(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3870495号
(P3870495)
(45)発行日　平成19年1月17日(2007.1.17)　(24)登録日　平成18年10月27日(2006.10.27)

(51)Int.Cl.　　F I
C09D 11/00 (2006.01)　　C09D 11/00
C09B 31/072 (2006.01)　　C09B 31/072

請求項の数 7　(全 15 頁)

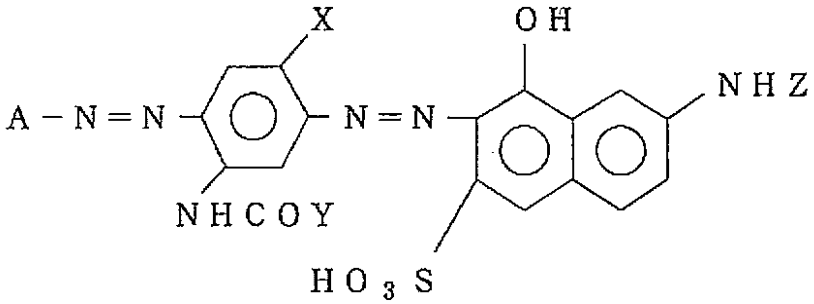
(21)出願番号　特願平9-193772
(22)出願日　平成9年7月18日(1997.7.18)
(65)公開番号　特開平11-35858
(43)公開日　平成11年2月9日(1999.2.9)
審査請求日　平成15年7月22日(2003.7.22)

(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝４丁目１４番１号
(74)代理人　100103997
弁理士　長谷川　曉司
(72)発明者　西村　透
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72)発明者　佐野　秀雄
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内
(72)発明者　山田　昌宏
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町１０００番地　三菱化学株式会社横浜総合研究所内

最終頁に続く

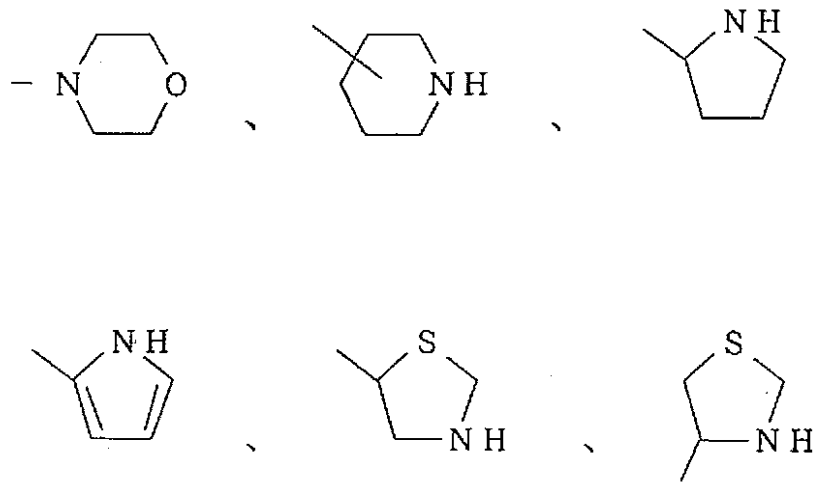
(54)【発明の名称】記録液

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水性媒体と、遊離酸の型が下記一般式（Ｉ）で示される色素から選ばれる少なくとも１種の色素を含有することを特徴とする記録液。
【化１】

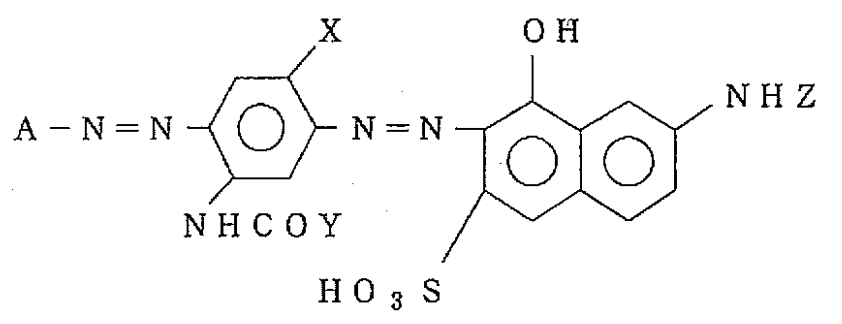


（式中、Ａは置換基としてアミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基を有していてもよいフェニル基又はナフチル基を表す。Ｘは水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルコキシ基を表す。Ｙは置換基としてアミノ基、アシルアミノ基、置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、スルホ基を有していてもよい炭素数３～１２のシク

