

(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
2009年9月11日(11.09.2009)

PCT

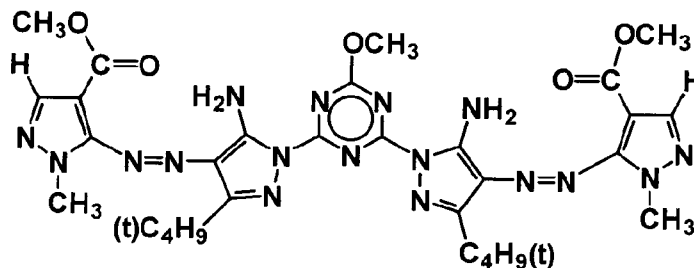
(10) 国際公開番号
WO 2009/110558 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 33/12 (2006.01) *C09B 67/46* (2006.01)
C07D 403/14 (2006.01) *C09D 11/00* (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/054181
- (22) 国際出願日: 2009年3月5日(05.03.2009)
- (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 2008-058711 2008年3月7日(07.03.2008) JP
 特願 2008-169182 2008年6月27日(27.06.2008) JP
 特願 2008-313754 2008年12月9日(09.12.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 立石 桂一 (TATEISHI, Keiichi).
- (74) 代理人: 高松 猛, 外 (TAKAMATSU, Takeshi et al.); 〒1050004 東京都港区新橋三丁目7番9号 川辺ビル 航栄特許事務所 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: AZO PIGMENT COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCTION OF THE COMPOSITION, DISPERSIONS CONTAINING THE COMPOSITION, COLORED COMPOSITIONS AND JET PRINTING INK

(54) 発明の名称: アゾ顔料組成物、アゾ顔料組成物の製造方法、アゾ顔料組成物を含む分散物、着色組成物及びインクジェット記録用インク

(1):



(57) Abstract: An azo pigment composition which exhibits extremely excellent hue and light fastness and excellent tinting strength (color density), preferably, an azo pigment composition containing an azo pigment having characteristic X-ray diffraction peaks at different diffraction angles or a tautomer thereof. An azo pigment composition, characterized by containing at least one of the azo pigment represented by formula (1) which exhibits characteristic X-ray diffraction peaks at Bragg angles ($2\theta \pm 0.2^\circ$) of 7.2° and 25.9° in X-ray diffraction with characteristic Cu-K α line, or tautomers thereof.

(57) 要約: 色相及び光堅牢性が極めて良好であり、優れた着色力(色濃度)を有するアゾ顔料組成物を提供することを目的とするものであり、好ましくは更に異なる位置に特徴的なX線回折ピークを有するアゾ顔料及びその互変異性体を含有するアゾ顔料組成物を提供すること。Cu K α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.2° 及び 25.9° に特徴的なX線回折ピークを有する下式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を少なくとも1種含有することを特徴とするアゾ顔料組成物。

WO 2009/110558 A1

明 細 書

アゾ顔料組成物、アゾ顔料組成物の製造方法、アゾ顔料組成物を含む分散物、着色組成物及びインクジェット記録用インク

技術分野

[0001] 本発明は、アゾ顔料組成物、アゾ顔料組成物の製造方法、アゾ顔料組成物を含む分散物、着色組成物及びインクジェット記録用インクに関する。

背景技術

[0002] 近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インキ、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子において、ディスプレイではLCDやPDPにおいてカラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を表示あるいは記録する為に、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の色素(染料や顔料)が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、且つさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実情であり、改善が強く望まれている。

[0003] 上記の各用途で使用する染料や顔料には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性が良好であること、等が挙げられる。加えて、色素が顔料の場合にはさらに、水や有機溶剤に実質的に不溶であり耐薬品堅牢性が良好であること、及び、粒子として使用しても分子分散状態における好ましい吸収特性を損なわないこと、等の性質をも具備している必要がある。上記要求特性は分子間相互作用の強弱でコントロールすることができるが、両者はトレードオフの関係となるため両立させるのが困難である。

また、顔料を使用するにあたっては、他にも、所望の透明性を発現させるために必要な粒子径及び粒子形を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例え

ば耐光性、耐熱性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他有機溶剤や亜硫酸ガスなどへの耐薬品堅牢性が良好であること、使用される媒体中において微小粒子まで分散し、かつ、その分散状態が安定であること、等の性質も必要となる。特に、良好な色相を有し、光、湿熱及び環境中の活性ガス、中でも着色力が高く、光に対して堅牢な顔料が強く望まれている。

[0004] すなわち、顔料に対する要求性能は色素分子としての性能を要求される染料に比べて、多岐にわたり、色素分子としての性能だけでなく、色素分子の集合体としての固体(微粒子分散物)としての上記要求性能を全て満足する必要がある。結果として、顔料として使用できる化合物群は染料に比べて極めて限定されたものとなっており、高性能な染料を顔料に誘導したとしても微粒子分散物としての要求性能を満足できるものは数少なく、容易に開発できるものではない。これは、カラーインデックスに登録されている顔料の数が染料の数の1/10にも満たないことから確認される。

[0005] アゾ顔料は色彩的特性である色相及び着色力に優れているため、印刷インキ、インクジェット用インク、電子写真材料などに広く使用されている。これらのうち、最も典型的に使用されているアゾ顔料は、イエロージアリード顔料、レッドナフトールアゾ顔料である。ジアリード顔料としては例えば、C. I. ピグメント・イエロー12、同13、同17などが挙げられる。ナフトールアゾ顔料としては、C. I. ピグメント・レッド208、同242などが挙げられる。しかし、これらの顔料は堅牢性、とりわけ耐光性が非常に劣るため、印字物が光に曝されることによって顔料が分解して退色してしまい、印字物の長期間の保存に適さない。

[0006] このような欠点を改良するために、分子量を大きくしたり、強い分子間相互作用を持つ基を導入したりすることによって、堅牢性を改善したアゾ顔料も開示されている(例えば特許文献1~3参照)。しかしながら、改良された顔料においても、例えば特許文献1に記載の顔料はその耐光性が改善されてはいるが未だ不十分であり、また、例えば特許文献2及び3に記載の顔料は色相が緑味で着色力が低くなり、色彩的特性に劣るといった欠点があった。

[0007] また、特許文献4~5には色再現性に優れた吸収特性と十分な堅牢性を有する色素が開示されている。しかしながら、該特許文献に記載されている具体的化合物は、

どれも水または有機溶剤に溶解するため、耐薬品堅牢性が十分でない。

[0008] イエロー、マゼンタ、シアンの色、またはさらにブラックを加えた4色による減色混合法を用いてフルカラーを表現する場合、1色だけ堅牢性の劣る顔料を用いると、時間の経過とともに印字物のグレーバランスが変化してしまい、また、色彩的特性に劣る顔料を用いると、印刷時の色再現性が低下してしまう。したがって、高い色再現性を長期間維持する印字物を得るために、色彩的特性及び堅牢性の両立した顔料及び顔料分散物が望まれている。

[0009] 従来から、アゾ色素は種々の可視光吸収を有することが多いために、色素として種々の分野で利用されてきた。例えば合成樹脂の着色、印刷インク、昇華型感熱転写材料用色素、インクジェット用インク、カラーフィルター用色素等、種々の分野で用いられるようになってきている。色素としてアゾ色素に要求される大きな性能に吸収スペクトルがある。色素の色相は、色素によって着色した物体の色目、風合い等に大きな影響を与え、視覚に与える効果が大きい。従って、古くから色素の吸収スペクトルに関する研究がなされている。

従来から知られている含窒素5員環をアゾ成分とするアゾ染料は、特許文献6及び7にも開示されている。

[0010] 一方、有機顔料の代表的なものの多くは多形性のものが存在し、同一の化学組成を有するにもかかわらず、このような顔料は2つ以上の結晶形態をとることが知られている。

有機顔料には、例えばアゾ顔料のように、合成時に適切な反応条件を選択することにより、微細で整粒された粒子を得ることができるものもあり、銅フタロシアニングリーン顔料のように、合成時に生成する極めて微細で凝集した粒子を、後工程で粒子成長、整粒させることにより顔料化するもの、銅フタロシアニンブルー顔料のように、合成時に生成する粗大で不揃いな粒子を後工程で微細化し、整粒させることにより顔料化を行うものもある。例えば、ジケトピロロピロール顔料は、一般的には、琥珀酸ジエステルと芳香族ニトリルとを有機溶媒中で反応させて合成される(例えば、特許文献8参照)。そして、粗製ジケトピロロピロール顔料は、水又は有機溶剤中で熱処理し、次に湿式摩砕のごとき粉末化を行うことにより、使用に適する形態にされる(例えば

、特許文献9参照)。例えば、ジケトピロロピロール顔料C. I. ピグメントレッド254には、 α 型と β 型の結晶形態が知られている(例えば、特許文献10参照)。また、アゾ顔料であるC. I. ピグメントイエロー181は、数種の結晶形態が知られている(例えば、特許文献11参照)。

特許文献1:特開昭56-38354号公報

特許文献2:米国特許第2936306号明細書

特許文献3:特開平11-100519号公報

特許文献4:特開2005-213357号公報

特許文献5:特開2003-246942号公報

特許文献6:特開昭55-161856号公報

特許文献7:特開2002-371214号公報

特許文献8:特開昭58-210084号公報

特許文献9:特開平5-222314号公報

特許文献10:特開平8-48908号公報

特許文献11:米国公開特許第2008/058531号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は特定の置換基を有するピラゾール環をアゾ基及び置換基の異なるもう1つのピラゾール環から構成される色素母核をトリアジン環を介して連結したビスアゾ顔料の結晶形であるアゾ顔料又はその互変異性体を含むアゾ顔料組成物に関し、その優れた安定性及び製造方法はこれまで知られていなかった。

本発明は色相及び光堅牢性が極めて良好であり、優れた着色力(色濃度)を有するアゾ顔料組成物を提供することを目的とするものであり、好ましくは更に異なる位置に特徴的なX線回折ピークを有するアゾ顔料及びその互変異性体を含むアゾ顔料組成物を提供することを目的とするものである。

さらに本発明は、該アゾ顔料組成物を含有する着色組成物を提供することを目的とするものである。

そして本発明は、特定の構造異性及び結晶多形を制御しながら再現性よく高効率

に製造することのできるアゾ顔料組成物の製造方法を提供することを目的とするものである。

更に、該アゾ顔料組成物の分散物を含む着色組成物、インクジェット記録用インクを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者等は上記した実情に鑑みて鋭意検討した結果、特定の位置に特徴的なX線回折ピークを有するアゾ顔料又はその互変異性体を含むアゾ顔料組成物が分散性及び分散安定性が極めて良好であり、優れた色相及び着色力を有することを見出した。

