

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3628325号
(P3628325)

(45) 発行日 平成17年3月9日(2005.3.9)

(24) 登録日 平成16年12月17日(2004.12.17)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C 0 9 B 62/09

C 0 9 B 62/09

B

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 11/02

請求項の数 16 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平6-515774
 (86) (22) 出願日 平成5年12月17日(1993.12.17)
 (65) 公表番号 特表平8-505889
 (43) 公表日 平成8年6月25日(1996.6.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB1993/002585
 (87) 国際公開番号 W01994/016021
 (87) 国際公開日 平成6年7月21日(1994.7.21)
 審査請求日 平成12年10月6日(2000.10.6)
 (31) 優先権主張番号 9300438.0
 (32) 優先日 平成5年1月12日(1993.1.12)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)
 (31) 優先権主張番号 9307478.9
 (32) 優先日 平成5年4月8日(1993.4.8)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者
 アヴェシア リミテッド
 イギリス国 マンチェスター ブラックレ
 イ ヘキサゴン ハウス (番地なし)
 (74) 代理人
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人
 弁理士 山崎 利臣
 (74) 代理人
 弁理士 久野 琢也
 (74) 代理人
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト

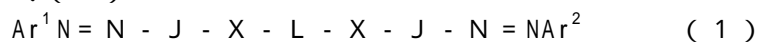
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アゾ化合物

(57) 【特許請求の範囲】

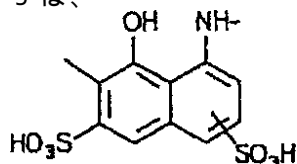
【請求項1】

式(1)：



〔式中、

Jは、

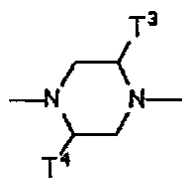


(2)

であり、

Ar¹およびAr²は、互いに独立に、少なくとも2個のカルボキシ基を含有するアリール基であり；

Lは、式(3b)：

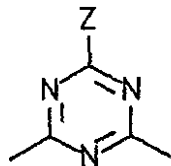


(3b)

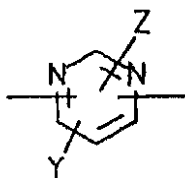
で示される基であり、この場合、

T^3 および T^4 は、互いに独立に、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基または $C_3 \sim C_4$ アルケニル基であり、但し、 T^3 および T^4 は、双方ともがHであるというのではなく；
それぞれのXは、独立に、式(4)、(5)または(6)；

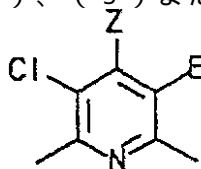
10



(4)



(5)



(6)

で示される基であり、

それぞれのZは、独立に、H、ハロゲン原子、アルキル基、 NR^1R^2 、 SR^3 または OR^3 であり；

20

それぞれのYは、独立に、Z、 SR^4 または OR^4 であり；

それぞれのEは、独立に、ClまたはCNであり；

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、互いに独立に、H、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、置換アリール基、アルアルキル基、置換アルアルキル基または R^1 および R^2 は、結合されている窒素原子と一緒になって5員環または6員環を形成する）で示される化合物およびその塩。

【請求項2】

Lが式3(b)のものであり、 T^3 および T^4 は、H、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基または $C_3 \sim C_4$ アルケニル基であり、但し、 T^3 および T^4 は、双方ともがHであるというのではない、請求項1に

30

【請求項3】

Lが2,5-ジメチルピペラジン-1,4-イレンである、請求項1または2に記載の化合物。

【請求項4】

Jが式(2)のものであり、但し、 SO_3H が3,6-位にある、請求項1から3までのいずれか1項に記載の化合物。

【請求項5】

Ar^1 および Ar^2 が双方とも3,5-ジカルボキシフェニル基である、請求項1から4までのいずれか1項に記載の化合物。

40

【請求項6】

それぞれのXが式(4)のものであり、但し、Zは、H、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、 NR^1R^2 、 SR^3 または OR^3 である、請求項1から5までのいずれか1項に記載の化合物。

【請求項7】

ZがH、 OR^3 、 NR^1R^2 、モルホリン-1-イル基、ピペリジン-1-イル基、ピペラジン-1-イル基および置換ピペラジン-1-イル基から選択されている、請求項6に記載の化合物。

【請求項8】

R^1 がH、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、フェニル基、カルボキシフェニル基、ジカルボキシフェニル基またはヒドロキシ- $C_2 \sim C_4$ アルキル基であり、 R^2 がH、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基またはヒドロ

50

キシ - C₂ ~ C₄ アルキル基であり、R³ が H または C₁ ~ C₄ アルキル基である、請求項 6 または 7 に記載の化合物。

【請求項 9】

Z が Cl、OH、SH、C₁ ~ C₄ アルコキシ基、モノ - C₁ ~ C₆ アルキルアミノ基またはジ - C₁ ~ C₆ アルキルアミノ基、モノ - (ヒドロキシ - C₂ ~ C₄ アルキル) アミノ基またはジ - (ヒドロキシ - C₂ ~ C₄ アルキル) アミノ基、カルボキシアルキルアミノ基、フェニルアミノ基、3 - カルボキシフェニルアミノ基または 4 - カルボキシフェニルアミノ基、3,5 - ジカルボキシフェニルアミノ基、3,4 - ジカルボキシフェニルアミノ基または 2,4 - ジカルボキシフェニルアミノ基、ベンジルアミノ基、モルホリン - 1 - イル基、ピペリジン - 1 - イル基、ピペラジン - 1 - イル基、4 - C₁ ~ C₄ アルキルピペラジン - 1 - イル基、4 - (ヒドロキシ - C₂ ~ C₄ アルキル) ピペラジン - 1 - イル基から選択されている、請求項 6 から 8 までのいずれか 1 項に記載の化合物。

10

【請求項 10】

Ar¹ および Ar² が双方とも 3,5 - ジカルボキシフェニル基であり；
それぞれの J は、式 (2) のものであり、但し、スルホ基は、3,6 - 位にあり；
それぞれの X は、式 (4) のものであり、但し、Z は、Cl、NR¹R² または OR³ であり；
L は、2,5 - ジメチルピペラジン - 1,4 - イレンである、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩またはジメチルアンモニウム塩の形での請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 11】

