

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5215538号
(P5215538)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int.Cl.

F1

C09B 29/36 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01)
C09D 11/00 (2006.01)
B41M 5/385 (2006.01)
B41M 5/388 (2006.01)

C09B 29/36 CSPZ
 C09B 67/20 K
 C09D 11/00
 B41M 5/26 I O I K
 B41M 5/00 E

請求項の数 9 (全 32 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-182440 (P2006-182440)
 (22) 出願日 平成18年6月30日(2006.6.30)
 (65) 公開番号 特開2008-7732 (P2008-7732A)
 (43) 公開日 平成20年1月17日(2008.1.17)
 審査請求日 平成21年2月3日(2009.2.3)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目2番30号
 (74) 代理人 100076439
 弁理士 飯田 敏三
 (72) 発明者 藤江 賀彦
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 御子柴 尚
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 雨宮 拓馬
 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号
 富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アゾ色素、着色組成物、感熱転写記録用インクシート、感熱転写記録方法、カラートナー、インクジェット用インクおよびカラーフィルタ

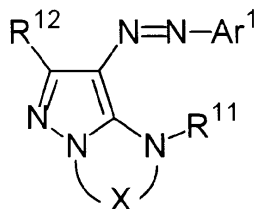
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表されるアゾ色素。

【化1】

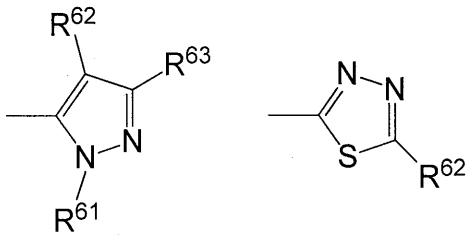
一般式(1)



(一般式(1)中、 R^{11} は直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表し、 R^{12} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 Ar^1 は下記ヘテロ環基の群(1)から選ばれる基を表し、 X は $-C(R^{13})=N-$ または $-N=C(R^{13})-$ を表し、 R^{13} は水素原子またはアルキル基を表す。)

【化2】

ヘテロ環基の群(1)



10

(ヘテロ環基の群(1)中、 R^{61} 、 R^{62} および R^{63} は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、スルファモイル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールもしくはヘテロ環アゾ基、イミド基、スルホ基またはカルボキシル基を表す。)

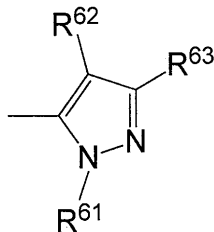
20

【請求項2】

前記一般式(1)中の Ar^1 が下記ヘテロ環基(2)であることを特徴とする請求項1に記載のアゾ色素。

【化3】

ヘテロ環基(2)



30

(ヘテロ環基(2)中、 R^{61} 、 R^{62} および R^{63} は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、スルファモイル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールもしくはヘテロ環アゾ基、イミド基、スルホ基またはカルボキシル基を表す。)

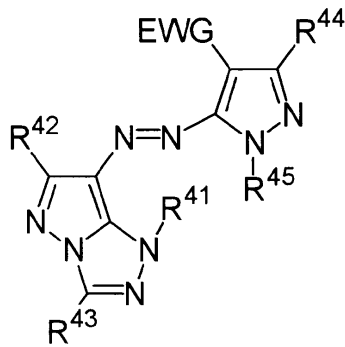
40

【請求項3】

前記一般式(1)で表されるアゾ色素が、下記一般式(4)又は(5)で表されるアゾ色素であることを特徴とする請求項1または2に記載のアゾ色素。

【化4】

一般式(4)

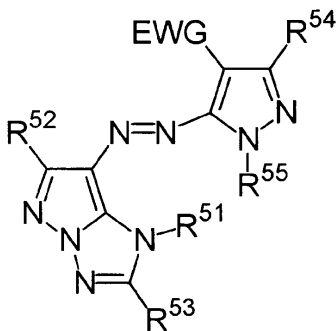


10

(一般式(4)中、 R^{41} および R^{45} は各々独立に直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表し、 R^{42} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^{43} は水素原子またはアルキル基を表し、 R^{44} は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基またはアルコキシ基を表し、EWGはHammettの置換基定数 ρ 値が0.2~1.0の電子求引性基を表す。)