また、アゾ顔料組成物が分散された分散物及び着色組成物は優れた色相及び着色力を有するインクジェット記録用インクを製造することができることを見出した。更に、特定の構造異性及び結晶多形に制御しながら再現性よく高効率にアゾ顔料組成物を製造することのできるアゾ顔料組成物の製造方法を見出し、本発明を完成するに至った。

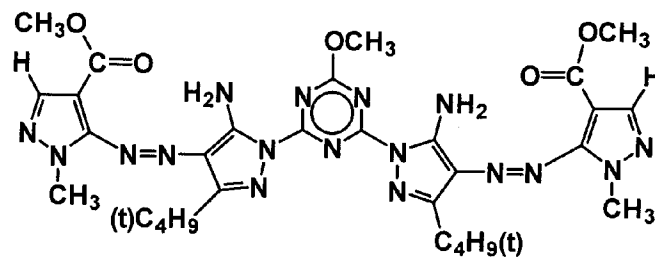
[0013] 即ち、本発明は以下のとおりである。

[1]

CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 7.2° 及び 25.9° に特徴的なX線回折ピークを有する下式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を少なくとも1種含有することを特徴とするアゾ顔料組成物。

[0014] [化1]

(1) :



[0015] [2]

さらに、前記組成物が、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.6° 、 8.9° 、 11.7° 、 18.4° 、 25.7° 、 26.7° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態の前記式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を0以上50質量%以下含有することを特徴とする[1]に記載のアゾ顔料組成物。

[3]

CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.6° 、 8.9° 、 11.7° 、 18.4° 、 25.7° 、 26.7° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態の前記式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を0以上20質量%以下含有していることを特徴とする[2]に記載のアゾ顔料組成物。

[4]

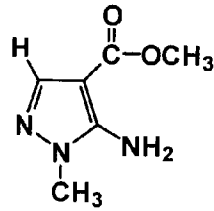
CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.6° 、 8.9° 、 11.7° 、 18.4° 、 25.7° 、 26.7° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態の前記式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を0以上10質量%以下含有していることを特徴とする[2]又は[3]に記載のアゾ顔料組成物。

[5]

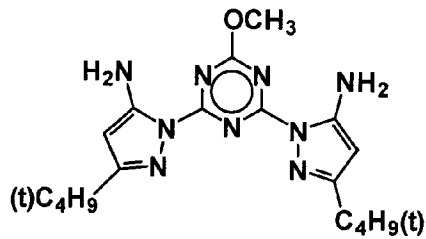
下記式(2)で表されるヘテロ環アミンから誘導したジアゾニウム塩と、下記式(3)で表される化合物とをアゾカップリング反応させる工程を含むことを特徴とする、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 7.2° 及び 25.9° に特徴的なX線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を少なくとも1種含むアゾ顔料組成物の製造方法。

[0016] [化2]

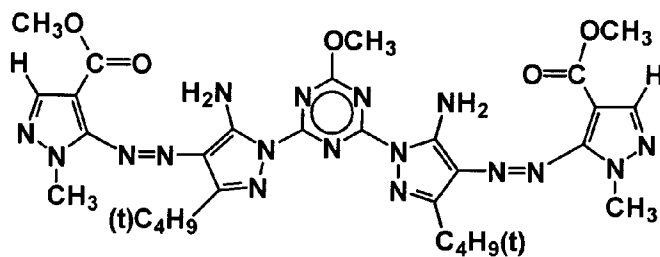
(2):



(3):



(1):



[0017] [6]

更に後処理を行う工程を含むことを特徴とする[5]に記載の製造方法。

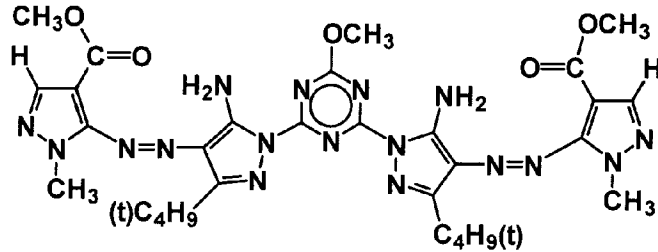
[7]

[5]又は[6]の製造方法で製造されたことを特徴とするCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.2° 及び 25.9° に特徴的なX線回折ピークを有する下式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を少なくとも1種含有するアゾ

顔料組成物。

[0018] [化3]

(1) :



[0019] [8]

[1]～[4]及び[7]のいずれかに記載のアゾ顔料組成物を含有する顔料分散物。

[9]

体積平均粒子径が0.01 μm～0.2 μmであることを特徴とする[8]に記載の顔料分散物。

[10]

[1]～[4]及び[7]のいずれかに記載のアゾ顔料組成物を着色剤として含有する着色組成物。

[11]

[1]～[4]及び[7]のいずれかに記載のアゾ顔料組成物を着色剤として含有するインクジェット記録用インク。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、着色力、色相等の色彩的特性に優れ、かつ分散性及び分散安定性にも優れるアゾ顔料が提供される。本発明の顔料を種々の媒体に分散させることにより、色彩的特性、分散性及び分散安定性に優れる顔料分散物が得られる。顔料分散物は、光堅牢性に優れた着色物として、例えば、インクジェットなどの印刷用のインク、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルター、塗料、着色プラスチック等に使用することが

できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]合成例1に従って合成されたアゾ顔料(1)のX線回折の図である。

[図2]合成例2に従って合成されたアゾ顔料(2)のX線回折の図である。

発明を実施するための最良の形態

[0022] 以下、本発明について詳細に説明する。

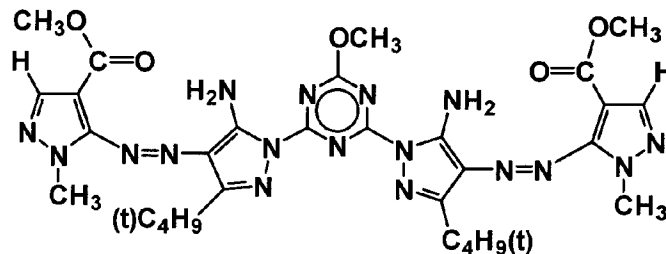
本発明のアゾ顔料組成物はCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.2° 及び 25.9° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態の下式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を少なくとも1種含有する。

本明細書においては以下、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.2° 及び 25.9° に特徴的X線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料を α 型結晶形態アゾ顔料と称する。

また、本明細書においては以下、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 6.6° 、 8.9° 、 11.7° 、 18.4° 、 25.7° 、 26.7° に特徴的X線回折ピークを有する前記式(1)で表されるアゾ顔料を β 型結晶形態アゾ顔料と称する。

[0023] [化4]

(1) :



[0024] 本発明において、上記式(1)で表される α 型結晶形態アゾ顔料中に β 型結晶形態アゾ顔料を含有するアゾ顔料組成物の含有量の測定方法としては、例えば、標品である α 型結晶形態、 β 型結晶形態のそれぞれのアゾ顔料を任意に質量比を変更して混合した試料を用いたX線回折の測定結果から、CuK α 特性X線回折におけるブ

ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.2° におけるピークと、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 6.6° におけるピークに対する強度比から、容易に算出することができる。本発明のX線回折測定は、日本工業規格JISK0131(X線回折分析通則)に準じて、粉末X線回折測定装置RINT2500(株式会社リガク製)にて行った。

[0025] 本発明において、 β 型結晶形態アゾ顔料を含むアゾ顔料組成物の取得手段としては、上記式(2)で表されるヘテロ環アミンから誘導したジアゾニウム塩と、上記式(3)で表される化合物とをアゾカップリング反応させる工程の反応条件(溶媒種、pH値、反応温度、反応時間等)で制御する方法が挙げられる。更に、上記工程で得られたアゾ顔料を更に後工程で処理する際の条件(溶媒種、pH値、反応温度、反応時間等)を制御することにより容易に得る事ができる。

[0026] 本発明のアゾ顔料組成物は、 α 型結晶形態アゾ顔料又は β 型結晶形態アゾ顔料を別途製造して、任意に好ましい含有比率に混合して製造してもよい。一方、本発明のアゾ顔料組成物の別の製造方法として、アゾ顔料組成物製造時に上記記載の反応条件を制御する事で、直接製造時に好ましい混合組成比のアゾ顔料組成物を製造しても良い。

[0027] 単一の結晶形態である場合、分子間が密になり、分子間相互作用が強くなる。その結果、耐溶剤性、熱安定性、耐光性、耐ガス性、印画濃度が上がり、さらには色再現域が広がる。 α 型結晶形態アゾ顔料は、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.2° 及び 25.9° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態である。さらに、 7.2° 、 15.0° 、 19.8° 、および 25.9° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態が好ましい。その中でも特に、 7.2° 、 8.2° 、 10.0° 、 13.4° 、 15.0° 、 19.8° 、および 25.9° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態がより好ましい。

[0028] CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 7.6° におけるピークの高さを1とした場合に 6.6° におけるピークの高さが0.00001より大きいと、顔料分散物のシャープな粒度分布の観点から好ましい。また、 6.4° におけるピークの高さが0.2より小さいことが好ましい。色相の観点より赤味が増え過ぎるのを抑え色再現性の点から好ましいためである。そのため、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ

角($2\theta \pm 0.2^\circ$)の 6.6° におけるピーク高さは、 7.6° におけるピーク高さを1とした場合に、0.00001以上0.2以下であることが好ましく、0.0001以上0.1以下であることが更に好ましく、0.0001以上0.05以下であることが最も好ましい。

[0029] アゾ顔料組成物は、さらにCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 6.6° 、 8.9° 、 11.7° 、 18.4° 、 25.7° 、 26.7° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態の上式(1)で表されるアゾ顔料(β 型結晶形態アゾ顔料)または互変異性体を0以上50質量%以下含有することが好ましい。より好ましくは0以上20質量%以下であり、更に0以上10質量%以下含有する事が好ましい。また、0.01質量%以上含有することが好ましく、0.1質量%以上含有することがより好ましい。

[0030] アゾ顔料組成物が β 型結晶形態アゾ顔料を上記の範囲で含有することにより、アゾ顔料組成物を分散物、着色組成物、インクジェット記録用インク等に用いた場合に、顔料分散物の粒度分布制御(例えば顔料インクの液物性制御)に優れたものとする事ができるため好ましい。