Ar¹ および Ar² が双方とも 3,5 - ジカルボキシフェニル基であり；
それぞれの J は、式 (2) のものであり、但し、スルホ基は、3,6 - 位にあり；
それぞれの X は、式 (4) のものであり、但し、Z は、Cl、NR¹R² または OR³ であり；
L は、2 - メチルピペラジン - 1,4 - イレンである、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩またはジメチルアンモニウム塩の形での請求項 1 に記載の化合物。

20

【請求項 12】

Z が Cl、- OH - 、OCH₃ および - NHCH₂CH₂OH から選択されている、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の化合物。

【請求項 13】

アンモニウム塩、置換アンモニウム塩またはアルカリ金属塩またはこれらの塩の混合物の形である、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項に記載の化合物。

30

【請求項 14】

インキにおいて、水性媒体中の請求項 13 に記載の化合物の溶液からなることを特徴とするインキ。

【請求項 15】

水性媒体が、95:5 ~ 50:50 の比での水と、1 つまたはそれ以上の水混和性有機溶剤との混合物からなる、請求項 14 に記載のインキ。

【請求項 16】

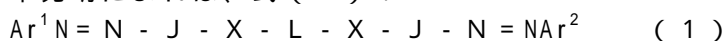
請求項 13 に記載の化合物 1 重量 % ~ 6 重量 % を含有する、請求項 14 または 15 に記載のインキ。

【発明の詳細な説明】

40

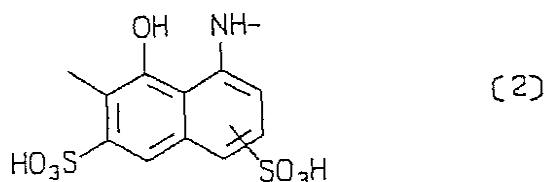
本明細書は、インキ、殊にインキジェット印刷の場合に使用されるインキ用の染料として有用なアゾ化合物に関する発明を記載している。

本発明によれば、式 (1) :



〔式中、

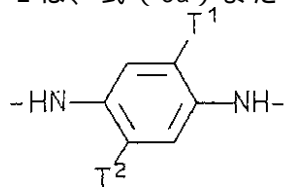
J は、



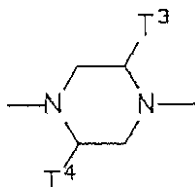
であり、

Ar¹およびAr²は、互いに独立に、少なくとも2個のカルボキシ基を含有するアリール基であり；

Lは、式(3a)または(3b)：



〔3a〕



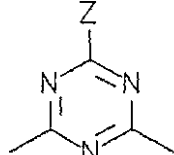
〔3b〕

で示される基であり、この場合、

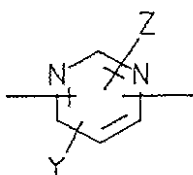
T¹およびT²は、互いに独立に、C₁～C₄アルキル基、C₁～C₄アルコキシ基またはC₃～C₄アルケニル基であり；

T³およびT⁴は、互いに独立に、H、C₁～C₄アルキル基、C₁～C₄アルコキシ基またはC₃～C₄アルケニル基であり、但し、T³およびT⁴は、双方ともがHであるというのではなく；

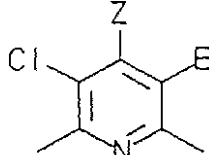
それぞれのXは、独立に、式(4)、(5)または(6)：



〔4〕



〔5〕



〔6〕

で示される基であり、

それぞれのZは、独立に、H、ハロゲン原子、アルキル基、NR¹R²、SR³またはOR³であり；

それぞれのYは、独立に、Z、SR⁴またはOR⁴であり；

それぞれのEは、独立に、ClまたはCNであり；

R¹、R²、R³およびR⁴は、互いに独立に、H、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、置換アリール基、アルアルキル基、置換アルアルキル基またはR¹およびR²は、結合されている窒素原子と一緒に5員環または6員環を形成する〕で示される化合物およびその塩が得られる。

式(1)の染料が、少なくともカルボキシ基と同数のスルホ基を有することは有利である。

基Ar¹およびAr²のそれぞれは、有利にナフチル基またはフェニル基、殊に、2個のカルボキシ基のほかに更に置換基を有していてもよいフェニル基である。付加的な置換基は、有利に、アルキル基、殊にC₁～C₄アルキル基；アルコキシ基、殊にC₁～C₄アルコキシ基；-SO₃H；-PO₃H₂；-CO₂H；ハロゲン原子、殊にClまたはBr；および場合によっては置換C₁～C₄アルキル基から選択されている。しかしながら、Ar¹およびAr²のそれぞれは、2個のカルボキシ基だけを有し、更に有利にジカルボキシフェニル基、例えば2,4-ジカルボキシフェニル基、2,3-ジカルボキシフェニル基、3,4-ジカルボキシフェニル基および殊に3,5-ジカルボキシフェニル基である。また、Ar¹およびAr²が同一であることは

有利である。

発色団 $\text{Ar}^1\text{N}=\text{N}-\text{J}-$ および $\text{Ar}^2\text{N}=\text{N}-\text{J}-$ は同一であるかまたは類似のものであり、その結果、該発色団が、ほぼ同じ波長で光を吸収することは有利である。

それぞれのJ中の変動可能な $-\text{SO}_3\text{H}$ 基は、NH基に対してメタ-位またはパラ-位であってよく、有利にメタ-位であり、その結果、Jは、H-酸の二価の基である。

二価の基L中の T^1 、 T^2 、 T^3 および T^4 によって代表されたアルキル基、アルコキシ基およびアルケニル基の例は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、n-プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、第三ブチル基、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、イソブトキシ基、第三ブトキシ基およびアリル基である。式(3a)の基の場合、 T^1 および T^2 は、有利に同一であり、更に有利に $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基であり、殊に、それぞれはメチル基であり、その結果、Lは、殊に2,5-ジメチルフェン-1,4-イレン-ジアミノ基である。式(3b)の基の場合、 T^3 は、有利にHまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基、殊にメチル基であり、 T^4 は、有利にHまたは $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基、殊にメチル基であり(但し、 T^3 および T^4 は双方ともがHであるというのではない)、かつLは、殊に2,5-ジメチルピペラジン-1,4-イレンまたは2-(5-)メチルピペラジン-1,4-イレンである。

