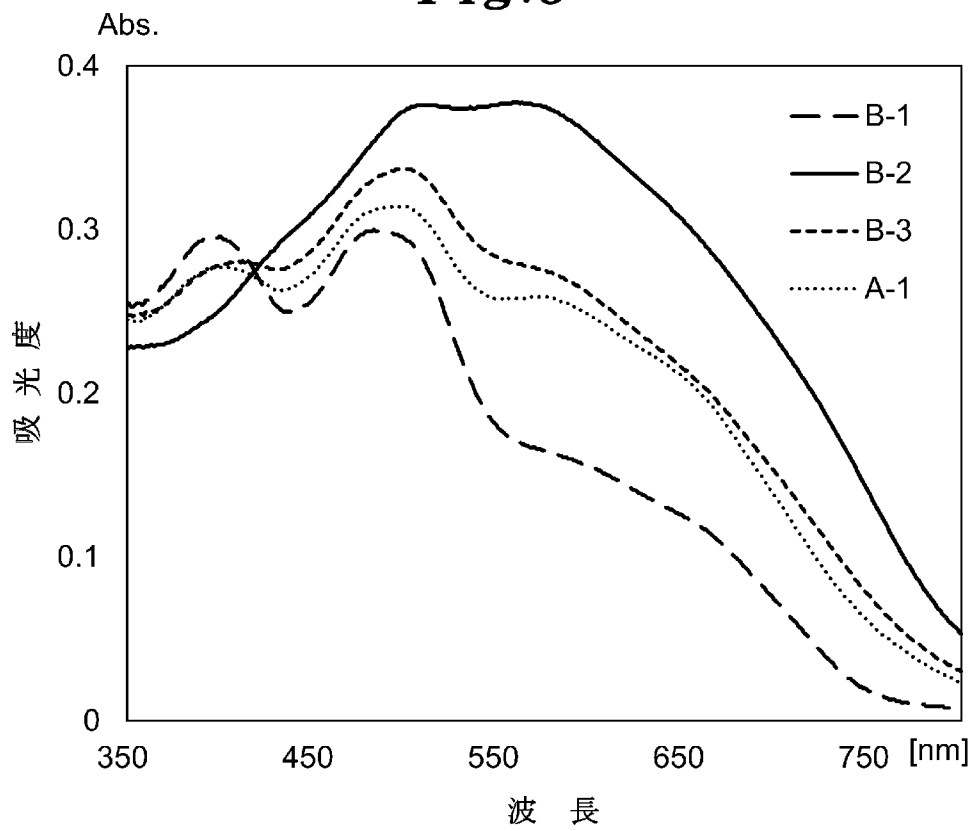
[図6]

Fig. 6

[図7]

Fig.7

[図8]

Fig.8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/002988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C07C 245/08</i> (2006.01)i; <i>C07F 15/02</i> (2006.01)i; <i>C09B 45/12</i> (2006.01)i; <i>C09B 45/32</i> (2006.01)i; <i>C09D 11/328</i> (2014.01)i; <i>B41M 5/00</i> (2006.01)i; <i>C09B 67/22</i> (2006.01)i FI: C09B45/12; B41M5/00 120; C07C245/08; C07F15/02; C09B45/32; C09B67/22 C CSP; C09D11/328		
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) C07C245/08; C07F15/02; C09B45/12; C09B45/32; C09D11/328; B41M5/00; C09B67/22		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/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 2017-222751 A (ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 21 December 2017 (2017-12-21) claims, paragraphs [0012], [0022]-[0030], [0033], [0046]-[0048], [0062], examples	1-10
A	JP 2002-080739 A (ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.) 19 March 2002 (2002-03-19) claims, paragraphs [0015]-[0018], [0045]-[0063], [0078]-[0082], [0085]-[0090], examples	1-10
A	JP 2-013904 A (SUMITOMO CHEM. CO., LTD.) 18 January 1990 (1990-01-18) claims, page 2, lower left column, lines 16-19, page 4, upper right column, lines 3-20, examples	1-10
A	JP 4-283270 A (SANDOZ AG) 08 October 1992 (1992-10-08) entire text	1-10
A	JP 62-129358 A (HODOGAYA CHEM. CO., LTD.) 11 June 1987 (1987-06-11) entire text	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 12 April 2022		Date of mailing of the international search report 26 April 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/002988