【化5】

一般式(5)



20

(一般式(5)中、 R^{51} および R^{55} は各々独立に直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表し、 R^{52} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、 R^{53} は水素原子またはアルキル基を表し、 R^{54} は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基またはアルコキシ基を表し、EWGはHammettの置換基定数 ρ 値が0.2~1.0の電子求引性基を表す。)

30

【請求項4】

請求項1~3のいずれか1項に記載のアゾ色素を含有することを特徴とする着色組成物。

【請求項5】

請求項1~3のいずれか1項に記載のアゾ色素を含有することを特徴とする感熱転写記録用インクシート。

40

【請求項6】

支持体上にポリマーを含有するインク受容層を有する受像材料上に、請求項5記載の感熱転写記録用インクシートを用いて画像を形成することを特徴とする感熱転写記録方法。

【請求項7】

請求項1~3のいずれか1項に記載のアゾ色素を含有することを特徴とするカラートナー。

【請求項8】

請求項1~3のいずれか1項に記載のアゾ色素を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項9】

50

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のアゾ色素を含有することを特徴とするカラーフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は特定の新規なアゾ色素、並びに該アゾ色素を含有する着色組成物、感熱転写記録用インクシート、感熱転写記録方法、カラートナー、インクおよびカラーフィルタに関する。

【背景技術】

10

【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、印刷インク、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が使用されている。

【0003】

カラー画像記録材料やカラーフィルタでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、いわゆる加法混色法や減法混色法の 3 原色の着色剤（色素や顔料）が使用されている。しかしながら、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に耐えうる堅牢な着色剤がないのが実状であり、改善が強く望まれている。

20

【0004】

感熱転写記録には、ベースフィルム（支持体）上に熱溶解性インク層を形成させた感熱転写材料をサーマルヘッドにより加熱し該インクを溶解して受像材料上に記録する方式と、ベースフィルム上に熱移行性色素を含有する色素供与層を形成させた感熱転写材料を熱ヘッドにより加熱して色素を受像材料上に熱拡散転写させる方式とがある。後者の感熱転写方式は、サーマルヘッドに加えるエネルギーを変えることにより色素の転写量を変化させることができるために階調記録が容易であり、高画質のフルカラー記録には特に有利である。しかしこの方式に用いる熱移行性色素には種々の制約があり、必要とされる性能を全て満たすものは極めて少ない。

30

【0005】

必要とされる性能としては、例えば、色再現上好ましい分光特性を有すること、転写し易いこと、光や熱に堅牢であること、種々の化学薬品に堅牢であること、合成が容易であること、感熱転写用記録材料を作りやすいことなどがある。

【0006】

色再現上好ましい分光特性を有し、光や熱に堅牢である色素としては、特許文献 1 ~ 2 に開示されている色素などが例に挙げられるが、発明が開示された当時の感熱転写記録においては十分な転写感度を有していたが、現在の高速転写型の感熱転写記録においては転写感度が不足しており、この改良が強く望まれている。

また、転写感度に優れる色素として特許文献 3 ~ 6 に開示されている色素などが例にあげられるが、近年の技術進歩により転写速度の高速化が進み、多くの色素で転写感度が不足している。その中で高速型の転写記録においても転写感度に優れる色素としては、特許文献 3 に開示されている色素などが例に挙げられるが、光や熱に対する堅牢性が不十分であり、高速転写性と堅牢性の両立が強く望まれている。

40

一方、溶剤に対する高い溶解性を有する色素は、感熱転写用インクシート作成時において、インクシート作成における色素溶解の作業負荷を軽減し、さらには、高濃度でインクシート液を作成できるため、有機溶媒量が少なく済み、環境への負荷を軽減できるため有用であり、溶解性の高い感熱転写用色素の開発が望まれている。