Xが式(5)のものである場合、Zが2個の環窒素原子の間の炭素原子に結合されており、かつYがZに対してパラ-位であることは有利である。

Zは、有利に Cl 、 OR^3 、 SR^3 または NR^1R^2 、殊に Cl 、 OH 、 SH 、アルコキシ基、例えばメトキシ基またはエトキシ基；ヒドロキシ- $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ アルキルアミノ基、例えばモノ-(2-ヒドロキシエチル)アミノ基またはジ-(2-ヒドロキシエチル)アミノ基；モルホリニル基；ピペリジニル基；ピペラジニル基；4-(ヒドロキシ- $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ アルキル)-ピペラジン-1-イル基、例えば4-ヒドロキシエチルピペラジン-1-イル基；4-($\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル)ピペラジン-1-イル基、例えば4-メチルピペラジン-1-イル基； $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ アルキルアミノ基、例えばジメチルアミノ基、n-ブチルアミノ基またはn-ヘキシルアミノ基；カルボキシ- $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルアミノ基、例えば2-カルボキシメチルアミノ基；アリールアミノ基、例えばフェニルアミノ基、モノ-3-カルボキシアニリノ基またはジ-3,5-カルボキシアニリノ基；またはアルアルキルアミノ基、例えばベンジルアミノ基、モノ-3-カルボキシフェニルメチルアミノ基またはジ-3,5-カルボキシフェニルメチルアミノ基である。Zがアルキル基またはアルコキシ基である場合、有利に、炭素原子1~4個を有する。少なくとも1個のZがハロゲン原子である場合、式(1)の化合物は、適当な温度およびpH条件下でセルロースと反応性であってもよい。しかしながら、このことは、インキジェット印刷に使用される通常の条件下で紙支持体に塗布される場合には、化合物の耐湿潤堅牢度に貢献するとは思われず、かつZがセルロース反応性の基ではない化合物は、Zがセルロース反応性の基であるものと同じ耐湿潤堅牢度の印刷を紙の上に生じることが見出された。

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のそれぞれは独立に、有利にH、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルキル基、殊に $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基、置換 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルキル基、殊に置換 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、 $(\text{CH}_2)_1\sim(\text{CH}_2)_4$ フェニル基および置換 $(\text{CH}_2)_1\sim(\text{CH}_2)_4$ フェニル基、殊にベンジル基および置換ベンジル基である。 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のいずれか1つが置換されている場合には、この置換基は、有利に、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ および $-\text{CO}_2\text{H}$ から選択されている。 R^1 および R^2 は、この R^1 および R^2 が結合されている窒素原子と一緒になって5員環または6員環を形成する場合には、この置換基は、有利にモルホリン、ピペリジンまたはピペラジンであり、殊にピペラジンは、自由な環N原子であってもよく、有利には、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキル基またはヒドロキシ- $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ アルキル基によって置換されている。

本発明は、遊離酸の形で式(1)の化合物ばかりでなく、該遊離酸の塩、殊にアルカリ金属塩、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩にも関連する。式(4)、(5)および(6)は、中性の形で代表されるものであるけれども、本発明はまたこれらの四級化された形を包含し、詳細にはこの場合、式(1)の化合物は双性イオンの形である。

10

20

30

40

50

本発明の殊に有利な化合物は、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩またはジメチルアンモニウム塩の形で式(1)のものであり、 Ar^1 および Ar^2 は双方とも3,5-ジカルボキシフェニルであり；それぞれのJは、式(2)のものであり、但し、Zは、Cl、 NR^1R^2 または OR^3 であり、かつLは、2,5-ジメチルフェン-1,4-イレンジアミノ、2-メチルピペラジン-1,4-イレンまたは2,5-ジメチルピペラジン-1,4-イレンである。式(1)のこの種の化合物の場合、Zがハロゲン原子、殊にCl；OH； $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基、殊にメトキシ基；ヒドロキシ- $C_2 \sim C_4$ アルキルアミノ基、殊に2-ヒドロキシエチルアミノ基；モルホリン-1-イル基；ピペリジン-1-イル基、ピペラジン-1-イル基、4-($C_1 \sim C_4$ アルキル)ピペラジン-1-イル基および4-(ヒドロキシ- $C_2 \sim C_4$ アルキル)-ピペラジン-1-イル基であることは殊に有利である。

10

本発明のもう1つの実施態様によれば、

(i) アミン Ar^1NH_2 および Ar^2NH_2 をジアゾ化剤、例えば HNO_2 を用いて冷時で、有利に5以下でジアゾ化し、相応するジアゾニウム塩を生じさせ；

(ii) HJHを化合物ハロゲン原子-X-ハロゲン原子、有利に塩化シアヌルと、有利に塩基の存在下に縮合させ、ZがClであることを除いてXが上記に定義されたものと同様である化合物、HJ-X-ハロゲン原子を生じさせ；

(iii) 上記(i)からのジアゾニウム塩をそれぞれ当量の化合物、HJ-X-ハロゲン原子とカップリングさせ、それぞれXが、互いに同一であるかまたは異なり、かつZがClであることを除いてそれぞれXが上記に定義されたものと同様である化合物、 $Ar^1N=N-J-X$ -ハロゲン原子および $Ar^2N=N-J-X$ -ハロゲン原子を生じさせ；

20

(iv) (iii)からの生成物をそれぞれジアミンおよびH-L-Hと縮合させ；

(v) 場合によっては(iv)からの生成物を化合物、ZHと有利に塩基の存在下で縮合させ；

この場合、 Ar^1 、 Ar^2 、J、X、LおよびZは、別記しない限り上記に定義されたものと同様であることよりなる式(1)の化合物の製造法が得られる。

式(1)の化合物の製造に使用してもよいアミン、 Ar^1NH_2 および Ar^2NH_2 の例は、2-アミノイソフタル酸、4-アミノイソフタル酸、5-アミノイソフタル酸、3-アミノフタル酸、4-アミノフタル酸および2-アミノテトラフタル酸である。

二価の基Jは、H-酸またはK-酸、しかし、有利には、H-酸から誘導することができる。Jによって代表される2個の基は、同一であってもよいかまたは異なってもよい

30

それぞれの基Xは、有利に塩化シアヌルから誘導され、式(4)の基中の遊離ハロゲン原子は、後に、異なる基、Zを用いて置換することができる。

式(1)の化合物は、殊にセルロース支持体のための着色剤としての使用に適し、十分に強いマゼンタの色合いを紙および記載されたセルロース支持体、殊に7以下の表面pHを有するものの上に、殊に良好な耐光堅牢性の性質および耐湿潤堅牢性の性質と一緒に生じる。しかしながら、本発明の化合物のいくつかは、7またはそれ以上の表面pHを有する支持体上に高い耐水堅牢度を有する印刷物を生じることが見出された。例えば、例5の染料は、高い耐湿潤堅牢性の印刷をアルカリ性の紙(ゼロックス ハンマーミル(Xerox Hammer mill) 4DP)の上に生じる。式(1)の化合物の紙の上での印刷の色合いの光輝性およびしばしば耐湿潤堅牢性は、基Lが、2-位および5-位の1つまたは双方にアルキル基、アルコキシ基またはアルケニル基を有していない異なるフェン-1,4-イレン-ジアミノ基またはピペラジン-1,4-イレン基によって代替されている式(1)の化合物の当量によって生じたものよりも著しく良好である。