[0031] また、上記式(1)で表される α 型結晶形態アゾ顔料の1次粒子を、透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さは、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0032] 1次粒子を透過型顕微鏡で観察した際の長軸方向の長さが $0.01\mu\text{m}$ 以上である場合には、光やオゾンに対する堅牢性、及び、顔料分散物とした場合の分散性をより確実に発現できる。一方、 $30\mu\text{m}$ 以下である場合には、分散して所望の体積平均粒子径にした際に過分散状態(1次粒子を破壊した形態)になりにくく、顔料粒子の表面に活性面を露出しにくいことから凝集が起こりにくいため、顔料分散物の保存安定性をより確実に発現できる。

[0033] 1次粒子の大きさが、上記の範囲内に制御する事で、分子内・分子間相互作用が強くて強固で安定な3次元ネットワークを形成した顔料粒子となり、光、熱、湿度、酸化性ガスに対して高い堅牢性を示し、その顔料分散物を用いた着色物は保存安定性に優れていて好ましい。

[0034] 本発明の顔料組成物を含有する顔料分散物の体積平均粒子径測定は、ナノラッ

クUPA粒度分析計(UPA-EX150;日機装社製)を用いることができる。その測定は、例えば、顔料分散物3mlを測定セルに入れ、所定の測定方法に従って行うことができる。尚、測定時に入力するパラメーターとしては、粘度にはインク粘度を、分散粒子の密度には顔料の密度を用いる。

[0035] 上記式(1)で表される α 型結晶形態アゾ顔料の平均粒径は $0.01\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下であることが最も好ましい。

上記の範囲であれば印画物の濃度が濃く、分散物の安定性が増し、赤や緑などの混色部の色再現性が向上し、透明性が高くなり、インクジェット等で印画する際に、ノズルの目詰まりが起りにくくなるため好ましい。また、逆に、凝集が起りにくく、分散物の経時安定性が高く好ましい。

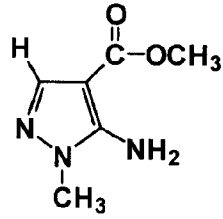
[0036] 本発明の顔料組成物を含有する顔料分散物の体積平均粒径を上記の範囲とするには、後述の顔料分散条件を便宜組み合わせる事で容易に調整する事ができる。

[0037] 以下に、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.2° 及び 25.9° に特徴的なX線回折ピークを有する下式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を少なくとも1種含有するアゾ顔料組成物の製造方法に関して詳細に説明する。

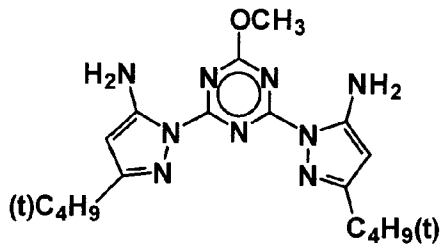
[0038] アゾ顔料組成物の製造方法は、下記式(2)で表されるヘテロ環アミンから誘導したジアゾニウム塩と、下記式(3)で表される化合物とをアゾカップリング反応させる工程を含むことを特徴とする。

[0039] [化5]

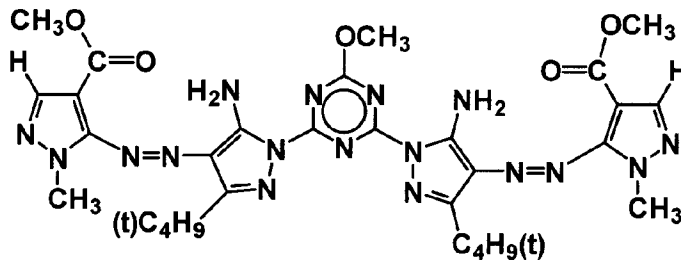
(2):



(3):



(1):



[0040] ジアゾニウム塩の調製及びジアゾニウム塩と式(3)で表される化合物とのカップリング反応は、慣用法によって実施できる。

[0041] 式(2)で表されるヘテロ環アミンのジアゾニウム塩調製は、例えば酸(例えば、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等)含有反応媒質中で、ニトロソニウムイオン源、例えば亜硝酸、亜硝酸塩又はニトロシル硫酸を用いる慣用のジアゾニウム塩調製方法が適用できる。

[0042] より好ましい酸の例としては、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸、リン酸、硫酸を単独又は併用して用いる場合が挙げられ、その中でリン酸、又は酢酸と硫酸の併用

系、酢酸とプロピオン酸の併用系、酢酸とプロピオン酸と硫酸の併用系がさらに好ましく、酢酸とプロピオン酸の併用系、酢酸とプロピオン酸と硫酸の併用系が特に好ましい。

[0043] 反応媒質(溶媒)の好ましい例としては、有機酸、無機酸を用いることが好ましく、特にリン酸、硫酸、酢酸、プロピオン酸、メタンスルホン酸が好ましく、その中でも酢酸及び又はプロピオン酸が好ましい。

[0044] 好ましいニトロソニウムイオン源の例としては、上記の好ましい酸含有含有反応媒質中でニトロシル硫酸を用いることが安定に且つ効率的にジアゾニウム塩を調製できる。

[0045] 式(2)のジアゾ成分に対する溶媒の使用量は、0.5～50質量倍が好ましく、より好ましくは1～20質量倍であり、特に3～15質量倍が好ましい。

[0046] 本発明において、式(2)のジアゾ成分は溶媒に分散している状態であっても、ジアゾ成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。

[0047] ニトロソニウムイオン源の使用量はジアゾ成分に対して0.95～5.0当量が好ましく、より好ましくは1.00～3.00当量であり、特に1.00～1.10当量であることが好ましい。

[0048] 反応温度は、 -15°C ～ 40°C が好ましく、より好ましくは -5°C ～ 35°C であり、更に好ましくは -0°C ～ 30°C である。 -10°C 未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また 40°C を超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。

[0049] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。

[0050] [カップリング反応工程]

カップリング反応する工程は、酸性反応媒質中～塩基性反応媒質中で実施することができるが、本発明のアゾ顔料は酸性～中性反応媒質中で実施することが好ましく、特に酸性反応媒質中で実施することがジアゾニウム塩の分解を抑制し効率良くアゾ顔料に誘導することができる。

[0051] 反応媒質(溶媒)の好ましい例としては、有機酸、無機酸、有機溶媒を用いることが

できるが、特に有機溶媒が好ましく、反応時に液体分離現象を起こさず、溶媒と均一な溶液を呈する溶媒が好ましい。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、*t*-ブチルアルコール、アミルアルコール等のアルコール性有機溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系有機溶媒、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール等のジオール系有機溶媒、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ジエチルエーテル等のエーテル系有機溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル等が挙げられる、これらの溶媒は2種類以上の混合液であってもよい。

- [0052] 好ましくは、極性パラメータ(ET)の値が40以上の有機溶媒である。なかでも溶媒分子中に水酸基を2個以上有するグリコール系の溶媒、あるいは炭素原子数が3個以下のアルコール系溶媒、総炭素数5以下のケトン系溶媒、好ましくは炭素原子数が2以下のアルコール溶媒(例えば、メタノール、エチレングリコール)、総炭素数4以下のケトン系溶媒(例えばアセトン、メチルエチルケトン)が好ましい。またこれらの混合溶媒も含まれる。
- [0053] 溶媒の使用量は上記式(3)で表されるカップリング成分の1~100質量倍が好ましく、より好ましくは1~50質量倍であり、更に好ましくは2~30質量倍である。
- [0054] 本発明において、式(3)のカップリング成分は溶媒に分散している状態であっても、カップリング成分の種類によっては溶解液の状態になっていてもどちらでも良い。
- [0055] カップリング成分の使用量は、アゾカップリング部位あたり、ジアゾ成分が0.95~5.0当量が好ましく、より好ましくは1.00~3.00当量であり、特に1.00~1.50当量であることが好ましい。
- [0056] 反応温度は、-30°C~30°Cが好ましく、より好ましくは-15°C~10°Cであり、更に好ましくは-10°C~5°Cである。-30°C未満では反応速度が顕著に遅くなり合成に要する時間が著しく長くなるため経済的でなく、また30°Cを超える高温で合成する場合には、副生成物の生成量が増加するため好ましくない。
- [0057] 反応時間は、30分から300分が好ましく、より好ましくは30分から200分であり、更に好ましくは30分から150分である。

- [0058] 本発明のアゾ顔料組成物の製造方法においては、これらの反応によって得られる生成物(粗アゾ顔料)は通常の有機合成反応の後処理方法に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。
- [0059] すなわち、例えば、反応系から遊離したものを精製せずに、あるいは再結晶、造塩等にて精製する操作を単独、あるいは組み合わせて行ない、供することができる。
- [0060] また、反応終了後、反応溶媒を留去して、あるいは留去せずに水、又は氷にあげ、中和してあるいは中和せずに、遊離したものをあるいは有機溶媒／水溶液にて抽出したものを、精製せずにあるいは再結晶、晶析、造塩等にて精製する操作を単独に又は組み合わせて行なった後、供することもできる。
- [0061] 更に詳細に本発明のアゾ顔料組成物の製造方法について説明する。
- [0062] 本発明のアゾ顔料組成物の製造方法は、上記式(2)で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、上記式(3)で表される化合物とのカップリング反応において、該式(3)の化合物を有機溶媒に溶解させた後カップリング反応を行うことを特徴とする。
- [0063] 上記式(2)で表されるヘテロ環アミンのジアゾニウム化反応は例えば、硫酸、リン酸、酢酸などの酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸等の試薬と15°C以下の温度で10分～6時間程度反応させることで行うことができる。カップリング反応は、上述の方法で得られたジアゾニウム塩と上記式(3)で表される化合物とを40°C以下、好ましくは15°C以下で10分～12時間程度反応させることで行うことが好ましい。
- [0064] 上述した互変異性及び／又は結晶多形の制御は、カップリング反応の際の製造条件で制御することができる。より好ましい形態である本発明の α 型の結晶を主成分とする顔料組成物を製造する方法としては、例えば、上記式(3)で表される化合物を有機溶媒に一度溶解させた後カップリング反応を行う本発明の方法を用いるのが好ましい。このとき使用できる有機溶媒としては、例えば、アルコール溶媒、ケトン系溶媒が挙げられる。アルコール溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等が好ましく、その中でもメタノールが特に好ましい。ケトン系溶媒の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等が好ましく、その中でもアセトンが特に好ましい。

[0065] 本発明の別のアゾ顔料組成物の製造方法は、前記式(2)で表されるヘテロ環アミンをジアゾニウム化したジアゾニウム化合物と、前記式(3)で表される化合物とのカップリング反応において、極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行うことを特徴とする。

[0066] 極性非プロトン性溶媒の存在下カップリング反応を行う方法によっても、 α 型の結晶を主成分とする顔料組成物を効率よく製造することができる。極性非プロトン性溶媒の例としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル、及びこれらの混合溶媒等が挙げられる。これらの溶媒の中でも、アセトン、メチルエチルケトン、N, N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリルが特に好ましい。これらの溶媒を用いる場合、上記式(3)の化合物は溶媒に完溶していても完溶していなくてもよい。