【0007】

電子写真方式を利用したカラーコピー、カラーレーザープリンタにおいては、一般に樹

50

脂粒子中に着色剤を分散させたトナーが広く用いられている。カラートナーに要求される性能として、好ましい色再現域を実現できる吸収特性、特にオーバーヘッドプロジェクタ（Over Head Projector；OHP）で使用される際に問題となる高い透過性（透明性）、及び使用される環境条件下における各種堅牢性が挙げられる。顔料を着色剤として粒子に分散させたトナーは特許文献7～9に開示されているが、耐光性には優れるが、不溶性であるため凝集しやすく、透明性の低下や透過色の色相変化が問題となる。一方、色素を着色剤として使用したトナーは特許文献10～12に開示されているが、逆に透明性が高く、色相変化はないものの、耐光性に問題がある。

【0008】

インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能なこと、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。

インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式があり、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体（熔融型）インクが用いられる。

このようなインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス（NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど）に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なイエローの色相を有し、溶解性が高く、光、湿度、熱に対して堅牢であること、なかでも光に対して高堅牢であることが強く望まれている。

【0009】

カラーフィルタは高い透明性が必要とされるために、色素を用いて着色する染色法と呼ばれる方法が行われてきた。たとえば、被染色性のフォトレジストをパターン露光、現像することによりパターンを形成し、次いでフィルタ色の色素で染色する方法を全フィルタ色について順次繰り返すことにより、カラーフィルタを製造することができる。染色法の他にもポジ型レジストを用いる方法によってもカラーフィルタを製造することができる。これらの方法は色素を使用するために透過率が高く、カラーフィルタの光学特性は優れているが、耐光性や耐熱性等に限界があり、諸耐性に優れかつ透明性の高い着色剤が望まれていた。一方、色素の代わりに耐光性や耐熱性が優れる有機顔料が用いる方法が広く知られているが、顔料を用いたカラーフィルタでは色素のような光学特性を得ることは困難であった。

【0010】

前記のそれぞれの用途に使用可能な色素には共通して、次のような性質を具備していることが望まれている。すなわち、色再現上好ましい色相を有すること、最適な分光吸収を有すること、耐光性、耐湿性、耐薬品性などの堅牢性が良好であること、溶解性が高いことなどが挙げられる。

【0011】

一方、ピラゾールの3位にアゾ結合を有するアゾ色素が特許文献13～20に、ピラゾロトリアゾールをカップリング成分とする特定の構造のアゾ色素が特許文献に21～24および非特許文献1に開示されている。

【0012】

【特許文献1】特開平1-225592号公報

【特許文献2】特開昭63-189289号公報

10

20

30

40

50

- 【特許文献 3】特開平 3 - 1 0 8 5 8 3 号公報
 【特許文献 4】特開昭 6 3 - 1 8 2 1 9 3 号公報
 【特許文献 5】特公平 4 - 4 7 6 3 5 号公報
 【特許文献 6】特公平 4 - 2 2 7 1 4 号公報
 【特許文献 7】特開昭 6 2 - 1 5 7 0 5 1 号公報
 【特許文献 8】特開昭 6 2 - 2 5 5 9 5 6 号公報
 【特許文献 9】特開平 6 - 1 1 8 7 1 5 号公報
 【特許文献 10】特開平 3 - 2 7 6 1 6 1 号公報
 【特許文献 11】特開平 2 - 2 0 7 2 7 4 号公報
 【特許文献 12】特開平 2 - 2 0 7 2 7 3 号公報
 【特許文献 13】特開 2 0 0 5 - 1 6 2 8 1 2 号公報
 【特許文献 14】特開 2 0 0 3 - 4 1 1 6 0 号公報
 【特許文献 15】特開 2 0 0 3 - 4 1 1 6 1 号公報
 【特許文献 16】特開 2 0 0 3 - 4 1 1 6 2 号公報
 【特許文献 17】特開 2 0 0 3 - 4 1 1 6 3 号公報
 【特許文献 18】特開 2 0 0 3 - 1 2 8 9 5 3 号公報
 【特許文献 19】特開 2 0 0 2 - 1 9 4 2 5 8 号公報
 【特許文献 20】特開平 8 - 2 3 1 8 6 7 号公報
 【特許文献 21】特開昭 6 3 - 1 1 0 4 5 2 号公報
 【特許文献 22】特開平 5 - 1 2 4 3 6 4 号公報
 【特許文献 23】特開 2 0 0 1 - 1 4 7 5 1 0 号公報
 【特許文献 24】特開平 2 - 2 4 1 9 1 号公報
 【非特許文献 1】U K リサーチ・ディスクロージャー (1 9 7 9) , 1 8 1 巻 , 2 4 7 頁