40

式(1)の化合物は、インキ中、殊にインキジェット印刷、特にサーマルインキジェット印刷で使用される水性インキ中の着色剤として殊に有用であり、かつ本発明のもう1つの特徴によれば、液状媒体中の式(1)の化合物からなるインキ、殊にインキジェット印刷用インキ(以下、着色剤と呼称される)が得られる。

紙の上での着色剤の耐水堅牢性は、アンモニウム塩または置換アンモニウム塩、殊にアンモニアまたは揮発性アミンから誘導可能な塩のような形での水性媒体から印刷される場合

50

に増大する。有利な揮発性アミンは、20 および大気圧で、60mmHg以下の蒸気圧、更に有利に20mmHgの蒸気圧を有する。有利な揮発性アミンの例は、メチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミンプロピルアミンおよびイソプロピルアミンを包含する。

有利なアルカリ金属塩は、ナトリウム塩、カリウム塩およびリチウム塩およびこれらと NH_4^+ または揮発性アミンから誘導可能な他の置換アンモニウムイオンとの混合物である。

置換アンモニウム塩は、式 $:\text{N}^+\text{Q}$ （式中、それぞれのQは、独立に有機基である）で示される陽イオンを有していてもよく、この場合、2個または3個のQが、Qと結合されている窒素原子と一緒にあって複素環を形成し、かつ残りの全てのQは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルから選択されている。Qによって表わされる好ましい有機基は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基、殊にメチル

10

基である。 NQ_4 によって形成された有利な複素環は、5員または6員の複素環である。式 $:\text{N}^+\text{Q}_4$ の置換アンモニウム陽イオンの例としては、 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$ 、 $\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ 、N-メチルピリジニウム、N,N-ジメチルピペリジニウムおよびN,N-ジメチルモルホリニウムを記載することができる。

有利に置換アンモニウム塩は、式 $:\text{N}^+\text{NHG}_3$ 〔式中、それぞれのGは、独立にHまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であり、但し、少なくとも1つのGは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキル基であるか、Gによって代表される2個または3個の基は、基に結合されている窒素原子と一緒にあって5員または6員環、殊にピリジン環、ピペリジン環またはモルホリン環を形成する〕で示される陽イオンを包含する。置換アンモニウム陽イオンが、前記により定義されたものと同様の

20

式 $:\text{N}^+\text{NHG}_3$ の置換アンモニウム陽イオンの例としては、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{H}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{H}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHN}^+\text{H}_3$ イソプロピルアンモニウム、ピリジニウム、ピペリジニウムおよびモルホリニウムを記載することができる。この種の塩を形成させるために使用したアミンの例は、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、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、第二ブチルアミン、第三ブチルアミン、ピペリジン、ピリジン、モルホリン、アリルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンおよびこれらの混合物を包含する。着色剤が完全にアンモニウム塩または置換アンモニウム塩の形であることおよびアルカリ金属塩を混合したことおよびアンモニウム塩または置換アンモニウム塩、殊に陽イオンの少なくとも50%がアンモニウムイオンまたは置換アンモニウムイオンであるものが効果的であることは重要ではない。

30

紙表面の自然なpH値がpH6を著しく上回っている場合には、酸と揮発性塩基、例えばアンモニアとの塩のインキへの添加によって下向きに調節することができる。インキが乾燥する場合、塩基は蒸発して遊離酸を脱離し、染料の部分の紙表面のpHを低くすることになる。紙に対する損傷を最小限にするために、弱酸、例えば酢酸を使用することは有利である。

一般に、適当なインキジェット印刷インキは、着色剤0.5重量%～20重量%、有利に1重量%～10重量%、殊に1重量%～6重量%を含有し、かつ一般に5～9のpH、殊に6～8のpHで維持され、このことは、溶媒中への着色剤の溶解性を付与し、他方印刷ヘッドまたはペンへの攻撃を最小限にする。

40

適当な液状媒体は、水単独および水と、種々の水溶性有機溶剤または水和性有機溶剤との混合物を包含する。

液状媒体は、有利に水であるかまたは有利に99:1～1:99、更に有利に95:5～50:50、殊に90:10～60:40の水と溶剤との重量比での水と、1つまたはそれ以上の水溶性有機溶剤との混合物からなる水性媒体である。

水溶性有機溶剤は、有利に $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルカノール、例えばメタノール、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、第二ブタノール、第三ブタノールまたはイソブタノール；アミド、例えばジメチルホルムアミドまたはジメチルアセトアミド；エステル、例えばジアセチン；ケトンまたはケトアルコール、例えばアセトンメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンまたはジアセトンアルコール；エーテル、例えばテ

50

トラヒドロフランまたはジオキサン；ポリアルキレングリコール、例えば有利に1000までの分子量、殊に100～500の分子量を有するポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコール、例えばジエチレングリコールおよびトリエチレングリコール；炭素原子2～6個を有するアルキレングリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタン-1,4-ジオール、ペンタン-1,5-ジオールおよびヘキサン-1,6-ジオール；ポリオール、例えばグリセロールまたは1,2,6-ヘキサントリオール；多価アルコールの低級アルキルエーテル、例えば2-メトキシエタノール、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-[2-(2-メトキシエトキシ)エトキシ]エタノールまたは2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エタノール；複素環式ケトン、例えば2-ピロリドンまたはN-メチルピロリドンである。全ての上記溶剤の場合、酸素原子は、チオ当量が存在する場合には、硫黄原子によって置換されていてもよい。有利に、液体媒体は、水溶性有機溶剤1～5個、更に有利にかかる溶剤1、2または3個を含有する。

10

有利な水溶性有機溶剤は、ラクタム、殊に2-ピロリドンおよびN-メチルピロリドン；アルキレングリコールまたは多価アルコールの低級アルキルエーテル、殊にエチレングリコール、ジエチレングリコールおよびトリエチレングリコールおよび殊に2-メトキシ-2-エトキシ-2-エトキシエタノール；および500までの分子量を有するポリエチレングリコールから選択されている。有利な特殊な溶剤混合物は、上記の重量比での水と、ジエチレングリコール、2-ピロリドンまたはN-メチルピロリドンとの二成分系混合物である。