ロアルキル基又は
【化２】

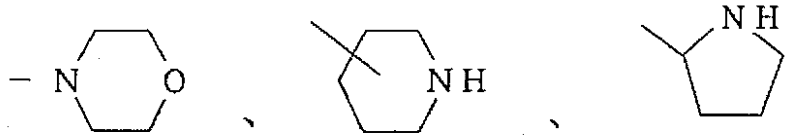


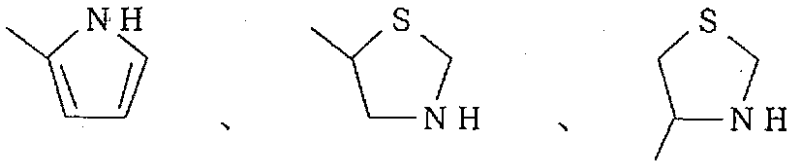
から選ばれるヘテロ環基を表す。Ｚは水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基又はフェニル基を表す。）
【請求項２】
一般式（Ｉ）におけるＡが、アミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基から選ばれる少なくとも１つの置換基を有しているフェニル基又はナフチル基であることを特徴とする請求項１記載の記録液。
【請求項３】
一般式（Ｉ）におけるＡが、少なくとも１個のカルボキシル基又はスルホ基を有するフェニル基であることを特徴とする請求項２記載の記録液。
【請求項４】
一般式（Ｉ）におけるＸが、水素原子、炭素数１から４のアルキル基又は炭素数１から４のアルコキシ基であることを特徴とする請求項１乃至３の何れかに記載の記録液。
【請求項５】
一般式（Ｉ）中におけるＹが、置換基としてカルボキシル基、アシルアミノ基又はヒドロキシル基を有していてもよいシクロアルキル基又はヘテロ環基であることを特徴とする請求項１乃至４の何れかに記載の記録液。
【請求項６】
一般式（Ｉ）におけるＺが、水素原子、置換基としてカルボキシル基又はアルコキシ基を有していてもよいフェニル基であることを特徴とする請求項１乃至５の何れかに記載の記録液。
【請求項７】
遊離酸の型が下記一般式（Ｉ）で示されるインクジェット記録用色素。
【化３】



（式中、Ａは置換基としてアミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基を有していてもよいフェニル基又はナフチル基を表す。Ｘは水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルコキシ基を表す。Ｙは置換基としてアミノ基、アシルアミノ基、置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、スルホ基を有していてもよい炭素数３～１２のシクロアルキル基又は

【化４】





から選ばれるヘテロ環基を表す。Ｚは水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基又はフェニル基を表す。）

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明はインクジェット記録用、筆記具用等に使用される記録液に関するものである。詳しくはインクジェット記録に適した黒色系記録液に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

直接染料や酸性染料の水溶性色素を含む記録液の液滴を微小な吐出オリフィスから飛翔させて記録を行うインクジェット記録方法が実用化されている。この記録液に関しては、長時間安定した吐出が可能であることの他、電子写真用紙等のＰＰＣ（プレイン　ペーパー　コピア）用紙、ファンホールド紙（コンピューター等の連続用紙）等の一般事務用に汎用される記録紙に対する定着が速く、しかも印字物の印字品位が良好であること、即ち印字に滲みがなく輪郭がはっきりしていることが要求されると共に、記録液としての保存時の安定性も優れていることが必要であるので、記録液に使用できる溶剤は著しく制限される。

【０００３】

一方、記録液用の色素に関しては、上記のような限られた溶剤に対して充分な溶解性を有すると共に、記録液として長期間保存した場合にも安定であり、また印字された画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性に優れていること等が要求されるが、これらの多くの要求を同時に満足させることは困難であった。

【０００４】

このため種々の提案（例えば特開昭５５－１４４０６７号、特開昭５５－１５２７４７号、特開昭５７－２０７６６０号、特開昭５８－１４７４７０、特開昭６２－１９０２６９号、特開昭６２－１９０２７１号、特開昭６２－１９０２７２号、特開昭６２－２５００８２号、特開昭６２－２４６９７５号、特開昭６２－２５７９７１号、特開昭６２－２８８６５９号、特開昭６３－８４６３号、特開昭６３－２２８６７号、特開昭６３－２２８

７４号、特開昭６３－３０５６７号、特開昭６３－３３４８４号、特開昭６３－６３７６４号、特開昭６３－１０５０７９号、特開昭６４－３１８７７号、特開平１－９３３８９号、特開平１－２１０４６４号、特開平２－１４０２７０号、特開平３－１６７２７０号、特開平３－２００８８２号等各公報参照）がなされているが、市場の要求を充分満足するには至っていない。

【０００５】

本発明者らは先に特定のジスアゾ色素を使用する記録液を提案した（特開平５－１２５３１８号、特開平７－３４０２０号、特開平９－１３７０９３号）。

これらは何れも印字物の濃度、耐光性、保存安定性、耐水性等、要求される諸物性において従来のものに比べて優れたものであるが更に優れた性能が要求されている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、インクジェット記録用及び筆記具用等として、普通紙に記録した場合にも印字品位が良好であると共に、記録画像の濃度が高く、耐水性や耐光性に優れており、長時間保存した場合の安定性が良好である記録液を提供することを目的とするものである。