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-222751	A 21 December 2017	(Family: none)	
JP 2002-080739	A 19 March 2002	US 2003/0187234 A1 claims, paragraphs [0020]-[0023], [0078]-[0093], [0108]-[0115], [0118], examples	
JP 2-013904	A 18 January 1990	(Family: none)	
JP 4-283270	A 08 October 1992	US 5668259 A entire text GB 2250747 A	
JP 62-129358	A 11 June 1987	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07C 245/08(2006.01)i; C07F 15/02(2006.01)i; C09B 45/12(2006.01)i; C09B 45/32(2006.01)i; C09D 11/328(2014.01)i; B41M 5/00(2006.01)i; C09B 67/22(2006.01)i FI: C09B45/12; B41M5/00 120; C07C245/08; C07F15/02; C09B45/32; C09B67/22 C CSP; C09D11/328</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07C245/08; C07F15/02; C09B45/12; C09B45/32; C09D11/328; B41M5/00; C09B67/22</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-222751 A（オリエント化学工業株式会社）21.12.2017（2017-12-21） 特許請求の範囲，段落[0012]，[0022]-[0030]，[0033]，[0046]-[0048]， [0062]，実施例</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-080739 A（オリエント化学工業株式会社）19.03.2002（2002-03-19） 特許請求の範囲，段落[0015]-[0018]，[0045]-[0063]，[0078]-[0082]，[0085]- [0090]，実施例</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2-013904 A（住友化学工業株式会社）18.01.1990（1990-01-18） 特許請求の範囲，第2頁左下欄第16-19行，第4頁右上欄第3-20行，実施例</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 4-283270 A（サンド・アクチエンゲゼルシヤフト）08.10.1992（1992-10-08） 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 62-129358 A（保土谷化学工業株式会社）11.06.1987（1987-06-11） 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			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 請求項の番号	A	JP 2017-222751 A（オリエント化学工業株式会社）21.12.2017（2017-12-21） 特許請求の範囲，段落[0012]，[0022]-[0030]，[0033]，[0046]-[0048]， [0062]，実施例	1-10	A	JP 2002-080739 A（オリエント化学工業株式会社）19.03.2002（2002-03-19） 特許請求の範囲，段落[0015]-[0018]，[0045]-[0063]，[0078]-[0082]，[0085]- [0090]，実施例	1-10	A	JP 2-013904 A（住友化学工業株式会社）18.01.1990（1990-01-18） 特許請求の範囲，第2頁左下欄第16-19行，第4頁右上欄第3-20行，実施例	1-10	A	JP 4-283270 A（サンド・アクチエンゲゼルシヤフト）08.10.1992（1992-10-08） 全文	1-10	A	JP 62-129358 A（保土谷化学工業株式会社）11.06.1987（1987-06-11） 全文	1-10
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 請求項の番号																		
A	JP 2017-222751 A（オリエント化学工業株式会社）21.12.2017（2017-12-21） 特許請求の範囲，段落[0012]，[0022]-[0030]，[0033]，[0046]-[0048]， [0062]，実施例	1-10																		
A	JP 2002-080739 A（オリエント化学工業株式会社）19.03.2002（2002-03-19） 特許請求の範囲，段落[0015]-[0018]，[0045]-[0063]，[0078]-[0082]，[0085]- [0090]，実施例	1-10																		
A	JP 2-013904 A（住友化学工業株式会社）18.01.1990（1990-01-18） 特許請求の範囲，第2頁左下欄第16-19行，第4頁右上欄第3-20行，実施例	1-10																		
A	JP 4-283270 A（サンド・アクチエンゲゼルシヤフト）08.10.1992（1992-10-08） 全文	1-10																		
A	JP 62-129358 A（保土谷化学工業株式会社）11.06.1987（1987-06-11） 全文	1-10																		
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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の日の後に公表された文献							
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																			
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“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																			
“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	“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																			
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																			
“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の日の後に公表された文献																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>12.04.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26.04.2022</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>仁科 努 4Z 4079</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3480</p>																			

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/002988

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-222751 A	21.12.2017	(ファミリーなし)	
JP 2002-080739 A	19.03.2002	US 2003/0187234 A1 特許請求の範囲, 段落 [0020]-[0023], [0078]- [0093], [0108]-[0115], [0118], 実施例	
JP 2-013904 A	18.01.1990	(ファミリーなし)	
JP 4-283270 A	08.10.1992	US 5668259 A 全文 GB 2250747 A	
JP 62-129358 A	11.06.1987	(ファミリーなし)	