20

また、インキジェット印刷インキは、以下の他の成分、

(a) サーマルインキジェットプリンタの抵抗器表面上での残分(凝集(koga))の形成を予防または阻止するための凝集減少剤(kogation reducing agent)および

(b) インキのpHを安定させるための緩衝剤、例えば硼酸ナトリウム

の1つまたはそれ以上を含有してもよい。

凝集減少剤は、有利に、例えば欧州特許出願公開第425150号明細書に記載されているようなオキソ陰イオンである。このオキソ陰イオンは、 $C_2O_4^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、モリブデン酸塩、 AsO_4^{3-} または更に有利に磷酸エステル、ジオルガノ磷酸塩または更に殊に磷酸塩の塩であり、これは、凝集を減少させる場合に特に効果的である。磷酸塩の塩の例としては、記載された二塩基性磷酸塩(HPO_4^{2-})、一塩基性磷酸塩($H_2PO_4^-$)およびポリ磷酸塩($P_2O_7^{4-}$)を記載することができる。対イオンの選択は、重要であるとは信じられておらず、例えばアルカリ金属陽イオン、アンモニウム陽イオンおよびアルキルアンモニウム陽イオンを包含する。凝集減少剤は、有利に、オキソ陰イオンに対して0.001%～15%、更に有利に0.01%～1%(重量)の濃度でインキ中に存在する。

30

有利にインキは、液体媒体中での着色剤の溶解度を増大させ、かつインキジェットプリンタのジェット中での固体の沈着の傾向を減少させるために、無機塩、例えばNaCl、KClおよび $NaNO_3$ 5%未満、更に有利に2%未満、殊に1%未満を含有する。着色剤が無機塩の重量を含有する場合、膜分離過程、例えば逆浸透を用いて着色剤の水溶液または懸濁液を処理することによって望ましい水準に減少させることができる。

単独の色材料として着色剤を含有するインキは、3色印刷で使用するための一次印刷インキ(イエロー、マゼンタ、シアンおよび黒)の3または4の範囲内の成分として有用である。しかしながら、このインキは、着色剤以外に他の着色材料、殊に対湿潤堅牢性の水溶性着色材料を含有してもよい。

40

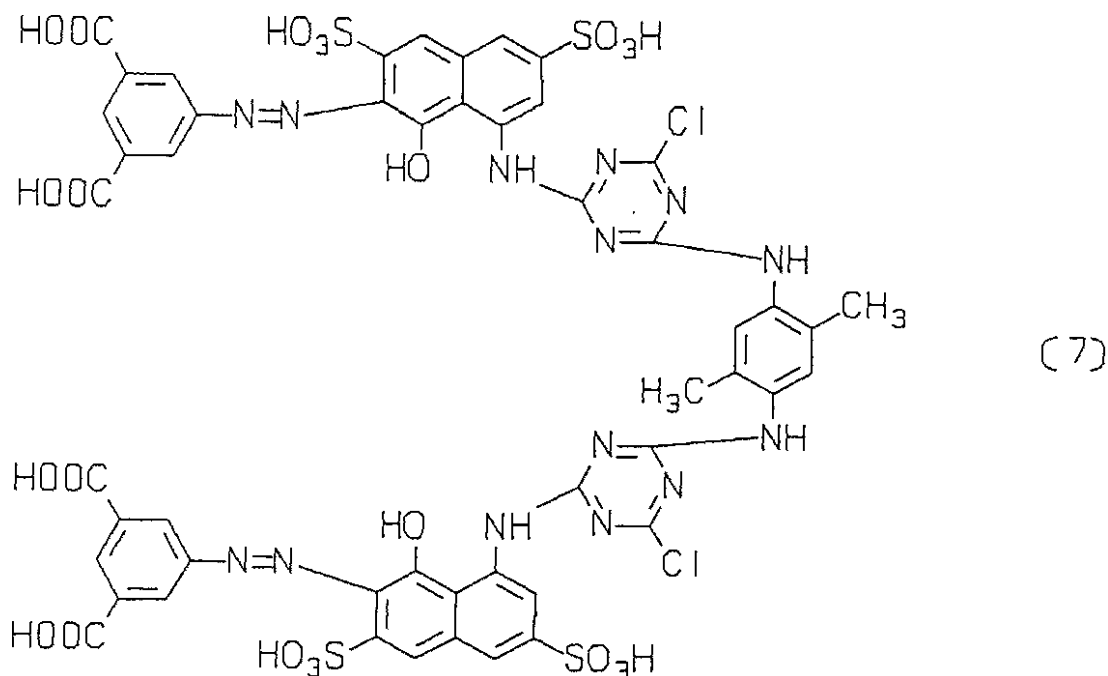
また、本発明は、インキが式(1)の化合物を含有するかまたは上記のようにより定義されていることによって特徴付けられるインキを用いて支持体にインキジェット印刷するための方法を提供する。有利な支持体は、紙である。