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、色再現上好ましい色相を有し、耐光性・耐湿性・耐薬品性などの堅牢性が良好であり、溶解性が高く、カラー画像記録材料やカラーフィルタに好ましく用いることができるアゾ色素及びこれを含有する着色組成物、並びに該アゾ色素を用いたカラートナー、インクジェット用インクおよびカラーフィルタを提供することを目的とする。

30

また、本発明は、吸収がシャープな優れた分光特性と高い堅牢性とを有しかつ優れた転写感度の全てを同時に満足する感熱転写記録用インクシートおよびこれを用いた感熱転写記録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】

【0014】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、以下の構成によって上記課題が達成されることを見出した。

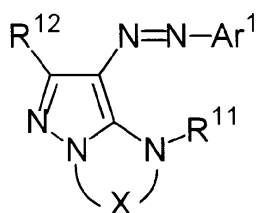
[1] 下記一般式 (1) で表されるアゾ色素。

【0015】

【化 1】

40

一般式 (1)



【0016】

(一般式 (1) 中、R^{1 1} は直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表し、R^{1 2} は水素

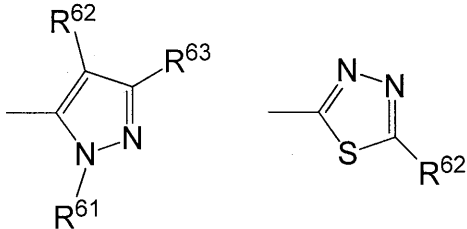
50

原子、アルキル基またはアリアル基を表し、 Ar^1 は下記ヘテロ環基の群(1)から選ばれる基を表し、 X は $-C(R^{1\ 3})=N-$ または $-N=C(R^{1\ 3})-$ を表し、 $R^{1\ 3}$ は水素原子またはアルキル基を表す。

【0017】

【化2】

ヘテロ環基の群(1)



10

【0018】

(ヘテロ環基の群(1)中、 $R^{6\ 1}$ 、 $R^{6\ 2}$ および $R^{6\ 3}$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリアル基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルもしくはアリアルスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、スルファモイル基、アルキルもしくはアリアルスルフィニル基、アルキルもしくはアリアルスルホニル基、アシル基、アリアルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリアルもしくはヘテロ環アゾ基、イミド基、スルホ基またはカルボキシル基を表す。)

20

30

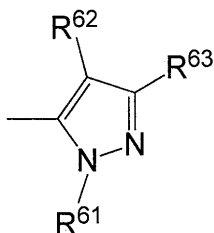
【0022】

[2] 前記一般式(1)中の Ar^1 が下記ヘテロ環基(2)であることを特徴とする[1]項に記載のアゾ色素。

【0023】

【化5】

ヘテロ環基(2)



40

【0024】

(ヘテロ環基(2)中、 $R^{6\ 1}$ 、 $R^{6\ 2}$ および $R^{6\ 3}$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリアル基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ

50

基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルもしくはアリアルスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、スルファモイル基、アルキルもしくはアリアルスルフィニル基、アルキルもしくはアリアルスルホニル基、アシル基、アリアルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリアルもしくはヘテロ環アゾ基、イミド基、スルホ基またはカルボキシル基を表す。)