【０００７】

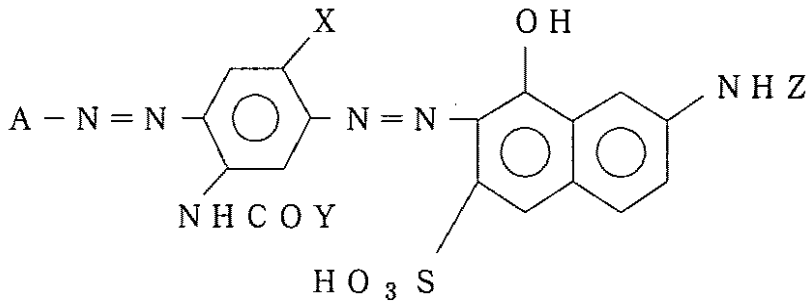
【課題を解決するための手段】

本発明者らは検討を重ね、先に提案したジスアゾ化合物に特定の置換基を導入した色素を使用することにより、更に諸物性の優れた記録液を得ることに成功した。

本発明に係わる記録液は、水性媒体と遊離酸の型が下記一般式（Ｉ）で示される色素から選ばれる少なくとも１種の色素を含有することを特徴とする。

【０００８】

【化３】

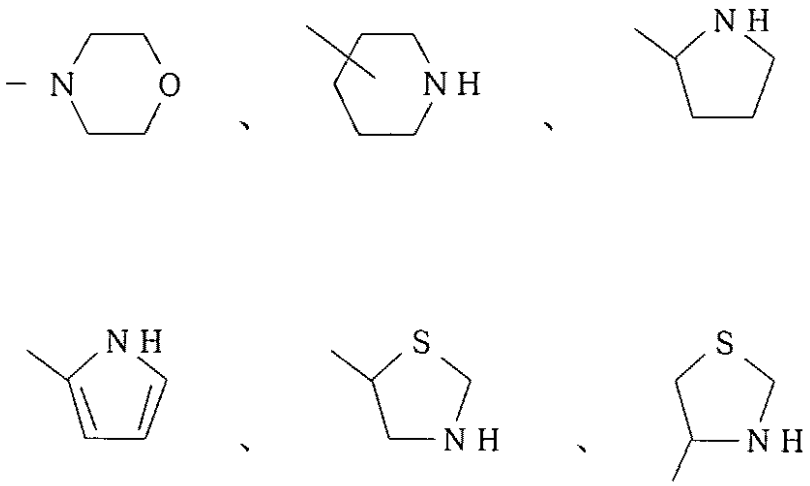


【０００９】

（式中、Ａは置換基としてアミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基を有していてもよいフェニル基又はナフチル基を表す。Ｘは水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルコキシ基を表す。Ｙは置換基としてアミノ基、アシルアミノ基、置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、スルホ基を有していてもよい炭素数３～１２のシクロアルキル基又は

【００１０】

【化４】

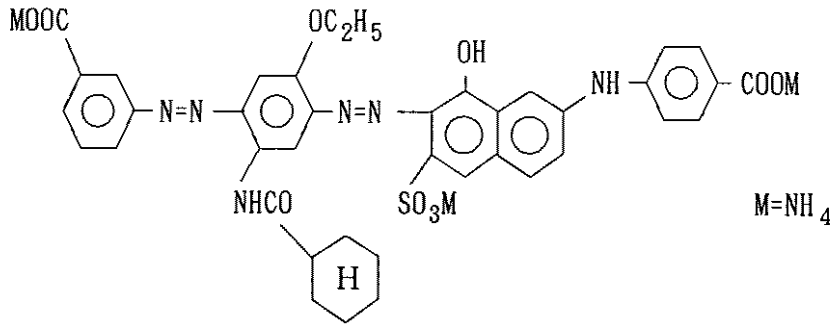


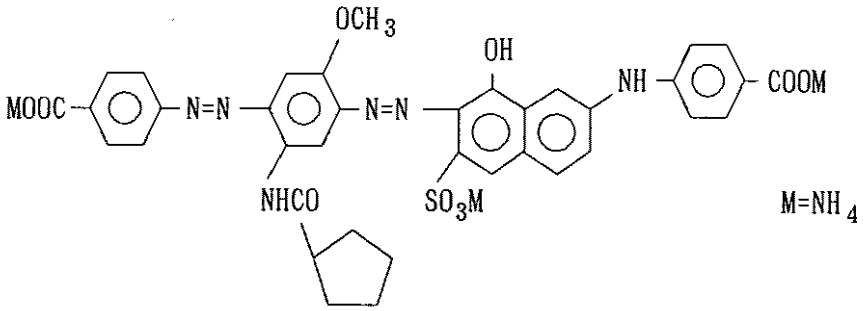
【００１１】
から選ばれるヘテロ環基を表す。Ｚは水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基又はフェニル基を表す。）
【００１２】
【発明の実施の形態】
以下、本発明を詳細に説明する。
本発明で使用される色素は遊離酸の型が前記一般式（Ｉ）で示される。一般式（１）において、Ａで表されるフェニル基又はナフチル基に置換していてもよいアシルアミノ基としては、例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等のアルキル基の炭素数が１～４のアルキルカルボニルアミノ基又は例えばベンゾイルアミノ基等のアリールカルボニルアミノ基が挙げられる。Ｘがアルキル基の場合、具体的にはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基等の炭素数１～４の直鎖又は分岐のアルキル基が挙げられ、またＸがアルコキシ基、又はアルコキシアルコキシ基の場合は、上記アルキル基に対応する炭素数１～４のアルコキシ基或いは炭素数２～６のアルコキシアルコキシ基が挙げられる。Ｙで表されるシクロアルキル基又はヘテロ環基の置換基である置換又は非置換のアルキル基、ヒドロキシアルキル基の具体例としては、上記Ｘの場合に例示したアルキル基が、また、アルコキシ基の場合はＸで例示したアルコキシ基が挙げられ、アシルアミノ基としてはＡで例示したアシルアミノ基が挙げられる。
【００１３】
一般式（Ｉ）において、Ａとして好ましくは、アミノ基、アシルアミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基から選ばれる少なくとも１つの置換基を有しているフェニル基又はナフチル基であり、更に好ましくは、少なくとも１個のカルボキシル基又はスルホ基を有するフェニル基である。Ｘとしては、水素原子、炭素数１から４のアルキル基又は炭素数１から４のアルコキシ基又は炭素数２～６のアルコキシアルコキシ基が好ましく、更に好ましくは、炭素数１～４のアルコキシ基である。Ｙとして好ましくは、置換基としてカルボキシル基、アシルアミノ基又はヒドロキシル基を有していてもよいシクロアルキル基又はヘテロ環基である。Ｚとして好ましくは、水素原子、置換基としてカルボキシル基又はアルコキシ基を有していてもよいフェニル基であり、更に好ましくは水素原子又は少なくとも１個のカルボキシル基を有するフェニル基である。
一般式（Ｉ）の色素は、必要に応じて遊離の酸性基を塩基で中和して塩型として使用される。
【００１４】
かかる色素の酸性基の対イオンとして、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属イオン、アンモニウム基、置換基がヒドロキシル基を有していてもよい炭素数１～４