本発明は、以下の実施例によって説明され、実施例中、別記しない限り、全ての部およびパーセントは、重量に関するものである。

例 1

式(7)：

50



10

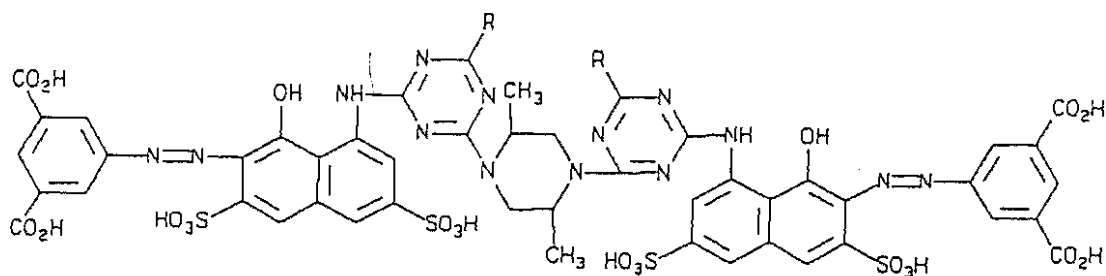
で示される化合物の製造

5 - アミノイソフタル酸 (9.05g) を水 (500ml) 中で撹拌し、pHを2Nの水酸化ナトリウム 20
 の添加によって8.0に調節した。亜硝酸ナトリウム (3.5g) を添加し、かつこの溶液を 0
 ~ 10 で濃塩酸 (15ml) と水 (125ml) との混合物に添加した。0 ~ 10 で2時間後に、
 過剰量の亜硝酸を少量のスルファミン酸の添加によって除去してジアゾ懸濁液を生じた。
 H - 酸 (19.5g、0.05M) を水 (500ml) に添加し、かつpHを、2Nの水酸化ナトリウムの添
 加によって6.0に調節した。アセトン (100ml) 中の塩化シアヌル (10.0g) の溶液を 0 ~ 1
 0 で添加した。0 ~ 10 で2時間後に、この溶液を不溶性物質の痕跡からスクリーニン
 グし、かつ濾液を 0 ~ 10 で、2Nの水酸化ナトリウムの添加によって7.0でpHを維持しな
 がら上記ジアゾ懸濁液に添加した。この混合物を 0 ~ 10 で1時間撹拌した。
 2,5 - ジメチルフェン - 1,4 - イレンジアミン (3.2g) をアセトン (100ml) 中に溶解し、
 かつこの溶液を上記混合物に添加した。この溶液を、2Nの水酸化ナトリウムの添加によっ 30
 て6.0 ~ 7.0でpHを維持しながら、20 ~ 25 で18時間撹拌した。
 この混合物を35 に加熱し、塩化ナトリウム10%で塩漬けにした。この生成物を濾過し、
 かつ15%の塩化ナトリウムで洗浄した。
 この生成物を水 (1l) 中に溶解し、40 に加熱し、かつ濃塩酸を用いてpH1に緩徐に酸性
 化した。遊離酸の形で生成物を濾過し、かつ1Nの塩酸で洗浄した。これを水 (1l) に添
 加し、かつpHを濃厚な水酸化アンモニウム溶液で9.0に調節した。この溶液を塩化物イオ
 ンがもはや検出できなくなるまで透析し、0.45μのフィルターを通してスクリーニングし
 、次に蒸発させ、かつ乾燥させた。

アンモニウム塩の形で目的化合物を、水 / ジエチレングリコール (92.5/7.5) 中の1%
 のインキにし、かつサーマルインキジェットプリンタを用いて普通紙の上に印刷した。高 40
 い耐水堅牢度および良好な耐光堅牢度を有する光輝性のマゼンタの色合いが得られた。

例 2

式 (8) :



(8)

〔式中、Rは、塩素原子である〕で示される化合物の製造

5 - アミノイソフタル酸 (18.1g) を水 (600ml) 中に添加し、かつ pH を 2N の水酸化ナトリウム溶液の添加によって 8.0 に調節した。亜硝酸ナトリウム (7.0g) を添加し、この溶液を氷 / 水 (100g) と濃厚な HCl (30g) との混合物に添加した。この混合物を、0 ~ 5 で 2 時間攪拌し、過剰量の亜硝酸を少量のスルファミン酸の添加によって除去した。

H - 酸 (0.1モル; 39g) を水 (800ml) に添加し、かつ pH を 2N の水酸化ナトリウム溶液の添加によって 6.0 に調節した。塩化シアヌル (20g) をアセトン (200ml) 中に溶解し、かつ攪拌した氷 / 水 (200g) に添加した。次に、上記 H - 酸溶液を 0 ~ 10 で 5 分間で添加し、かつ攪拌を 0 ~ 10 で 2 時間継続した。この溶液を不溶性物質の痕跡からスクリーニングし、上記ジアゾ懸濁液に 0 ~ 10 で添加し、pH を 2N の水酸化ナトリウム溶液の添加によって 7.0 に調節し、かつ 0 ~ 10 および pH 7.0 で 2 時間攪拌した。

この溶液に、2,5 - ジメチルピペラジン (5.5g) を添加し、温度を 25 に上昇させた。この pH を 2N の水酸化ナトリウム溶液の添加によって 8.5 ~ 9.0 に維持した。この混合物を 25 で 18 時間攪拌した。

次に、この pH を 2N の塩酸の添加によって 7.0 に調節し、かつこの生成物を塩化ナトリウムの添加によって塩漬けにした。この生成物を濾過し、飽和塩化ナトリウム溶液で洗浄し、かつ 40 で乾燥させた。

この生成物を、水中に溶解し (水 500ml 中 10g) かつ 1N の塩酸 (1l) に添加することによってアンモニウム塩に変換した。遊離酸を濾別し、濃厚な水酸化アンモニウム溶液の添加によって水 (500ml) 中に再溶解し、かつ 1N の塩酸に添加することによって再沈殿させた。

濾過後に、この生成物を、水酸化アンモニウム溶液の添加によって再度水中に溶解させ、かつこの溶液をもはや塩化物イオンがもはや検出できなくなるまで透析した。この溶液を、0.45 μ のナイロンフィルターを通してスクリーニングして清澄な溶液を生じさせた。

この溶液のアリコートを経蒸発させ、40 で乾燥させて目的化合物を生じさせた。この目的化合物を、水 / ジエチレングリコール (92.5/7.5) 中に溶解することによってインキ (1%) にし、サーマルインキジェットプリンタを用いて普通紙の上に印刷した場合、高い耐水堅牢度を有する光輝性のマゼンタの色合いを生じた。

例 3

式 (8) (但し、R は、ヒドロキシ基である) の化合物の製造

例 2 中と同様にして得られた染料のナトリウム塩 (10g) を、1N の水酸化ナトリウム溶液 (200ml) に添加し、この溶液を攪拌し、かつ 3 時間で 70 に加熱した。次に、濃塩酸を、pH が 7.0 になるまで添加し、この生成物を濾別し、かつ 10% の塩化ナトリウム溶液で洗浄した。

この生成物を水中に溶解し、かつ 1N の塩酸溶液に添加した。遊離酸を濾別し、pH 9 までの濃厚な水酸化アンモニウム溶液の添加によって水中に再溶解し、かつこの溶液を再度 1N の塩酸に添加した。

濾過後に、この生成物を再度水酸化アンモニウム溶液の添加によって水中に溶解し、かつこの溶液をもはや塩化物イオンが検出できなくなるまで透析した。

この溶液を、0.45 μ のナイロンフィルターを通してスクリーニングし、蒸発させ、かつ乾燥させて目的化合物を生じさせた。この目的化合物を、水 / ジエチレングリコール (92.5/7.5) 中に溶解してインキ (1%) にし、かつサーマルインキジェットプリンタを用いて