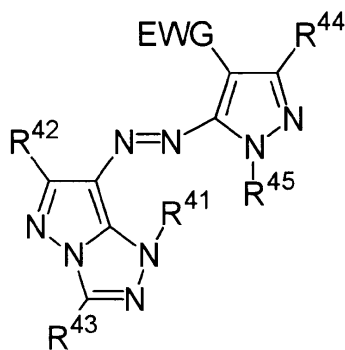
[3] 前記一般式 (1) で表されるアゾ色素が、下記一般式 (4) 又は (5) で表されるアゾ色素であることを特徴とする [1] または [2] 項に記載のアゾ色素。

10

【 0 0 2 5 】

【化 6】

一般式 (4)



20

【 0 0 2 6 】

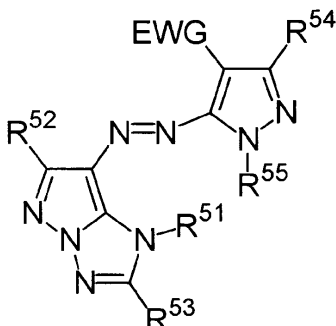
(一般式 (4) 中、 R^{41} および R^{45} は各々独立に直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表し、 R^{42} は水素原子、アルキル基またはアリアル基を表し、 R^{43} は水素原子またはアルキル基を表し、 R^{44} は水素原子、アルキル基、アリアル基、ヘテロ環基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基またはアルコキシ基を表し、EWG は Hammett の置換基定数 ρ 値が 0.2 ~ 1.0 の電子求引性基を表す。)

30

【 0 0 2 7 】

【化 7】

一般式 (5)



40

【 0 0 2 8 】

(一般式 (5) 中、 R^{51} および R^{55} は各々独立に直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表し、 R^{52} は水素原子、アルキル基またはアリアル基を表し、 R^{53} は水素原子またはアルキル基を表し、 R^{54} は水素原子、アルキル基、アリアル基、ヘテロ環基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基またはアルコキシ基を表し、EWG は Hammett の置換基定数 ρ 値が 0.2 ~ 1.0 の電子求引性基を表す。)

50

[4] 前記 [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載のアゾ色素を含有することを特徴とする着色組成物。

[5] 前記 [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載のアゾ色素を含有することを特徴とする感熱転写記録用インクシート。

[6] 支持体上にポリマーを含有するインク受容層を有する受像材料上に、[5] 項に記載の感熱転写記録用インクシートを用いて画像を形成することを特徴とする感熱転写記録方法。

[7] 前記 [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載のアゾ色素を含有することを特徴とするカラートナー。

[8] 前記 [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載のアゾ色素を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

[9] 前記 [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載のアゾ色素を含有することを特徴とするカラーフィルタ。

10

【発明の効果】

【 0 0 2 9 】

本発明のアゾ色素及びこれを含有する着色組成物は、色再現上好ましい色相を有し、耐光性・耐湿性・耐薬品性などの堅牢性が良好であり、溶解性が高く、カラー画像記録材料やカラーフィルタに好ましく用いることができる。

本発明のアゾ色素を含有する感熱転写用インクシートは、優れた転写感度を有するだけでなく、現在の高速転写型の感熱転写記録において両立することが難しかった、吸収がシャープである優れた分光特性と高い堅牢性とを有する。さらに、溶剤への溶解性に優れ、インクシート作成における作業負荷および環境負荷を軽減することができる。このインクシートを用いた感熱転写記録方法は、印画画像における優れた色再現性、画像保存性および転写感度の全てを満足することができる。

20

本発明のアゾ色素を含有するカラートナーは、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、耐光性に優れる。

本発明のアゾ色素を含有するインクジェット用インクは、良好なイエローの色相を有し、溶解性が高く、耐光性に優れる。

本発明のアゾ色素を含有するカラーフィルタは、透過率が高く、かつ耐光性や耐熱性に優れる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 3 0 】

以下において、本発明のアゾ色素及びこれを含有する着色組成物、並びにこれを用いた感熱転写材料用インクシート、カラートナー、インクジェット用インク及びカラーフィルタについて詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