[0067] 上記の製造方法によって得られた化合物を用途に応じて、精製工程として塩基を加えてpHを調整してもしなくても良い。pHを調整する場合、pHは4~10が好ましい。その中でも、pHが5~8がより好ましく、5.5~7.5が特に好ましい。

[0068] pHが10以下であれば、色相が赤味を増すこともなく、色相の観点から好ましい。pHが4以上の場合には、例えば、インクジェット記録用インクとして用いた場合、ノズルを腐食してしまう等の問題が生じ難いため好ましい。

[0069] 上記の製造方法によって、上記式(1)で表される化合物は粗アゾ顔料(クルード)として得られる。

本発明は上記製造方法で製造されたアゾ顔料組成物にも関する。

[0070] [後処理工程]

本発明の製造方法においては、後処理(フィニッシング)を行う工程を含むことが好ましい。この後処理工程の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理などによる顔料粒子制御工程、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理工程が挙げられる。

本発明中で表すフィニッシングとは、結晶形態、粒子の大きさや形等を整える処理

を表す。

[0071] 本発明の式(1)で表される化合物は後処理工程として溶媒加熱処理及び／又はソルベントソルトミリングを行うことが好ましい。例えば、水を除いた有機溶媒中で還流することにより α 型結晶形態アゾ顔料を製造できる。

溶媒加熱処理に使用される溶媒としては、例えば、水、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、イソプロパノール、イソブタノール等のアルコール系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン、アセトニトリル等の極性非プロトン性有機溶媒、氷酢酸、ピリジン、又はこれらの混合物等が挙げられる。上記で挙げた溶媒に、さらに無機又は有機の酸又は塩基を加えても良い。溶媒加熱処理の温度は所望する顔料の一次粒子径の大きさによって異なるが、40~150°Cが好ましく、60~100°Cがさらに好ましい。また、処理時間は、30分~24時間が好ましい。

ソルベントソルトミリングとしては、例えば、粗アゾ顔料と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練磨砕を行うことが挙げられる。上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、平均粒子径0.5~50 μ mの無機塩を用いることがより好ましい。当該無機塩の使用量は、粗アゾ顔料に対して3~20質量倍とするのが好ましく、5~15質量倍とするのがより好ましい。有機溶剤としては、水溶性有機溶剤が好適に使用でき、混練時の温度上昇により溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から高沸点溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、2-(メキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、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、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、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メチルエーテル、ジプロピレングリコール又はこれらの混合物が挙げられる。当該水溶性有機溶剤の使用量は、粗アゾ顔料に対して0.1～5質量倍が好ましい。混練温度は、20～130℃が好ましく、40～110℃が特に好ましい。混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等が使用できる。

[0072] [顔料分散物]

本発明の顔料分散物は、本発明のアゾ顔料を少なくとも1種を含むことを特徴とする。これにより、色彩的特性、耐久性及び分散安定性に優れた顔料分散物とすることができる。

[0073] 本発明の顔料分散物は、水系であっても非水系であってもよいが、水系の顔料分散物であることが好ましい。本発明の水系顔料分散物において顔料を分散する水性の液体は、水を主成分とし、所望により親水性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記親水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、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等の他価アルコール類、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、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、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ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリ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ジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートトリ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フェニルエーテル等のグリコール誘導体、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、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテ

トラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン等のアミン、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

[0074] さらに、本発明の水系顔料分散物には水性樹脂を含んでいてもよい。水性樹脂としては、水に溶解する水溶解性の樹脂、水に分散する水分散性の樹脂、コロイダルデイスパーション樹脂、又はそれらの混合物が挙げられる。水性樹脂として具体的には、アクリル系、スチレン-アクリル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系、フッ素系等の樹脂が挙げられる。

[0075] さらに、顔料の分散及び画像の品質を向上させるため、界面活性剤及び分散剤を用いてもよい。界面活性剤としては、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両イオン性の界面活性剤が挙げられ、いずれの界面活性剤を用いてもよいが、アニオン性、又は非イオン性の界面活性剤を用いるのが好ましい。アニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、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、グリセロールボレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステル等が挙げられる。

[0076] ノニオン性界面活性剤としては、例えば、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、シリコン系等が挙げられる。

[0077] 非水系顔料分散物は、前記式(1)で表される顔料を非水系ビヒクルに分散してなる

ものである。非水系ビヒクルに使用される樹脂は、例えば、石油樹脂、カゼイン、セラック、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレート、環化ゴム、塩化ゴム、酸化ゴム、塩酸ゴム、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、乾性油、合成乾性油、スチレン／マレイン酸樹脂、スチレン／アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂塩素化ポリプロピレン、ブチラール樹脂、塩化ビニリデン樹脂等が挙げられる。非水系ビヒクルとして、光硬化性樹脂を用いてもよい。

[0078] また、非水系ビヒクルに使用される溶剤としては、例えば、トルエンやキシレン、メキシベンゼン等の芳香族系溶剤、酢酸エチルや酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の酢酸エステル系溶剤、エトキシエチルプロピオネート等のプロピオネート系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、ブチルセロソルブ、プロピ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、アニリン、ピリジン等の窒素化合物系溶剤、 γ -ブチロラクトン等のラクトン系溶剤、カルバミン酸メチルとカルバミン酸エチルの48:52の混合物のようなカルバミン酸エステル等が挙げられる。

[0079] 本発明の顔料分散物は、上記のアゾ顔料及び水系又は非水系の媒体とを、分散装置を用いて分散することで得られる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式(例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、アトライター、ロールミル、ジェットミル、ペイントシェイカー、アジテーターミル等)、超音波方式、高圧乳化分散方式(高圧ホモジナイザー;具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000

等)を使用することができる。

- [0080] 本発明において、顔料の体積平均粒子径は $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $0.2\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、顔料粒子の体積平均粒子径とは、顔料そのものの粒子径、又は色材に分散剤等の添加物が付着している場合には、添加物が付着した粒子径をいう。本発明において、顔料の体積平均粒子径の測定装置には、ナノトラックUPA粒度分析計(UPA-EX150;日機装社製)を用いることができる。その測定は、顔料分散体3mlを測定セルに入れ、所定の測定方法に従って行うことができる。尚、測定時に入力するパラメーターとしては、粘度にはインク粘度を、分散粒子の密度には顔料の密度を用いる。
- [0081] より好ましい体積平均粒子径は、20nm以上200nm以下であり、更に好ましくは30nm以上180nm以下であり、その中でも特に30nm以上150nm以下が最も好ましい。顔料分散物中の粒子の体積平均粒子径が20nm以上であれば、保存安定性が確保、一方、200nm以下であれば、十分な光学濃度が得られる。
- [0082] 本発明の顔料分散物に含まれる顔料の濃度は、1～35質量%の範囲であることが好ましく、2～25質量%の範囲であることがより好ましく、5～15質量%の範囲であることが最も好ましい。濃度が1質量%以上であれば、インクとして顔料分散物を単独で用いるときに十分な画像濃度が得られる。濃度が35質量%以下であれば、十分な分散安定性が得られる。
- [0083] 本発明のアゾ顔料の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録材料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等があり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。
- [0084] また、CCDなどの固体撮像素子やLCD、PDP等のディスプレイで用いられるカラー画像を記録・再現するためのカラーフィルター、各種繊維の染色の為の染色液にも適用できる。
- [0085] また、本発明のアゾ顔料は、用いられる系に応じて乳化分散状態、さらには固体分

散状態でも使用する事が出来る。

[0086] [着色組成物]

本発明の着色組成物は、本発明のアゾ顔料組成物を着色剤として含有する。本発明の着色組成物は、媒体を含有させることができるが、媒体として溶媒を用いた場合は特にインクジェット記録用インクとして好適である。本発明の着色組成物は、媒体として、親油性媒体や水性媒体を用いて、それらの中に、本発明のアゾ顔料を分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。本発明の着色組成物には、媒体を除いたインク用組成物も含まれる。本発明の着色組成物は、必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有しうる。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(湿潤剤)、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤(特開2003-306623号公報に記載)が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性インクの場合には、アゾ顔料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相又は水相に添加してもよい。

[0087] [インク]

次に、本発明のインクについて説明する。

上記で説明した本発明の顔料分散物を含み、好ましくは水溶性溶媒、水等を混合して調製される。ただし、特に問題がない場合は、前記本発明の顔料分散物をそのまま用いてもよい。

本発明のインクジェット記録用インクは本発明の顔料分散物を含み、本発明のインクをインクジェット記録用インクとして用いることもできる。

[0088] また、本発明の顔料を含有する着色組成物はインクジェット記録用インクとして好ましく用いることができる。

[0089] 本発明のインクは、上記で説明した顔料分散物を用いる。好ましくは、水溶性溶媒、水等を混合して調製される。ただし、特に問題がない場合は、前記本発明の顔料分散物をそのまま用いてもよい。

- [0090] 本発明のインクは、上記で説明した顔料分散物を用いる。好ましくは、水溶性溶媒、水等を混合して調製される。ただし、特に問題がない場合は、前記本発明の顔料分散物をそのまま用いてもよい。
- [0091] [インクジェット記録用インク]
次に、インクジェット記録用インクについて説明する。
- [0092] 本発明のインクジェット記録用インクは、アゾ顔料組成物を着色剤として含有する。インクジェット記録用インク(以下、「インク」という場合がある)は、上記で説明した顔料分散物を用いる。好ましくは、水溶性溶媒、水等を混合して調製される。ただし、特に問題がない場合は、前記本発明の顔料分散物をそのまま用いてもよい。
- [0093] インク中の顔料分散物の含有割合は、記録媒体上に形成した画像の色相、色濃度、彩度、透明性等を考慮すると、1~100質量%の範囲が好ましく、3~20質量%の範囲が特に好ましく、その中でも3~10質量%の範囲がもっとも好ましい。
- [0094] インク100質量部中に、本発明の顔料を0.1質量部以上20質量部以下含有するのが好ましく、0.2質量部以上10質量部以下含有するのがより好ましく、1~10質量部含有するのがさらに好ましい。また、本発明のインクには、本発明の顔料とともに、他の顔料を併用してもよい。2種類以上の顔料を併用する場合は、顔料の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。
- [0095] インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。
- [0096] さらに、本発明におけるインクは、上記本発明におけるアゾ顔料の他に別の顔料を同時に用いることが出来る。適用できるイエロー顔料としては、例えば、C. I. P. Y. -74、C. I. P. Y. -128、C. I. P. Y. -155、C. I. P. Y. -213が挙げられ、適用できるマゼンタ顔料としては、C. I. P. V. -19、C. I. P. R. -122が挙げられ、適用できるシアン顔料としては、C. I. P. B. -15:3、C. I. P. B. -15:4が挙げられ、これらとは別に、各々任意のものを使用する事が出来る。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ顔料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げ