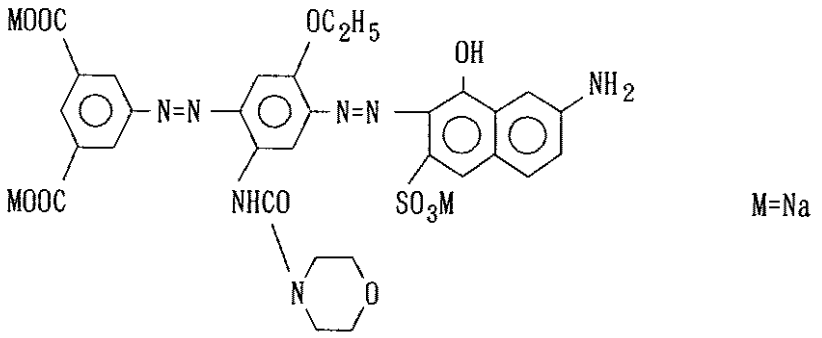
のアルキル基、および炭素数１～４のヒドロキシアルコキシ基である、モノー、ジー、トリー置換アミノ基のような有機アミン塩基が挙げられる。
一般式（Ｉ）で示される色素の具体例としては、例えば以下のＮｏ．１～Ｎｏ．２０で示される構造のアゾ色素が挙げられるが、本発明の色素はこれらに限定されるものではない。

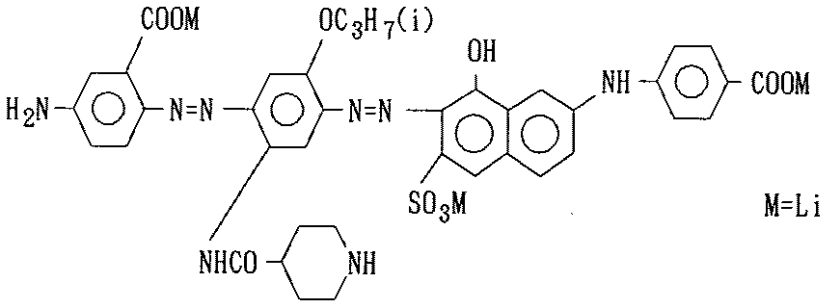
【００１５】
【化５】

No. 構　造　式

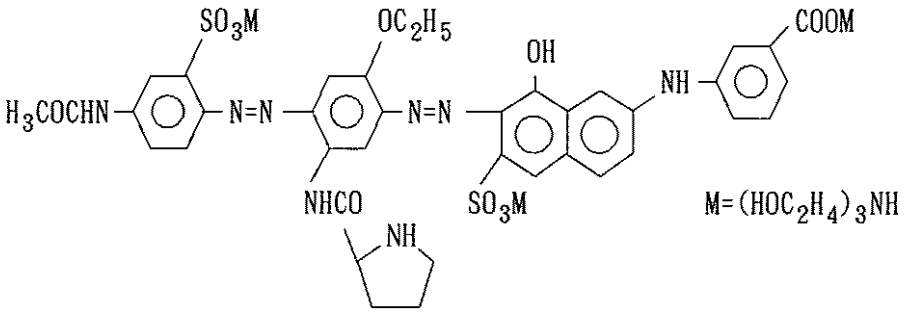
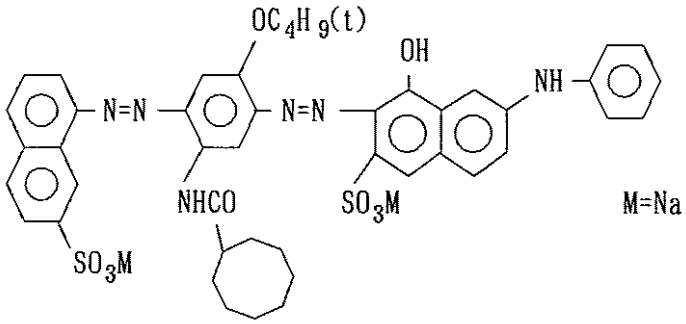
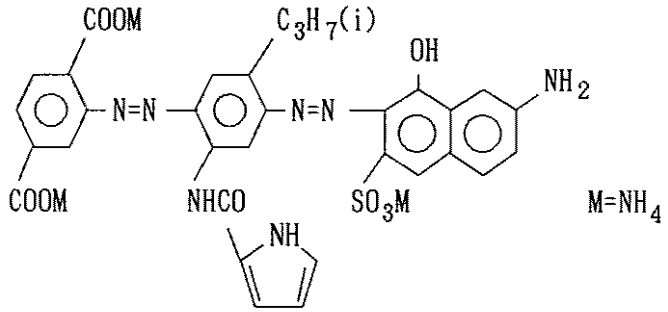
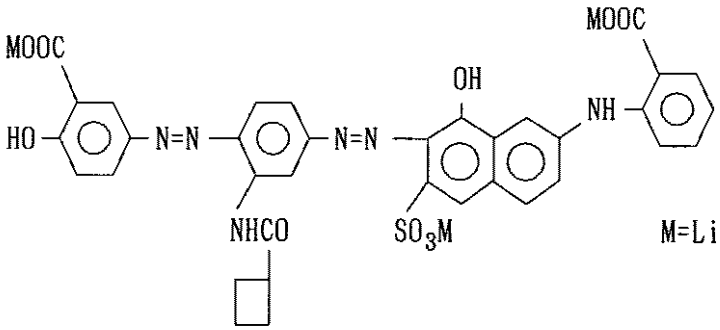
(1)