【 0 0 3 1 】

まず、本発明の前記一般式(1)~(5)のいずれかで表されるアゾ色素について詳細に説明する。

【 0 0 3 2 】

前記一般式(1)で表されるアゾ色素は、 R^{11} に直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を有する色素である。この特徴を有する色素は、 R^{11} が水素原子である色素と比較して光堅牢性やオゾン堅牢性に優れる。これは、大河原信・松岡賢・平嶋恒亮・北尾梯次郎共著「機能性色素」18~21頁, 1992年(講談社サイエンフィティック)や「色材」64巻〔1〕29~33頁, 1991年に記載のように光堅牢性やオゾン堅牢性が劣るヒドラゾフォームを R^{11} に直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を導入することで形成しなくなるためであると考えられる。

40

50

この特徴を有するアゾ色素としては特開平 2 - 2 4 1 9 1 号公報などに記載の色素がこれまでに知られているが、これらのアゾ色素は溶解性が不十分で、感熱転写用インクシート中での経時析出などの問題があり、本用途に使用するには扱いにくいという問題点があった。

これに対し、本発明における一般式 (1)、(4) 又は (5) のいずれかで表されるアゾ色素 (特に一般式 (4) 又は (5) で表されるアゾ色素) は、上記の直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を有することに加えてジアゾ成分に特徴を有する色素であり、高い溶解性を付与し、感熱転写用インクシート中での経時析出を抑制してこの問題を解決しつつも、高い光堅牢性を示す。さらにこれらの特定の構造を有するアゾ色素はこれまでに全く知られていなかった。これらの色素は、溶解性および光堅牢性・オゾン堅牢性に優れているため感熱転写記録用インクシートの用途に好適であることに加え、他の用途 (例えばインク液等) にも好適に使用可能であると考えられる。

10

【 0 0 3 3 】

一般式 (1) において、 R^{11} は直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表し、 R^{12} は水素原子、アルキル基またはアリアル基を表す。

ここで、置換基 A を説明する。該置換基 A としてはハロゲン原子、アルキル基 (本明細書では、シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む飽和脂肪族基を意味する)、アルケニル基 (本明細書では、シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む二重結合を有する不飽和脂肪族基を意味する)、アルキニル基、アリアル基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルオキシ基、アミノ基 (アルキルアミノ基、アニリノ基およびヘテロ環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルもしくはアリアルスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、スルファモイル基、アルキルもしくはアリアルスルフィニル基、アルキルもしくはアリアルスルホニル基、アシル基、アリアルオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリアルもしくはヘテロ環アゾ基、イミド基を挙げることができ、それぞれの基はさらに置換基を有していてもよい。

20

30

【 0 0 3 4 】

以下に R^{11} 及び R^{12} で表される上記置換基および置換基 A をさらに詳しく説明する。

置換基 A のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、およびヨウ素原子が挙げられる。中でも塩素原子、臭素原子が好ましく、特に塩素原子が好ましい。

R^{11} は直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基であり、一方、 R^{12} および置換基 A におけるアルキル基には、シクロアルキル基、およびビシクロアルキル基が含まれる。アルキル基には、直鎖、分岐の置換もしくは無置換のアルキル基が含まれる。 R^{12} および置換基 A におけるアルキル基は直鎖、分岐の置換もしくは無置換のアルキル基は炭素数 1 ~ 30 のアルキル基が好ましい。例としてはメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、tert - ブチル基、n - オクチル基、エイコシル基、2 - クロロエチル基、2 - シアノエチル基、および 2 - エチルヘキシル基を挙げることができる。シクロアルキル基としては置換もしくは無置換のシクロアルキル基が含まれる。置換もしくは無置換のシクロアルキル基は、炭素数 3 ~ 30 のシクロアルキル基が好ましい。例としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、4 - n - ドデシルシクロヘキシル基を挙げることができる。ビシクロアルキル基としては、炭素数 5 ~ 30 の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基、つまり、炭素数 5 ~ 30 のビシクロアルカンから水素原子を一個取り去った一価の基を挙げることができる。例として、ビシクロ [1 , 2 , 2] ヘプタン - 2 - イル基、ビシクロ [2 , 2 , 2] オクタン - 3 - イル基を挙げることができる。さらに環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。なお、以下に説明する置換基の中の「ア