ることができる。

- [0097] インクに用いられる水溶性溶媒としては、多価アルコール類、多価アルコール類誘導体、含窒素溶媒、アルコール類、含硫黄溶媒等が使用される。
- [0098] 具体例としては、多価アルコール類では、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン等が挙げられる。
- [0099] 前記多価アルコール誘導体としては、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、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、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ブチルエーテル、ジグリセリンのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。
- [0100] また、前記含窒素溶媒としては、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、トリエタノールアミン等が、アルコール類としてはエタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類が、含硫黄溶媒としては、チオジエタノール、チオジグリセロール、スルフォラン、ジメチルスルホキシド等が各々挙げられる。その他、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等を用いることもできる。
- [0101] 本発明に使用される水溶性溶媒は、単独で使用しても、2種類以上混合して使用しても構わない。水溶性溶媒の含有量としては、インク全体の1質量%以上60質量%以下、好ましくは、5質量%以上40質量%以下で使用される。インク中の水溶性溶媒量が1質量%よりも少ない場合には、十分な光学濃度が得られない場合が存在し、逆に、60質量%よりも多い場合には、液体の粘度が大きくなり、インク液体の噴射特性が不安定になる場合が存在する。
- [0102] 本発明におけるインクの好ましい物性は以下の通りである。インクの表面張力は、20mN/m以上60mN/m以下であることが好ましい。より好ましくは、20mN以上45mN/m以下であり、更に好ましくは、25mN/m以上35mN/m以下である。表面張力が20mN/m未満となると記録ヘッドのノズル面に液体が溢れ出し、正常に印

字できない場合がある。一方、60mN/mを超えると、印字後の記録媒体への浸透性が遅くなり、乾燥時間が遅くなる場合がある。なお、上記表面張力は、前記同様ウイヘルミー型表面張力計を用いて、23°C、55%RHの環境下で測定した。

[0103] インクの粘度は、1.2mPa・s以上8.0mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは1.5mPa・s以上6.0mPa・s未満、更に好ましくは1.8mPa・s以上4.5mPa・s未満である。粘度が8.0mPa・sより大きい場合には、吐出性が低下する場合がある。一方、1.2mPa・sより小さい場合には、長期噴射性が悪化する場合がある。

[0104] なお、上記粘度(後述するものを含む)の測定は、回転粘度計レオマツト115(Contraves社製)を用い、23°Cでせん断速度を1400s⁻¹として行った。

[0105] インクには、前記各成分に加えて、上記の好ましい表面張力及び粘度となる範囲で、水が添加される。水の添加量は特に制限は無いが、好ましくは、インク全体に対して、10質量%以上99質量%以下であり、より好ましくは、30質量%以上80質量%以下である。

[0106] さらに必要に応じて、吐出性改善等の特性制御を目的とし、ポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、多糖類及びその誘導体、その他水溶性ポリマー、アクリル系ポリマーエマルション、ポリウレタン系エマルション、親水性ラテックス等のポリマーエマルション、親水性ポリマーゲル、シクロデキストリン、大環状アミン類、 dendrimer、クラウンエーテル類、尿素及びその誘導体、アセトアミド、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等を用いることができる。

[0107] また、導電率、pHを調整するため、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属類の化合物、水酸化アンモニウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等の含窒素化合物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属類の化合物、硫酸、塩酸、硝酸等の酸、硫酸アンモニウム等の強酸と弱アルカリの塩等を使用することができる。

[0108] その他必要に応じて、pH緩衝剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、導電剤、紫外線吸収剤、等も添加することができる。

[0109] [インクジェット記録方法、インクジェット記録装置及びインクジェット記録用インクタン

ク]

インクジェット記録方法は、インクジェット記録用インクを用い、記録信号に応じて記録ヘッドから記録媒体表面にインクを吐出して、記録媒体表面に画像を形成する方法である。

また、インクジェット記録装置は、インクジェット記録用インクを用い、インク(必要により処理液)を記録媒体表面に吐出する記録ヘッドを備え、記録媒体表面に前記インクを記録ヘッドから吐出することにより、画像を形成する装置である。なお、インクジェット記録装置は、記録ヘッドに、インクを供給することができ、かつ、インクジェット記録装置本体に対して脱着可能なインクジェット記録用インクタンク(以下、「インクタンク」と称す場合がある)を備えていてもよい。この場合、このインクジェット記録用インクタンクには、インクが収納される。

[0110] インクジェット記録装置としては、インクジェット記録用インクを用いることが可能な印字方式を備えた通常のインクジェット記録装置が利用でき、この他にも、必要に応じてインクのドライイングを制御するためのヒーター等を搭載していたり、中間体転写機構を搭載し、中間体にインク及び処理液を吐出(印字)した後、紙等の記録媒体に転写する機構を備えたものであってもよい。

また、インクジェット記録用インクタンクは、記録ヘッドを備えたインクジェット記録装置に対して脱着可能であり、インクジェット記録装置に装着した状態で、記録ヘッドにインクを供給できる構成を有するものであれば、従来公知のインクタンクが利用できる。

[0111] インクジェット記録方法(装置)は、滲み及び色間滲みの改善効果という観点から熱インクジェット記録方式、又は、ピエゾインクジェット記録方式を採用することが好ましい。熱インクジェット記録方式の場合、吐出時にインクが加熱され、低粘度となっているが、記録媒体上でインクの温度が低下するため、粘度が急激に大きくなる。このため、滲み及び色間滲みに改善効果がある。一方、ピエゾインクジェット方式の場合、高粘度の液体を吐出することが可能であり、高粘度の液体は記録媒体上での紙表面方向への広がりを抑制することが可能となるため、滲み、及び、色間滲みに改善効果がある。

[0112] インクジェット記録方法(装置)において、インクの記録ヘッドへの補給(供給)は、インク液体が満たされたインクタンク(必要により処理液タンクを含む)から行われることがよい。このインクタンクは、装置本体に脱着可能なカートリッジ方式であることがよく、このカートリッジ方式のインクタンクを交換することで、インクの補給が簡易に行われる。

[0113] [カラートナー]

カラートナー100質量部中のアゾ顔料の含有量は特に制限がないが、0.1質量部以上含有するのが好ましく、1~20質量部がより好ましく、2~10質量部含有するのが最も好ましい。アゾ顔料を導入するカラートナー用バインダー樹脂としては一般に使用される全てのバインダーが使用出来る。例えば、スチレン系樹脂・アクリル系樹脂・スチレン/アクリル系樹脂・ポリエステル樹脂等が挙げられる。

トナーに対して流動性向上、帯電制御等を目的として無機微粉末、有機微粒子を外部添加しても良い。表面をアルキル基含有のカップリング剤等で処理したシリカ微粒子、チタニア微粒子が好ましく用いられる。なお、これらは数平均一次粒子径が10~500nmのものが好ましく、さらにはトナー中に0.1~20質量%添加するのが好ましい。

[0114] 離型剤としては、従来使用されている離型剤は全て使用することができる。具体的には、低分子量ポリプロピレン・低分子量ポリエチレン・エチレン-プロピレン共重合体等のオレフィン類、マイクロクリスタリンワックス・カルナウバワックス・サゾールワックス・パラフィンワックス等があげられる。これらの添加量はトナー中に1~5質量%添加することが好ましい。

[0115] 荷電制御剤としては、必要に応じて添加しても良いが、発色性の点から無色のものが好ましい。例えば4級アンモニウム塩構造のもの、カリックスアレン構造を有するものなどがあげられる。

[0116] キャリアとしては、鉄・フェライト等の磁性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、磁性材料粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアのいずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒子径で30~150 μm が好ましい。

[0117] トナーが適用される画像形成方法としては、特に限定されるものではないが、例え

ば感光体上に繰り返しカラー画像を形成した後に転写を行い画像を形成する方法や、感光体に形成された画像を逐次中間転写体等へ転写し、カラー画像を中間転写体等に形成した後に紙等の画像形成部材へ転写しカラー画像を形成する方法等があげられる。

[0118] [感熱記録(転写)材料]

感熱記録材料は、支持体上に本発明のアゾ顔料をバインダーとともに塗設したインクシート、及び画像記録信号に従ってサーマルヘッドから加えられた熱エネルギーに対応して移行してきた顔料を固定する受像シートから構成される。インクシートは、本発明のアゾ顔料をバインダーと共に溶媒中に微粒子状に分散させることによってインク液を調製し、該インクを支持体上に塗布して適宜に乾燥することにより形成することができる。支持体上のインクの塗布量は特に制限するものではないが、好ましくは30～1000mg/m²である。好ましいバインダー樹脂、インク溶媒、支持体、更には受像シートについては、特開平7-137466号に記載されたものを好ましく用いることができる。

[0119] 該感熱記録材料をフルカラー画像記録が可能な感熱記録材料に適用するには、シアン画像を形成することができる熱拡散性シアン色素を含有するシアンインクシート、マゼンタ画像を形成することができる熱拡散性マゼンタ色素を含有するマゼンタインクシート、イエロー画像を形成することができる熱拡散性イエロー色素を含有するイエローインクシートを支持体上に順次塗設して形成する事が好ましい。また、必要に応じて他に黒色画像形成物質を含むインクシートがさらに形成されていても良い。

[0120] [カラーフィルター]

カラーフィルターの形成方法としては、初めにフォトレジストによりパターンを形成し、次いで染色する方法、或いは特開平4-163552号、特開平4-128703号、特開平4-175753号公報で開示されているように色素を添加したフォトレジストによりパターンを形成する方法がある。本発明の色素をカラーフィルターに導入する場合に用いられる方法としては、これらのいずれの方法を用いても良いが、好ましい方法としては、特開平4-175753号や特開平6-35182号に記載されたところの、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト

組成物、並びに、それを基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像してポジ型レジストパターンを形成させ、上記ポジ型レジストパターンを全面露光し、次いで露光後のポジ型レジストパターンを硬化させることからなるカラーフィルターの形成方法を挙げる事ができる。又、常法に従いブラックマトリクスを形成させ、RGB原色系あるいはY、M、C補色系カラーフィルターを得ることができる。カラーフィルターの場合も本発明のアゾ顔料の使用量の制限はないが0.1~50質量%が好ましい。

[0121] この際使用する熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、及び溶剤とそれらの使用量については、前記特許文献に記載されているものを好ましく使用することができる。

[0122] 以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例中、「部」とは質量部を表す。

実施例

[0123] α 型の結晶形態を主成分とする本発明の顔料組成物のX線回折の測定は、日本工業規格JISK0131(X線回折分析通則)に準じて、粉末X線回折測定装置RINT2500(株式会社リガク製)にてCuK α 線を用い、次の条件で行ったものである。

[0124] 使用測定器: Rigaku社製 自動X線回折装置RINT2500

X線巻球: Cu

管電圧: 55KV

管電流: 280mA

スキャン方法: $2\theta / \theta$ スキャン

スキャン速度: 6deg. / min.