10

20

30

40

50

普通紙の上に印刷した場合、高い耐水堅牢度を有する光輝性のマゼンタの色合いを生じた。

例 4

式(8)(但し、Rは、2-ヒドロキシエチルアミノ基である)の化合物の製造

例2中と同様にして得られた染料のナトリウム塩(10g)を、水(200ml)および2-ヒドロキシエチルアミン(6.0g)に添加した。この混合物を攪拌し、かつ6時間で75~80に加熱した。次に、濃塩酸を、pHが3.0になるまで添加し、かつこの混合物を20に冷却した。この生成物を濾別し、例3中と同様にしてアンモニウム塩に変換した。

水/ジエチレングリコール(92.5/7.5)中に溶解することによってインキ(1%)にし、かつサーマルインキジェットプリンタを用いて普通紙の上に印刷した場合、高い耐水堅牢度を有する光輝性のマゼンタの色合いを生じた。 10

例 5

式(8)(但し、Rは、4-メチルピペラジノ基である)の化合物の製造

例4中で使用した2-ヒドロキシエチルアミン6.0gの代わりに、1-メチルピペラジン5gを使用した。

このアンモニウム塩を、水/ジエチレングリコール(92.5/7.5)中に溶解することによってインキ(1%)にし、かつサーマルインキジェットプリンタを用いて普通紙の上に印刷した。高い耐水堅牢度を有する光輝性のマゼンタの色合いを生じた。

例 6

式(8)(但し、Rは、モルホリノ基である)の化合物の製造

20

例4中で使用した2-ヒドロキシエチルアミン6.0gの代わりに、モルホリン6.0gを使用した。

このアンモニウム塩を、水/ジエチレングリコール(92.5/7.5)中に溶解することによってインキ(1%)にし、かつサーマルインキジェットプリンタを用いて普通紙の上に印刷した。高い耐水堅牢度を有する光輝性のマゼンタの色合いを生じた。

例 7

式(8)(但し、Rは、メトキシ基である)の化合物の製造

5-アミノイソフタル酸(18.1g)を水(600ml)に添加し、pHを2Nの水酸化ナトリウム溶液の添加によって8.0に調節した。亜硝酸ナトリウム(7.0g)を添加し、かつこの溶液を氷/水(100g)と濃塩酸(30g)との混合物に添加した。この混合物を0~5で2時間攪拌し、かつ過剰量の亜硝酸を少量のスルファミン酸の添加によって除去した。 30

N-アセチル-H-酸(0.1M;50g)を水(500ml)に添加し、かつこの溶液を上記のジアゾ懸濁液に0~10で添加した。このpHを2Nの水酸化ナトリウム溶液の添加によって7~8に調節し、かつこの混合物を0~10で2時間攪拌した。

上記混合物に、47%の水酸化ナトリウム液(200ml)を添加し、かつこの溶液を3時間で70~75に加熱した。この溶液を濃塩酸の添加によって中和してpH7.0にし、かつこの混合物を20に冷却した。塩10%(w/v)を添加し、この生成物を濾別し、15%の塩化ナトリウム溶液で洗浄し、かつ乾燥させた。

このモノアゾ染料(0.03M;20.5g)を、pH8.0までの2Nの水酸化ナトリウム溶液の添加によって水(600ml)中に溶解した。2,4-ジクロロ-6-メトキシ-s-トリアジン(5.4g)をアセトン(50ml)中に溶解し、かつこの溶液を上記のモノアゾ染料に添加し、この場合、2Nの水酸化ナトリウム溶液を用いてpHを6~7に維持し、かつ25~30の温度に維持した。更に、ジクロロメトキシ-s-トリアジン2.5gを添加し、かつ30で更に1時間攪拌した。この混合物を0~5に冷却し、不溶性物質の痕跡からスクリーニングし、かつこの生成物をアセトンの添加によって沈殿させた。この生成物を濾別し、かつ乾燥させた。この生成物9.18g(0.01M)を水中に溶解し、かつ2,5-ジメチルピペラジン(0.55g)を添加した。この混合物を70に加熱し、この場合、2Nの水酸化ナトリウム溶液の添加によってpHを8.5~8.7に維持した。5時間後に、この生成物を塩漬けにし(20%/w/v)、かつ濾別した。 40

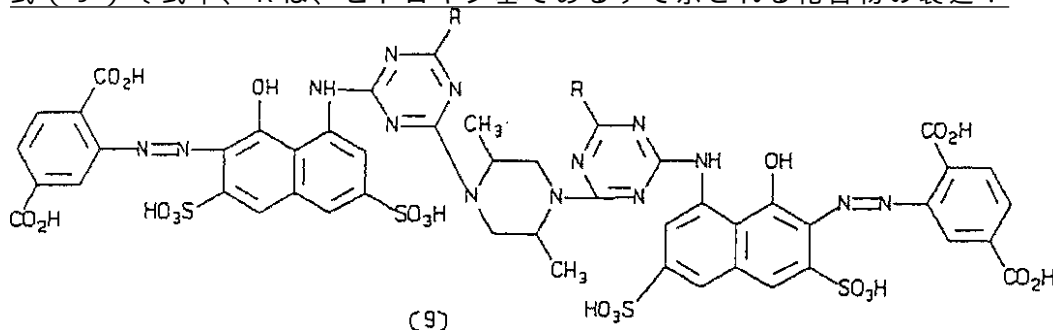
アンモニウム塩を、水/ジエチレングリコール(92.5/7.5)中に溶解することによってイ 50

ンキ（１％）にし、かつサーマルインキジェットプリンタを用いて普通紙の上に印刷した。高い耐水堅牢度を有する光輝性のマゼンタの色合いを生じた。

2,4 - ジクロロ - 6 - メトキシトリアジンを、2,4 - ジクロロ - 6 - エトキシトリアジンの当量によって代替した場合、式（８）（但し、R は、 ClC_2H_5 である）の染料は得られる。アンモニウム塩の形の場合、この染料は、インキの製造に使用することができ、この場合、R が OCH_3 である染料と同様の光輝性および耐水堅牢度の印刷物を生じた。