40

50

ルキル」(例えばアルキルチオ基の「アルキル」)もこのような概念の「アルキル」を表す。

【0035】

置換基 Aにおけるアルケニル基にはシクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基が含まれる。アルケニル基としては直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。アルケニル基としては、炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換のアルケニル基が好ましい。例としてはビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基を挙げることができる。シクロアルケニル基としては、炭素数 3 ~ 30 の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数 3 ~ 30 のシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基が好ましい。例としては、2 - シクロペンテン - 1 - イル基、2 - シクロヘキセン - 1 - イル基が挙げられる。ビシクロアルケニル基としては、置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基が含まれる。ビシクロアルケニル基としては炭素数 5 ~ 30 の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基が好ましい。例として、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト - 2 - エン - 1 - イル基、ビシクロ[2, 2, 2]オクト - 2 - エン - 4 - イル基を挙げることができる。

10

置換基 Aにおけるアルキニル基は、炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換のアルキニル基が好ましく、例えば、エチニル基、およびプロパルギル基が挙げられる。

R^{1 2}および置換基 Aにおけるアリアル基は、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリアル基が好ましく、例えば、フェニル基、p - トリル基、ナフチル基、m - クロロフェニル基、o - ヘキサデカノイルアミノフェニル基が挙げられる。

20

【0036】

置換基 Aにおけるヘテロ環基は、置換もしくは無置換の芳香族もしくは非芳香族のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、それらはさらに縮環していてもよい。これらのヘテロ環基としては、好ましくは 5 または 6 員のヘテロ環基であり、また環構成のヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子が好ましい。さらに好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の 5 もしくは 6 員の芳香族のヘテロ環基である。ヘテロ環基を構成する環を、置換位置を限定しないで例示すると、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、シンノリン環、フタラジン環、キノキサリン環、ピロール環、インドール環、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、ベンズイミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、ベンズオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、イソチアゾール環、ベンズイソチアゾール環、チアジアゾール環、イソオキサゾール環、ベンズイソオキサゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、イミダゾリジン環、チアゾリン環が挙げられる。

30

【0037】

置換基 Aにおけるアルコキシ基には、置換もしくは無置換のアルコキシ基が含まれる。置換もしくは無置換のアルコキシ基としては、炭素原子数が 1 ~ 30 のアルコキシ基が好ましい。アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、n - オクチルオキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および 3 - カルボキシプロポキシ基などを挙げることができる。

40

置換基 Aにおけるアリアルオキシ基は、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリアルオキシ基が好ましい。アリアルオキシ基の例として、フェノキシ基、2 - メチルフェノキシ基、4 - tert - ブチルフェノキシ基、3 - ニトロフェノキシ基、2 - テトラデカノイルアミノフェノキシ基などを挙げることができる。

【0038】

50

置換基 Aにおけるアシルオキシ基は、ホルミルオキシ基、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基が好ましい。アシルオキシ基の例には、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p - メトキシフェニルカルボニルオキシ基などを挙げることができる。

置換基 Aにおけるカルバモイルオキシ基は、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基が好ましい。カルバモイルオキシ基の例には、N , N - ジメチルカルバモイルオキシ基、N , N - ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N , N - ジ - n - オクチルアミノカルボニルオキシ基、N - n - オクチルカルバモイルオキシ基などを挙げることができる。

10

【 0 0 3 9 】

置換基 Aにおけるアルコキシカルボニルオキシ基は、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert - ブトキシカルボニルオキシ基、n - オクチルカルボニルオキシ基などを挙げることができる。

置換基 Aにおけるアリールオキシカルボニルオキシ基は、炭素数 7 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基、p - メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p - n - ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基などを挙げることができる。

20

【 0 0 4 0 】

置換基 Aにおけるアミノ基は、アルキルアミノ基、アリールアミノ基およびヘテロ環アミノ基を含む。アミノ基は、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールアミノ基が好ましい。アミノ基の例には、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基、N - メチル - アニリノ基、ジフェニルアミノ基、ヒドロキシエチルアミノ基、カルボキシエチルアミノ基、スルフォエチルアミノ基、3 , 5 - ジカルボキシアニリノ基、4 - キノリルアミノ基などを挙げることができる。