サンプリング間隔: 0.100deg.

スタート角度(2θ): 5deg.

ストップ角度(2θ): 55deg.

ダイバージェンススリット: 2deg.

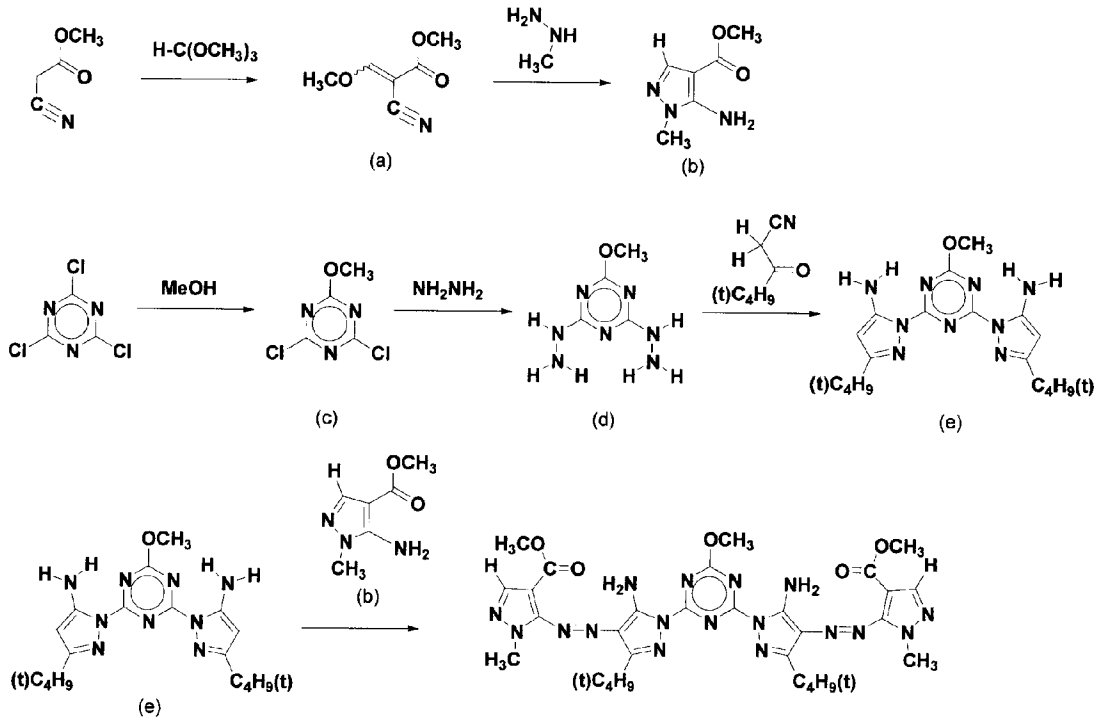
スキヤタリングスリット: 2deg.

レジーピングスリット: 0.6mm

縦型ゴニオメータ使用

[0125] [合成例1] α型結晶形態を主成分とするアゾ顔料組成物の合成

[0126] [化6]



[0127] (1) 中間体(a)の合成

シアノ酢酸メチル29.7g(0.3モル)にオルトギ酸トリメチル42.4g(0.4モル)、無水酢酸20.4g(0.2モル)、p-トルエンスルホン酸0.5gを加えて110°C(外温)に加熱し、反応系から生じる低沸点成分を留去しながら20時間攪拌した。この反応液を減圧濃縮した後、シリカゲルカラム精製を行い前記中間体(a)を14.1g(黄色粉末、収率30%)で得た。得られた中間体(a)のNMR測定結果は以下の通りである。 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz、 CDCl_3)7.96(s,1H), 4.15(s,3H), 3.81(s,3H)

[0128] (2) 中間体(b)の合成

メチルヒドラジン7.4mL(141ミリモル)にイソプロパノール150mLを加えて15°C(内温)に冷却し、この混合液に中間体(a)7.0g(49.6ミリモル)を徐々に添加した後、50°Cに加熱して1時間40分攪拌した。この反応液を減圧濃縮した後、シリカゲルカラム精製を行い前記中間体(b)を10.5g(白色粉末、収率50%)で得た。得られた中間体(b)のNMR測定結果は以下の通りである。 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz、 CDCl_3)7

.60(s,1H), 4.95(brs,2H), 3.80(s,3H), 3.60(s,3H)

[0129] (3) 中間体(c)の合成

メタノール1.1Lに水136mLを加えて、炭酸水素ナトリウム182g(2.17モル)を添加し、室温にて攪拌した。同温度にて塩化シアヌル200g(1.08モル)を分割添加した。添加終了後、内温を30°Cまで昇温した。同温度にて30分間攪拌した後、水500mLを加え、析出した固体を濾別し、水500mL、メタノール300mLでかけ洗い後、乾燥を行い、前記中間体(c)を168g(白色粉末、収率86.2%)で得た。得られた中間体(c)のNMR測定結果は以下の通りである。¹H-NMR(300MHz、CDCl₃)4.14(s,3H)

[0130] (4) 中間体(d)の合成

ヒドラジン1水和物363mL(7.46モル)に水673mLを加えて10°C(内温)に冷却し、この混合液に中間体(c)168g(934ミリモル)を徐々に添加(内温20°C以下)した後、氷浴をはずし、室温まで昇温し、同温度にて30分攪拌した。反応液から析出した結晶をろ取、水700mL、アセトニトリル1Lでかけ洗い後、乾燥を行い前記中間体(d)の粗精製物(白色粉末)を得た。

[0131] (5) 中間体(e)の合成

中間体(d)の粗精製物に、エチレングリコール480mLを加えて室温で攪拌した。この懸濁液にピバロイルアセトニトリル257g(2.06モル)を加え、内温が50°Cになるまで加熱した。同温度にて12M塩酸水をpH3になるように滴下した後、内温が80°Cになるまで加熱して3時間攪拌した。反応終了後、氷冷し内温が8°Cになるまで冷却し、析出した結晶をろ取、水でかけ洗い後、シリカゲルカラム精製を行い、前記中間体(e)を105g(白色粉末、2工程収率29.2%)で得た。得られた中間体(e)のNMR測定結果は以下の通りである。¹H-NMR(300MHz、d-DMSO)7.00(s,4H), 5.35(s,2H), 4.05(s,3H), 5.35(s,2H), 1.22(s,18H)

[0132] (6) α型結晶形態アゾ顔料(1)の合成

酢酸125mLと硫酸24mLの混合液を氷冷し、内温を3°Cまで冷却した。同温度にてニトロシル硫酸26.4gを添加し、続いて、同温度にて中間体(b)11.6gを分割添加して溶解させた。同温度にて1時間攪拌した後、同温度にて尿素1.2gを分割添

加し、同温度にて15分間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に、中間体(e) 11.6gをメタノール405mLに室温にて完溶させ、氷冷して内温を -3°C に冷却した。同温にて、上述のジアゾニウム塩溶液を内温が 3°C 以下になるように分割添加し、添加終了後、2時間攪拌した。氷浴をはずし、室温にて10分間攪拌した後、析出した結晶を濾別し、メタノール150mLでかけ洗いし、更に水100mLでかけ洗った。得られた結晶を乾燥せずに水750mLに懸濁させ、8規定の水酸化カリウム水溶液を添加して、pHを5.7にした。室温にて20分間攪拌した後、得られた結晶を濾別し、水で十分にかけて洗いしたのち、メタノール80mLでかけ洗った。得られた結晶を室温にて、12時間乾燥させた。

[0133] 得られた結晶をジメチルアセトアミド180mLと水180mLの混合溶液に懸濁させた後、内温を 85°C まで昇温し、同温度にて2時間攪拌した。その後、得られた結晶を熱時にて濾別し、メタノール300mLに懸濁し、室温にて30分攪拌した。得られた結晶を濾別し、室温にて5時間乾燥させ、本発明の結晶形を有する式(1)で表される α 型結晶形態アゾ顔料(1)を19.5g得た。収率90.3%。

得られた α 型結晶形態アゾ顔料(1)を透過型顕微鏡(日本電子(株)製:JEM-1010電子顕微鏡)で目視にて観察したところ、1次粒子の長軸方向の長さは、約150nmであった。

α 型結晶形態アゾ顔料(1)のX線回折の測定を上記の条件により行ったところ、ブラッグ角($2\theta \pm 0.2^{\circ}$)が 7.2° 及び 25.9° に特徴的なX線回折ピークを示した。

CuK α 特性X線回折図を図1に示す。

[0134] [合成例2] β 型結晶形態を主成分とするアゾ顔料組成物の合成

上記合成例1で得られたアゾ顔料(1)10gをクロロホルム100mLに懸濁させた後、還流下30分間攪拌した。その後、内温を 55°C 室温に冷却し、メタノール100mLを同温度で滴下し、晶析した。引き続き同温度で30分間攪拌後、2時間かけて室温まで冷却し、得られた結晶を濾別し、メタノール洗浄後 50°C にて10時間乾燥させ、本発明の β 型結晶形を有する式(1)で表されるアゾ顔料を8.8g得た。収率88.0%。得られたアゾ顔料粒子サイズ $\approx 10\mu\text{m}$ (透過型顕微鏡(日本電子(株)製:JEM-1010電子顕微鏡)を用いて測定)。

アゾ顔料組成物は、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 6.6° 、 8.9° 、 11.7° 、 18.4° 、 25.7° 、 26.7° に特徴的なX線回折ピークを有する図2で表される β 型結晶形態アゾ顔料または互変異性体を主成分とするアゾ顔料組成物(β 型結晶形態アゾ顔料組成物2)であった。

[0135] [実施例11]顔料分散物1の作製

合成例1で合成した α 型結晶形態アゾ顔料組成物(1)を2.5部、オレイン酸ナトリウム0.5部、グリセリン5部、水42部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、2時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物1(体積平均粒子径; $M_v \div 65\text{nm}$:日機装(株)製Nanotrac150(UPA-EX150)を用いて測定)を得た。