(2)


(3)


(4)


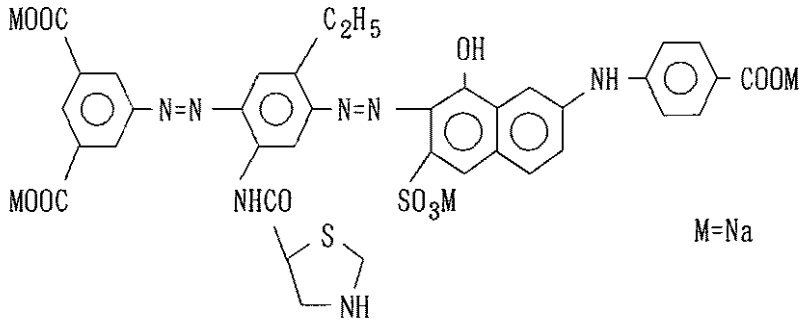
【００１６】
【化６】

No.	構　造　式
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

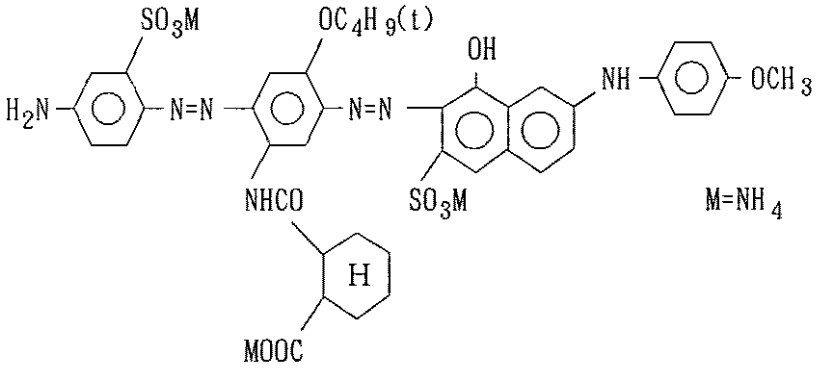
【００１７】
【化７】

No. 構　造　式

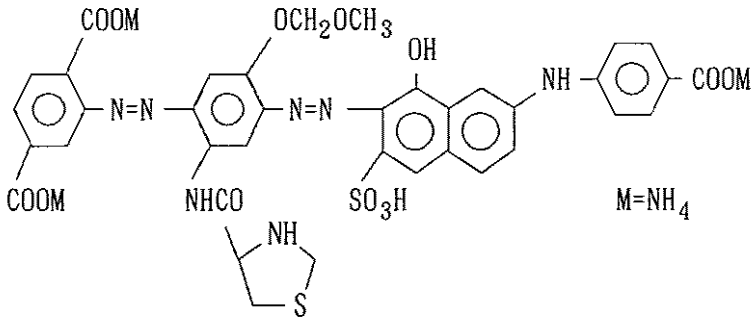
(9)



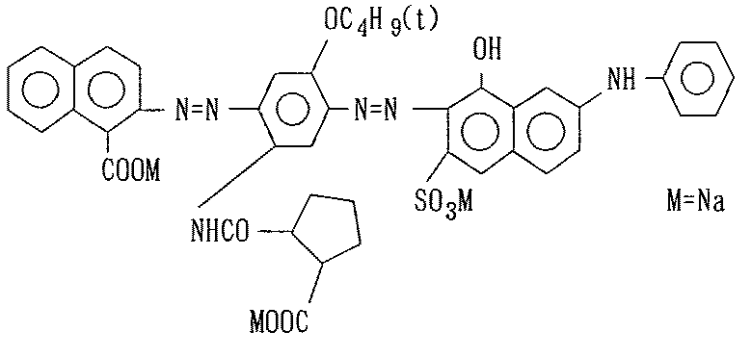
(10)



(11)



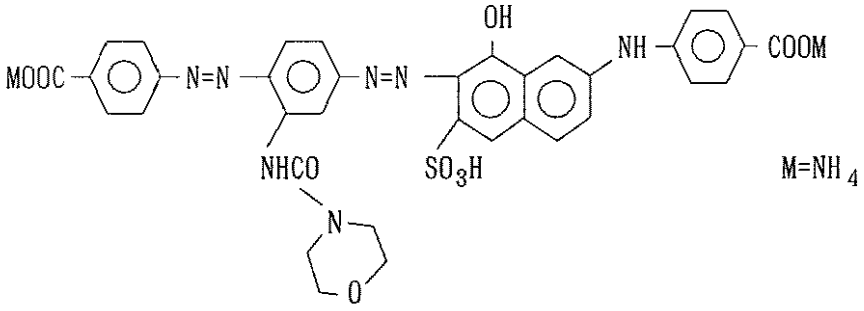
(12)