例 8

式（９）〔式中、R は、ヒドロキシ基である〕で示される化合物の製造：



10

（a）式（９）（但し、R は、塩素原子である）の化合物の製造

例 2 中で使用した 5 - アミノフタル酸 18.1g の代わりに、2 - アミノテレフタル酸 18.1g を使用した。

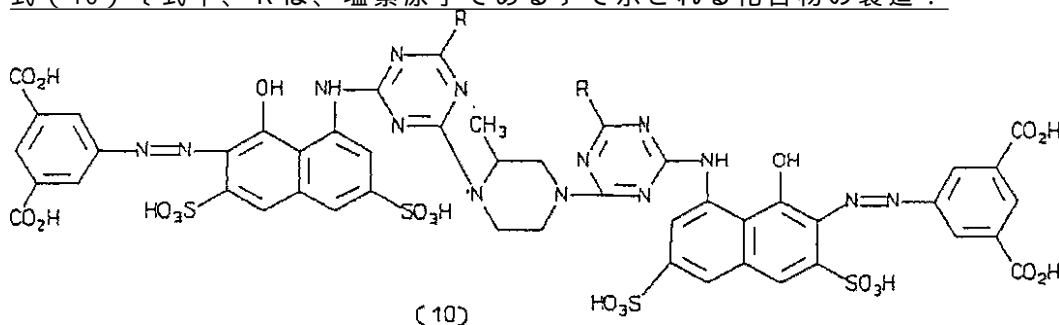
20

（b）上記の色素を例 3 中と同様にして 1N の水酸化ナトリウム溶液で処理し、（９）（但し、R は、ヒドロキシ基である）を生じた。

アンモニウム塩を、例 3 中と同様にして製造した。１％のインキ（水／ジエチレングリコール；92.5/7.5）を用いて普通紙の上に印刷した場合、高い耐水堅牢度を有する光輝性のマゼンタの色合いを生じた。

例 9

式（１０）〔式中、R は、塩素原子である〕で示される化合物の製造：



30

例 2 中で使用した 2,5 - ジメチルピペラジン 5.5g の代わりに、2 - メチルピペラジン 4.8g を使用した。例 2 中と同様にしてアンモニウム塩に変換し、次に、水／ジエチレングリコール（92.5/7.5）中に溶解することによってインキ（１％）にした。サーマルインキジェットプリンタを用いて普通紙の上に印刷した場合、良好な耐水堅牢度を有する光輝性のマゼンタの色合いが生じた。

40

例 10

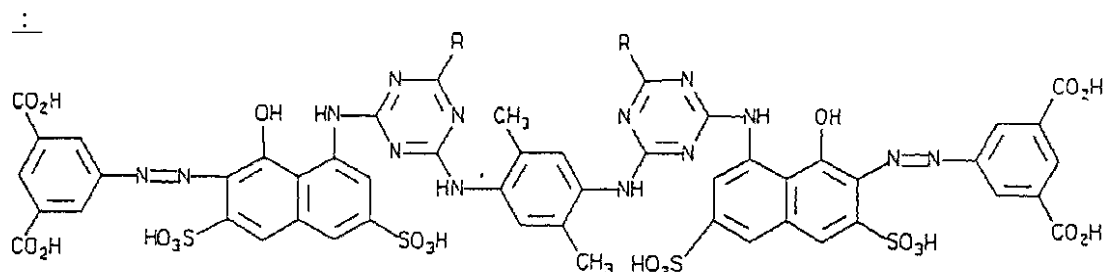
式（１０）（但し、R は、ヒドロキシ基である）の化合物の製造

例 9 の生成物を例 3 中と同様にして 1N の水酸化ナトリウム溶液で処理して（１０）（但し、R は、ヒドロキシ基である）を生じた。アンモニウム塩を例 3 中と同様にして製造し、かつ水／ジエチレングリコール（92.5/7.5）中に溶解することによってインキ（１％）にした。サーマルインキジェットプリンタを用いて普通紙の上に印刷した場合、高い耐水堅牢度を有する光輝性のマゼンタの色合いを生じた。

例 11

式（１１）〔式中、R は、2 - ヒドロキシエチルアミノ基である〕で示される化合物の製造

50



(11)

10

例 1 中と同様にして得られた染料のナトリウム塩 (10g) を水 (200ml) に添加し、かつ 2 - ヒドロキシエチルアミン (6.0g) を添加した。この混合物を攪拌し、6 時間で 75 ~ 80 に加熱した。pH が 3.0 になるまで濃塩酸を添加し、かつこの混合物を 20 に冷却した。この生成物を濾別し、例 3 中と同様にしてアンモニウム塩に変換した。

水 / ジエチレングリコール (92.5 / 7.5) 中に溶解することによってインキ (1 %) にし、かつサーマルインキジェットプリンタを用いて普通紙の上に印刷した場合、良好な耐水堅牢度を有する光輝性のマゼンタの色合いを生じた。

例 12

式 (11) (但し、R は、3,5 - ジカルボキシフェニルアミノ基である) の染料の製造

例 11 中で使用した 2 - ヒドロキシエチルアミン 6.0g の代わりに、5 - アミノイソフタル酸 3.0g を使用した。例 3 中と同様にしてアンモニウム塩に変換し、水 / ジエチレングリコール (92.5 / 7.5) 中に溶解することによってインキ (1 %) にした。サーマルインキジェットプリンタを用いて普通紙の上に印刷した場合、良好な耐水堅牢度を有する光輝性のマゼンタの色合いを生じた。

20

更に式 8 または式 11 に記載の化合物 (但し、R のものは、以下の表中に記載されている) を、例 4 または例 11 中で使用した 2 - ヒドロキシエチルアミンの代わりに、それぞれ表中に確認されたアミンの当量を代替することによって製造してもよい。

例	式	R	アミン
13	8	-N (C ₂ H ₄ OH) ₂	ジ (ヒドロキシエチル) アミン
14	8	-NHC ₄ H ₉	ブチルアミン
15	8	-N (CH ₃) ₂	ジメチルアミン
16	8	-NCH ₂ Ph	ベンジルアミン
17	8	4 - カルボキシ Ph NH -	4 - カルボキシフェニルアミン
18	11	ピペリジニル	ピペリジン
19	11	4 - メチルピペラジン - 1 - イル	4 - メチルピペラジン
20	11	4 - トリルアミノ	4 - トリルアミン
21	11	4 - スルホフェニルアミノ	4 - スルホフェニルアミン

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 ケニヨン, ロナルド ウィンフォード
イギリス国 マンチェスター エム35 0ジーダブリュー フェイルスワース レスター ロード 57

(72)発明者 ミストリー, プラハラド マニプハイ
イギリス国 ランカシャ オーエル6 8エックスユー アシュトン アンダー リン グレンドン クレシェント 13

審査官 吉住 和之

(56)参考文献 特開平4 - 279671 (JP, A)
特開平2 - 88680 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
CA(STN)
REGISTRY(STN)