[0136] [実施例12]顔料分散物2の作製

合成例1で合成した α 型結晶形態アゾ顔料組成物(1)を2.25部、実施例2で合成した β 型結晶形態アゾ顔料組成物(2)を0.25部、オレイン酸ナトリウム0.5部、グリセリン5部、水42部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、3時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物2(体積平均粒子径; $M_v \div 68\text{nm}$:日機装(株)製Nanotrac150(UPA-EX150)を用いて測定)を得た。

[0137] [実施例13]顔料分散物3の作製

合成例1で合成した α 型結晶形態アゾ顔料組成物(1)を2.0部、合成例2で合成した β 型結晶形態アゾ顔料組成物(2)を0.5部、オレイン酸ナトリウム0.5部、グリセリン5部、水42部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、3時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物3(体積平均粒子径; $M_v \div 70\text{nm}$:日機装(株)製Nanotrac150(UPA-EX150)を用いて測定)を得た。

[0138] [実施例14]顔料分散物4の作製

合成例1で合成した α 型結晶形態アゾ顔料組成物(1)を1.5部、合成例2で合成した β 型結晶形態アゾ顔料組成物(2)を1.0部、オレイン酸ナトリウム0.5部、グリセリン5部、水42部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100部とともに遊星型

ボールミルを用いて毎分300回転、3時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物4(体積平均粒子径; $M_v \div 72\text{nm}$: 日機装(株)製 Nanotrac150(UPA-EX150)を用いて測定)を得た。

[0139] [実施例15] 顔料分散物5の作製

合成例1で合成した α 型結晶形態アゾ顔料組成物(1)を1.25部、合成例2で合成した β 型結晶形態アゾ顔料組成物(2)を1.25部、オレイン酸ナトリウム0.5部、グリセリン5部、水42部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、3時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、黄色の顔料分散物5(体積平均粒子径; $M_v \div 73\text{nm}$: 日機装(株)製 Nanotrac150(UPA-EX150)を用いて測定)を得た。

[0140] [比較例1] 比較顔料分散物1の作製

実施例1で用いた α 型結晶形態アゾ顔料組成物(1)に替えてC. I. ピグメント・イエロー74(チバスペシヤリティ社製 Iralite YELLOW GO)を用いた以外は実施例1と同様にして黄色の比較顔料分散物1(体積平均粒子径; $M_v \div 118\text{nm}$: 日機装(株)製 Nanotrac150(UPA-EX150)を用いて測定)を得た。

[0141] [比較例2] 比較顔料分散物2の作製

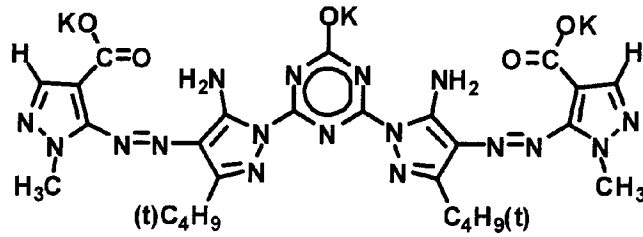
実施例1で用いた α 型結晶形態アゾ顔料組成物(1)に替えてC. I. ピグメント・イエロー155(クラリアント社製 INKJET YELLOW 4G VP2532)を用いた以外は実施例1と同様にして黄色の比較顔料分散物2(体積平均粒子径; $M_v \div 128\text{nm}$: 日機装(株)製 Nanotrac150(UPA-EX150)を用いて測定)を得た。

[0142] [比較例3] 比較分散物3の作製

実施例1で用いた α 型結晶形態アゾ顔料組成物(1)に替えて下記式(A)で表される化合物(DYE-1)を用いた以外は実施例1と同様にして行ったところ、溶解してしまい、分散できなかった。

[0143] [化7]

(DYE-1)



[0144] <分散性>

顔料2.5部、オレイン酸ナトリウム0.5部、グリセリン5部、水42部を混合し、直径0.1mmのジルコニアビーズ100部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分300回転、2時間分散を行った結果、100nm以上の粗大粒子が確認されるものを×、分散できなかったものを××、ほとんど確認されないものを○として、本発明の顔料分散物1～5、比較顔料分散物1～2及び比較分散物3を評価した。結果を表-1に示す。

[0145] <分散安定性>

上記実施例11～15、比較例1及び2で得られた顔料分散物を室温にて4週間静置した。その結果、沈殿物が目視で確認されるものを×、沈殿物が確認されなかったものを○とした。結果を表-1に示す。

[0146] <色相評価>

色相については、上記で得られた塗布物の色度を目視にて緑味が少なく鮮やかさが大きいものを◎(良好)、どちらか一方が当てはまらないものを○、及びどちらも当てはまらないものを×(不良)として評価を行った。結果を表-1に示す。

[0147] <着色力評価>

上記実施例11～15、比較例1及び2で得られた顔料分散物をNo. 3のバーコーターを用いてエプソン社製フォトマット紙に塗布した。得られた塗布物の画像濃度を反射濃度計(X-Rite社製X-Rite938)を用いて測定し、「着色力(OD: Optical Density)」を以下の基準で評価した。ODが1.4以上の場合を○、1.2以上で1.4未満の場合を△、1.2未満の場合を×とした。結果を表-1に示す。

[0148] <光堅牢性評価>

色相評価に用いた画像濃度1.0の塗布物を作成し、フェードメーターを用いてキ

セノン光(99000lux;TACフィルター存在下)を35日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計を用いて測定し、色素残存率[(照射後濃度/照射前濃度)×100%]が80%以上の場合を○、60%以上の場合を△、60%未満の場合を×として、顔料分散物1~5及び比較顔料分散物1~2を評価した。結果を表-1に示す。

[0149] <オゾンガス堅牢性評価>

色相評価に用いた画像濃度1.0の塗布物を作成し、オゾン濃度5.0ppm25℃湿度50%条件下を28日間暴露し、オゾンガス暴露前後の画像濃度を反射濃度計を用いて測定し、色素残存率[(照射後濃度/照射前濃度)×100%]が80%以上の場合を○、70%以上の場合を△、70%未満の場合を×として、顔料分散物1~5及び比較顔料分散物1~2を評価した。結果を表-1に示す。

[0150] [表1]

表-1

	着色剤 顔料組成物	体積平均 粒子径	分散性	分散物 安定性	色相	着色力	光 堅牢性	オゾンガ ス堅牢性
実施例 11	α型結晶形態	65nm	○	○	◎	○	○	○
実施例 12	α型/β型=9/1	68nm	○	○	◎	◎	○	○
実施例 13	α型/β型=8/2	70nm	○	○	◎	◎	◎	◎
実施例 14	α型/β型=6/4	72nm	○	○	○	◎	◎	◎
実施例 15	α型/β型=5/5	73nm	○	○	○	◎	◎	◎
比較例 1	PY-74	118nm	×	○	○	○	×	△
比較例 2	PY-155	128nm	×	○	×	×	△	△
比較例 3	DYE-1	微粒子 分散物 形成せず	溶解	-	-	-	-	-

[0151] これらの結果から、本発明のアゾ顔料組成物を使用した顔料分散物は、易分散性であり顔料分散物の安定性が良好であることがわかった。更に、本発明の顔料分散物を含有する着色組成物は、イエローとしての色相に優れ、着色力が高く、耐光性・耐オゾンガス性にも優れることがわかった。

したがって、本発明のアゾ顔料組成物を含有する顔料分散着色組成物は、例えば、インクジェットなどの印刷用のインク、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルター、塗料、着色ブ

ラスチック等に好適に使用することができる。

産業上の利用可能性

[0152] 本発明によれば、着色力、色相等の色彩的特性に優れ、かつ分散性及び分散安定性にも優れるアゾ顔料が提供される。本発明の顔料を種々の媒体に分散させることにより、色彩的特性、分散性及び分散安定性に優れる顔料分散物が得られる。顔料分散物は、光堅牢性に優れた着色物として、例えば、インクジェットなどの印刷用のインク、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルター、塗料、着色プラスチック等に使用することができる。

[0153] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

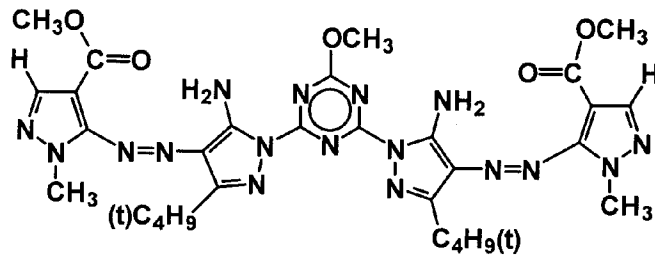
本出願は、2008年3月7日出願の日本特許出願(特願2008-58711)、2008年6月27日出願の日本特許出願(特願2008-169182)及び2008年12月9日出願の日本特許出願(特願2008-313754)、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

請求の範囲

- [1] CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 7.2° 及び 25.9° に特徴的なX線回折ピークを有する下式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を少なくとも1種含有することを特徴とするアゾ顔料組成物。

[化1]

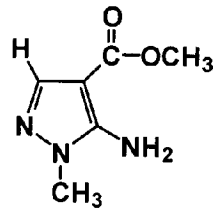
(1):



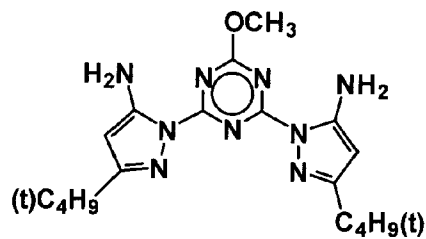
- [2] さらに、前記組成物が、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.6° 、 8.9° 、 11.7° 、 18.4° 、 25.7° 、 26.7° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態の前記式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を0以上50質量%以下含有することを特徴とする請求項1に記載のアゾ顔料組成物。
- [3] CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.6° 、 8.9° 、 11.7° 、 18.4° 、 25.7° 、 26.7° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態の前記式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を0以上20質量%以下含有していることを特徴とする請求項2に記載のアゾ顔料組成物。
- [4] CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 6.6° 、 8.9° 、 11.7° 、 18.4° 、 25.7° 、 26.7° に特徴的なX線回折ピークを有する結晶形態の前記式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を0以上10質量%以下含有していることを特徴とする請求項2又は3に記載のアゾ顔料組成物。
- [5] 下記式(2)で表されるヘテロ環アミンから誘導したジアゾニウム塩と、下記式(3)で表される化合物とをアゾカップリング反応させる工程を含むことを特徴とする、CuK α 特性X線回折におけるブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が 7.2° 及び 25.9° に特徴的なX線回折ピークを有する下記式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を少なくとも1種含むアゾ顔料組成物の製造方法。