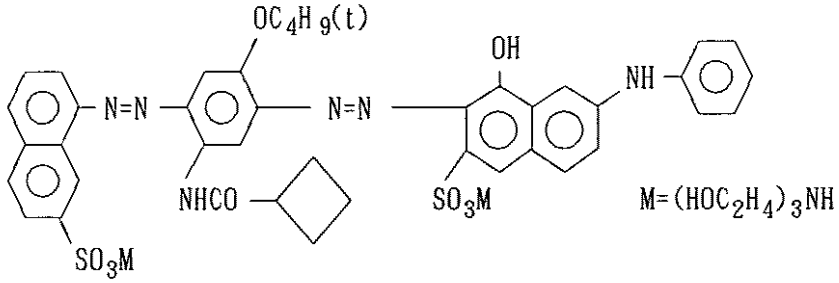
【００１８】
【化８】

No.	構　造　式

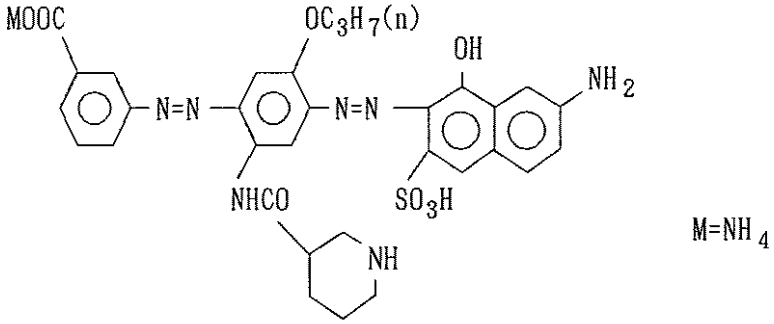
(13)



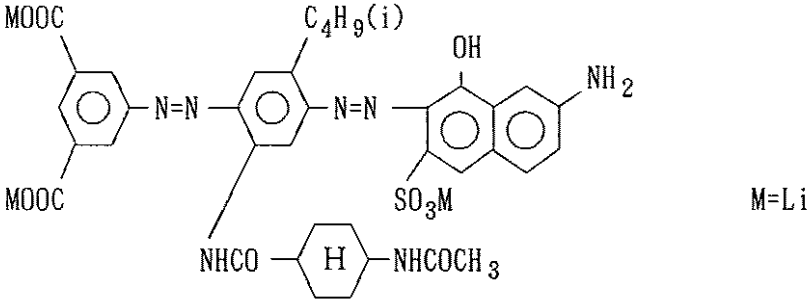
(14)



(15)



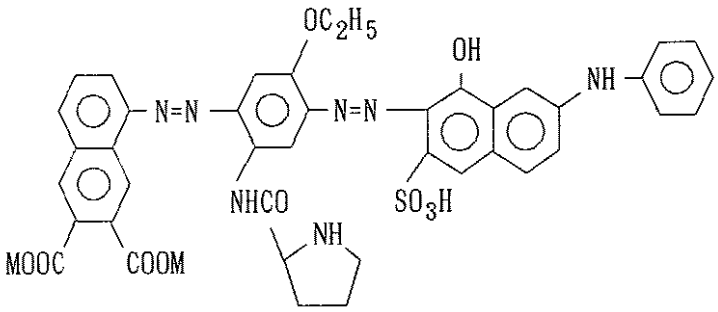
(16)



【００１９】
【化９】

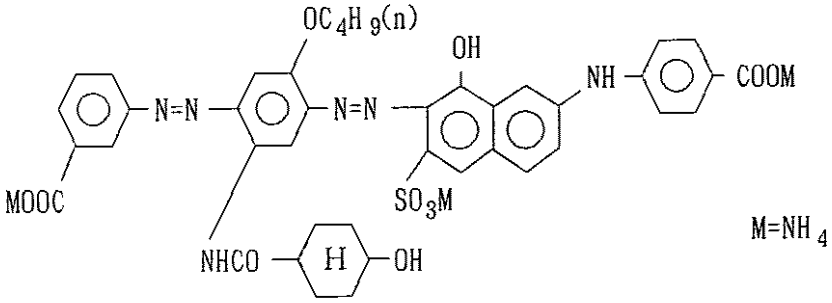
No.	構　造　式

(17)



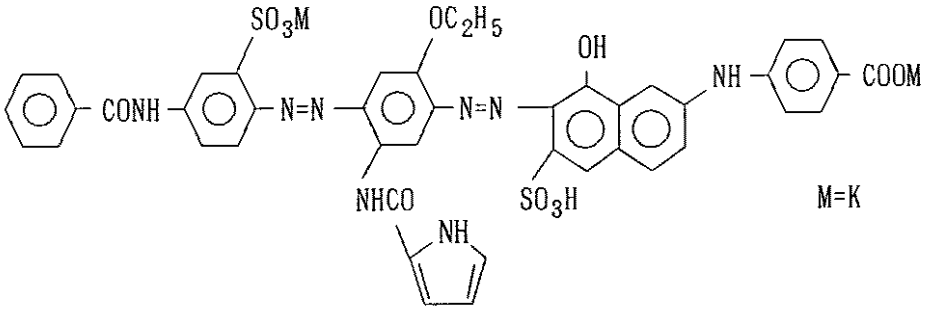
M=Na

(18)



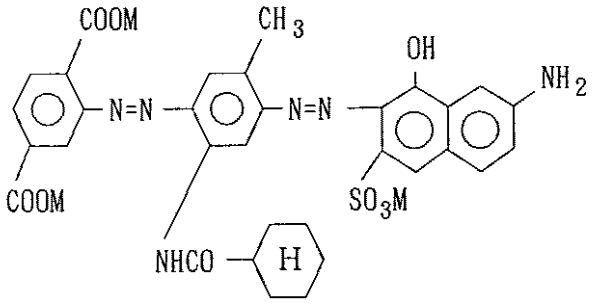
M=NH4

(19)



M=K

(20)



M=NH4

【００２０】

本発明で用いる前記一般式（Ｉ）で表される色素は、それ自体周知の方法［例えば、細田豊著「新染料化学」（昭和４８年１２月２１日　技報堂発行）第３９６～４０９頁参照］に従って、ジアゾ化、カップリング工程を経て製造することができる。

例えばＮｏ．１の色素は、３－アミノ安息香酸と２－エトキシ－５－シクロヘキシルカルバモイルアニリンから常法により、ジアゾ化、カップリング工程を経てモノアゾアミノ化合物を製造し、ついで、このモノアゾアミノ化合物を常法によりジアゾ化し、７－（ｐ－カルボキシフェニル）アミノ－１－ヒドロキシ－３－ナフタリンスルホン酸とカップリングさせることにより得られる。

【００２１】

本発明の記録液中における前記一般式（Ｉ）で表される色素の含有量は、記録液全量に対して０．５～１０重量％、特に２～４重量％程度が好ましい。なお、一般式（Ｉ）で表される色素は１種類を用いても、２種類以上を混合して用いてもよい。また、他のブラック（黒色）色素と併用してもよい。併用する色素の例としては、フードブラック２、ダイレクトブラック１７、１９、１５４、１６３、１６８、１７１、１９５、アシッドブラック２、リアクティブブラック３１（以上、カラーインデックス名）、ポンタミンブラックＳＰリキッド（商品名、バイエル社製品）、バスアシッドブラックＸ－３４（商品名、ＢＡＳＦ社製）等が挙げられる。さらに本発明で使用する色素は黒色であるが、青みの黒色、赤味の黒色、又は黄味の黒色等、所望の色調を得るために、必要に応じて、他の色調の色素、例えば、赤色、黄色、又は青色の色素等を１種、又はそれ以上併用してもよい。

【００２２】

本発明の記録液を構成する水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤からなるものが好ましい。水溶性有機溶剤としては、例えば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、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（＃２００）、ポリエチレングリコール（＃４００）、グリセリン、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ－エチルピロリドン、１，３－ジメチルイミダゾリジノン、チオジエタノール、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノアリルエーテル、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メチルエーテル、２－ピロリドン、スルホラン、エチルアルコール、イソプロパノール、トリエタノールアミン等から選ばれる１種以上を用いるのが好ましい。これらの水溶性有機溶剤は、通常、記録液の全量に対して５～３０重量％の範囲で使用される。一方、水は記録液の全量に対して６０～９０重量％の範囲で使用される。

【００２３】

本発明の記録液は、その全量に対して０．１～１０重量％、好ましくは０．５～５重量％の尿素、チオ尿素、ビウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又０．００１～５．０重量％の界面活性剤を添加することによって、印字後の速乾性及び印字品位をより一層改良することができる。

さらに本発明の記録液は黒色の記録液であり、モノクロのプリンター、あるいはモノクロの印字物の作成に使用できるのは勿論、フルカラーのプリンター、あるいはフルカラーの印字物の作成用の一色として使用してもよい。特にフルカラー用の場合は、マゼンタ、シアン、及びイエローの色調の記録液を併用する。その場合、各色の記録液は、それぞれの色調の水性記録液であり、例えばそれぞれの色調の水溶性色素、水性媒体、及び必要に応じて添加剤を含むものである。該水性媒体及び添加剤としては、通常上記の本発明の記録液に使用するものと同じであればよいが、該色調の水溶性色素としては、マゼンタでは例えばアシッドレッド３５、５２、もしくは２８９、ダイレクトレッド２２７、リアクティブレッド１８０の加水分解物等が使用でき、シアンでは例えばダイレクトブルー８６、もしくは１９９、アシッドブルー９等が使用でき、イエローとしてダイレクトイエロー８６、１３２、もしくは１４２、アシッドイエロー２３等が使用できる。（以上いずれもカラーインデックス名）

【００２４】

本発明は、特にインクジェット用の記録液として使用するのに適している。インクジェットプリンターの種類は特に限定されず、例えば液滴の吐出手段が、電気エネルギーを利用したもの、熱エネルギーを利用したもの等のいずれにも好ましく使用できる。

【００２５】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。なお、色素のＮｏ．は前記例示色素のＮｏ．に対応する。