[化2]

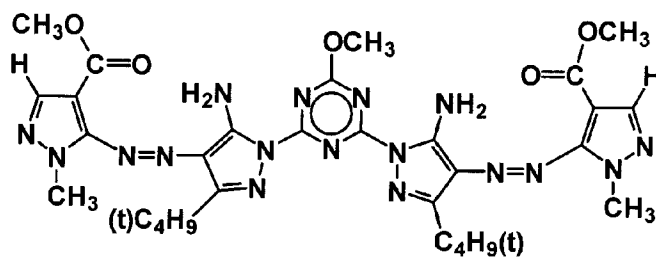
(2):



(3):



(1):

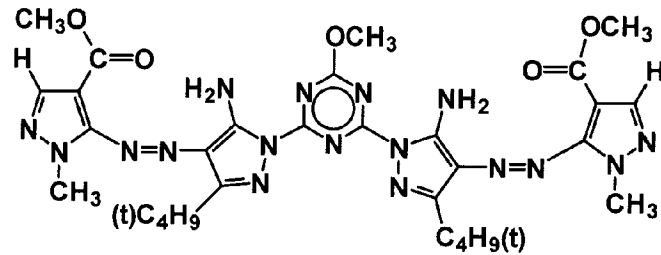


[6] 更に後処理を行う工程を含むことを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

[7] 請求項5又は6の製造方法で製造されたことを特徴とするCuK α 特性X線回折におけるブラッグ角($2\theta \pm 0.2^\circ$)が 7.2° 及び 25.9° に特徴的なX線回折ピークを有する下式(1)で表されるアゾ顔料または互変異性体を少なくとも1種含有するアゾ顔料組成物。

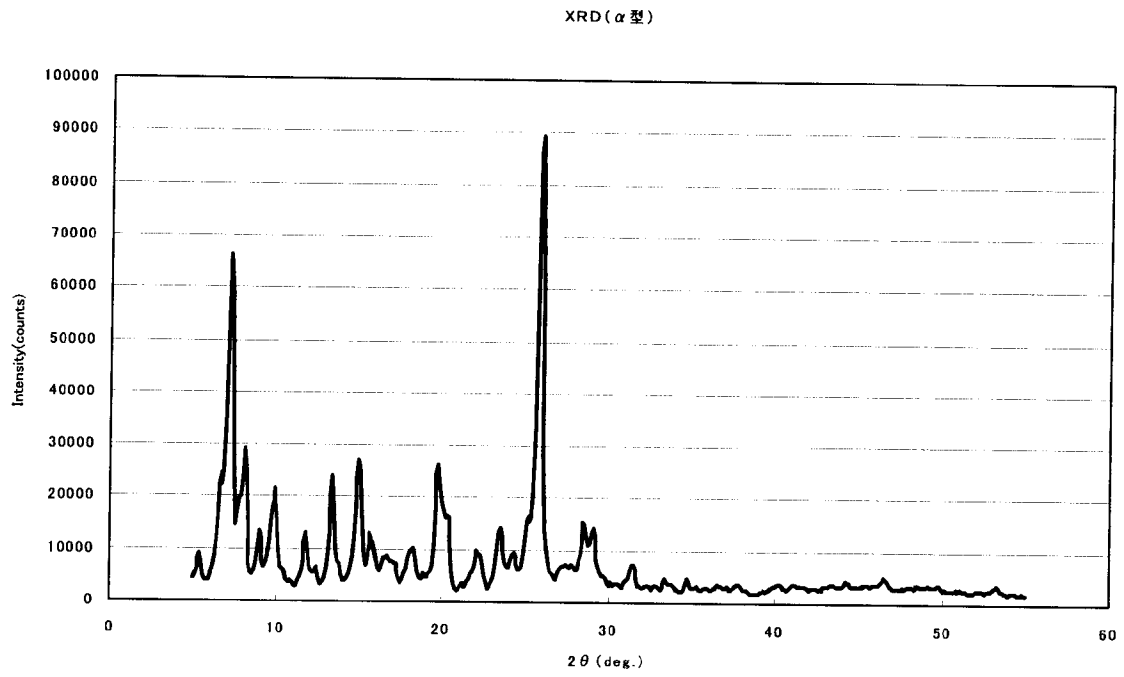
[化3]

(1) :

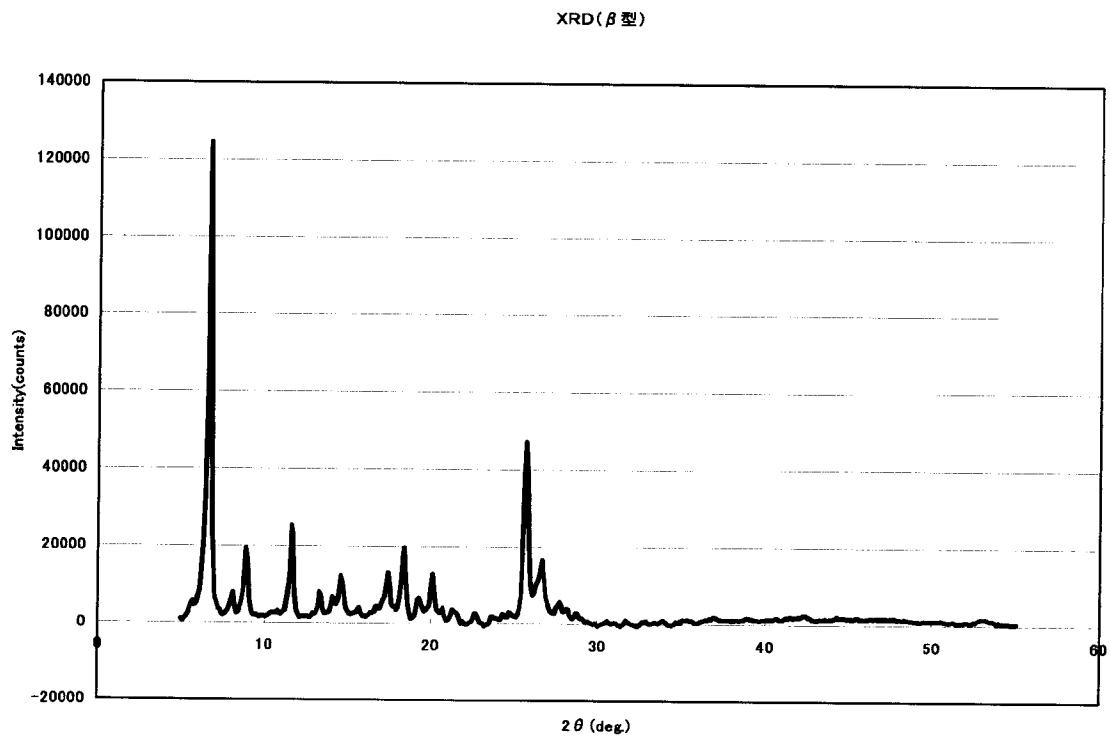


- [8] 請求項1～4及び7のいずれかに記載のアゾ顔料組成物を含有する顔料分散物。
- [9] 前記アゾ顔料組成物に含まれるアゾ顔料の体積平均粒子径が $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $0.2\ \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項8に記載の顔料分散物。
- [10] 請求項1～4及び7のいずれかに記載のアゾ顔料組成物を着色剤として含有する着色組成物。
- [11] 請求項1～4及び7のいずれかに記載のアゾ顔料組成物を着色剤として含有するインクジェット記録用インク。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/054181

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09B33/12(2006.01)i, C07D403/14(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i

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)
C09B33/12, C07D403/14, C09B67/20, C09B67/46, C09D11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-277662 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 October, 2003 (02.10.03), Claims; general formula (3) & US 2003/0213405 A1	1-11
A	JP 2007-63520 A (Fujifilm Corp.), 15 March, 2007 (15.03.07), Claims; general formula (1) & US 2008/0199615 A1 & US 2008/0274283 A1 & EP 1847570 A1 & WO 2006/082669 A1 & WO 2005/075573 A1	1-11
A	JP 2007-217681 A (Fujifilm Corp.), 30 August, 2007 (30.08.07), Claims; general formula (5) & EP 1889881 A2	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 10 April, 2009 (10.04.09)	Date of mailing of the international search report 28 April, 2009 (28.04.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/054181

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-302810 A (Seiko Epson Corp.), 22 November, 2007 (22.11.07), Claims; general formula [formula 1] (Family: none)	1-11
A	US 2006/0107868 A1 (Eastman Kodak Co.), 25 May, 2006 (25.05.06), Claims & JP 2008-520812 A & WO 2006/055466 A1	1-11
A	JP 2006-57076 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 March, 2006 (02.03.06), Claims & US 2006/0016368 A1 & US 2008/0199615 A1 & EP 1619224 A1 & WO 2005/075573 A1	1-11
A	JP 2004-137487 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 13 May, 2004 (13.05.04), Claims; Par. No. [0021] (Family: none)	1-11
A	WO 2006/119846 A2 (CLARIANT PRODUKTE GMBH), 16 November, 2006 (16.11.06), & JP 2008-540705 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B33/12(2006.01)i, C07D403/14(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09B33/12, C07D403/14, C09B67/20, C09B67/46, C09D11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

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

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-277662 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 10. 02, 請求の範囲、一般式 (3) & US 2003/0213405 A1	1-11
A	JP 2007-63520 A (富士フイルム株式会社) 2007. 03. 15, 請求の範囲、一般式 (1) & US 2008/0199615 A1 & US 2008/0274283 A1 & EP 1847570 A1 & WO 2006/082669 A1 & WO 2005/075573 A1	1-11
A	JP 2007-217681 A (富士フイルム株式会社) 2007. 08. 30, 請求の範囲、一般式 (5) & EP 1889881 A2	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.04.2009

国際調査報告の発送日

28.04.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩井 好子

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

4H

4160

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-302810 A (セイコーエプソン株式会社) 2007. 11. 22, 請求の範囲、一般式 [式 1] (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	US 2006/0107868 A1 (Eastman Kodak Company) 2006. 05. 25, 請求の範囲 & JP 2008-520812 A & WO 2006/055466 A1	1 - 1 1
A	JP 2006-57076 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 03. 02, 請求の範囲 & US 2006/0016368 A1 & US 2008/0199615 A1 & EP 1619224 A1 & WO 2005/075573 A1	1 - 1 1
A	JP 2004-137487 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2004. 05. 13, 請求の範囲、段落【0021】 (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	WO 2006/119846 A2 (CLARIANT PRODUKTE GMBH) 2006. 11. 16, & JP 2008-540705 A	1 - 1 1