【００２６】

実施例１

ジエチレングリコール１０重量部、イソプロピルアルコール３重量部、Ｎｏ．１の色素３重量部に水を加え、アンモニア水でｐＨを９に調整して全量を１００重量部とした。この組成物を充分に混合して溶解し、孔径１μｍのテフロンフィルターで加圧濾過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して記録液を調製した。
得られた記録液を使用し、インクジェットプリンター（商品名　ＢＪ－１０Ｖキャノン社製）を用いて電子写真用紙（富士ゼロックス社製）にインクジェット記録を行い、高濃度の黒色の印字物を得た。また下記（ａ），（ｂ），（ｃ）及び（ｄ）の方法による諸評価を行った結果を第１表に示した。
【００２７】
（ａ）記録画像の濃度；
ベタ印字を行った記録画像のＯＤ値をマクベス濃度計（商品名；ＴＲ－９２７）にて測定した。
（ｂ）記録画像の耐光性：
キセノンフェードメーター（スガ試験機社製）を用い、記録紙に１００時間照射を行い、分光色差計（商品名：ＳＺ－８０、日本電色工業社製品）にて試験前後の記録物の色差（ΔＥ）を測定し、次の基準で判断した。
【００２８】
【表１】
○：変退色がΔＥで１０未満
△：変退色がΔＥで１０以上２０未満
×：変退色がΔＥで２０以上
【００２９】
（ｃ）記録画像の耐水性；
水道水中に記録紙を５分間浸漬した後の画像の滲みを目視にて次の基準で判定した。
【００３０】
【表２】
○：画像の滲みがない。
△：画像の滲みが小さい。
×：画像の滲みが大きい。
【００３１】
（ｄ）記録液の保存安定性；
記録液をテフロン容器中に密閉し、５℃及び６０℃で１ケ月保存した後の変化を調べ次の基準で判定した。
【００３２】
【表３】
○：変化なし
×：変化あり
【００３３】
実施例２
グリセリン５重量部、エチレングリコール１０重量部、Ｎｏ．１０の色素２．５重量部に水を加え、アンモニア水でｐＨを９に調整して全量を１００重量部とし、この組成物を実施例１に記載の方法により処理して記録液を調製した。この記録液を用いて、実施例１と同様に印字を行った結果、高濃度の黒色記録物を得た。またこの記録物に対し、実施例１の（ａ）～（ｄ）による諸評価を行った。この結果を第１表に示した。
【００３４】
実施例３
ジエチレングリコール１０重量部、Ｎ－メチルピロリドン５重量部、イソプロピルアルコール３重量部、Ｎｏ．１３の色素３重量部に水を加え、アンモニア水でｐＨを９に調整して全量を１００重量部とし、この組成物を実施例１に記載の方法により処理して記録液を調製した。この記録液を用いて、実施例１と同様に印字を行った結果、高濃度の赤味黒色

記録物を得た。またこの記録物に対し、実施例１の（ａ）～（ｄ）による諸評価を行った。この結果を第１表に示した。

【００３５】

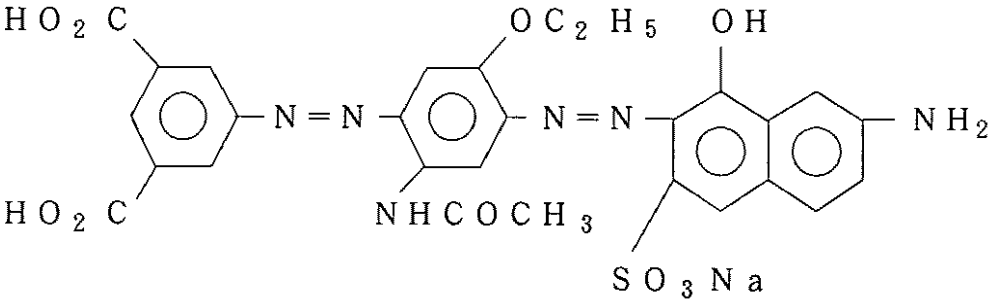
比較例１

実施例１におけるＮｏ．１の色素のかわりに、特開平７－３４０２０号公報に記載されているＮｏ．（１）の色素（下記構造式Ｒ－１）を用い、実施例１と同様に記録液を調製した。この記録液を用いて実施例１と同様の記録印字を行い、黒色の記録物を得た。又この記録物に対し、実施例１の（ａ）～（ｄ）による諸評価を行った。この結果を第１表に示した。

【００３６】

【化１０】

Ｒ－１



【００３７】

【表４】

第　1　表

	(a) 印字濃度	(b) 耐光性	(c) 耐水性		(d) 保存安定性	
			①画像の滲み	②OD残存率	5℃×1ヶ月	60℃×1ヶ月
実施例1	1.45	○	○	95.3%	○	○
実施例2	1.47	○	○	92.6%	○	○
実施例3	1.46	○	○	93.5%	○	○
比較例1	1.28	○	△	92.2%	○	○

【発明の効果】

本発明の記録液は、インクジェット記録用、筆記具用として用いられ、普通紙に記録した場合、黒色系の記録物を得ることができ、モノクロの印字物は勿論、フルカラーの印字物用にも優れており、印字物の印字濃度及び耐光性、耐水性が優れている他、記録液としての保存安定性も良好である。

フロントページの続き

審査官　井上　千弥子

(56)参考文献　特開平１０－２９８４７１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D11/00-13/00、CA(STN)、REGISTRY(STN)