30

置換基 Aにおけるアシルアミノ基は、ホルミルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基が好ましい。アシルアミノ基の例には、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3 , 4 , 5 - トリ - n - オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基などを挙げることができる。

置換基 Aにおけるアミノカルボニルアミノ基は、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ基が好ましい。アミノカルボニルアミノ基の例には、カルバモイルアミノ基、N , N - ジメチルアミノカルボニルアミノ基、N , N - ジエチルアミノカルボニルアミノ基、モルホリノカルボニルアミノ基などを挙げることができる。なお、この基における「アミノ」の用語は、前述のアミノ基における「アミノ」と同じ意味である。

40

【 0 0 4 1 】

置換基 Aにおけるアルコキシカルボニルアミノ基は、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert - ブトキシカルボニルアミノ基、n - オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N - メチル - メトキシカルボニルアミノ基などを挙げることができる。

置換基 Aにおけるアリールオキシカルボニルアミノ基は、炭素数 7 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。アリールオキシカルボニルア

50

ミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基、p - クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m - n - オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基などを挙げる事ができる。

【 0 0 4 2 】

置換基 Aにおけるスルファモイルアミノ基は、炭素数 0 ~ 3 0 の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基が好ましい。スルファモイルアミノ基の例には、スルファモイルアミノ基、N , N - ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N - n - オクチルアミノスルホニルアミノ基などを挙げる事ができる。

置換基 Aにおけるアルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基は、炭素数 1 ~ 3 0 の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数 6 ~ 3 0 の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ基が好ましい。アルキルスルホニルアミノ基およびアリールスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、2 , 3 , 5 - トリクロロフェニルスルホニルアミノ基、p - メチルフェニルスルホニルアミノ基などを挙げる事ができる。

10

【 0 0 4 3 】

置換基 Aにおけるアルキルチオ基は、炭素数 1 ~ 3 0 の置換もしくは無置換のアルキルチオ基が好ましい。アルキルチオ基の例には、メチルチオ基、エチルチオ基、n - ヘキサデシルチオ基などを挙げる事ができる。

20

置換基 Aにおけるスルファモイル基は、炭素数 0 ~ 3 0 の置換もしくは無置換のスルファモイル基が好ましい。スルファモイル基の例には、N - エチルスルファモイル基、N - (3 - ドデシルオキシプロピル) スルファモイル基、N , N - ジメチルスルファモイル基、N - アセチルスルファモイル基、N - ベンゾイルスルファモイル基、N - (N ' - フェニルカルバモイル) スルファモイル基などを挙げる事ができる。

【 0 0 4 4 】

置換基 Aにおけるアルキルもしくはアリールスルフィニル基は、炭素数 1 ~ 3 0 の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6 ~ 3 0 の置換または無置換のアリールスルフィニル基が好ましい。アルキルもしくはアリールスルフィニル基の例には、例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、p - メチルフェニルスルフィニル基などを挙げる事ができる。

30

置換基 Aにおけるアルキルもしくはアリールスルホニル基は、炭素数 1 ~ 3 0 の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6 ~ 3 0 の置換または無置換のアリールスルホニル基が好ましい。アルキルもしくはアリールスルホニル基の例には、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、フェニルスルホニル基、p - トルエンズルホニル基などを挙げる事ができる。

【 0 0 4 5 】

置換基 Aにおけるアシル基は、ホルミル基、炭素数 2 ~ 3 0 の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7 ~ 3 0 の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数 4 ~ 3 0 の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基が好ましい。アシル基の例には、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2 - クロロアセチル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、p - n - オクチルオキシフェニルカルボニル基、2 - ピリジルカルボニル基、2 - フリルカルボニル基などを挙げる事ができる。

40

【 0 0 4 6 】

置換基 Aにおけるアルコキシカルボニル基は、炭素数 2 ~ 3 0 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基が好ましい。アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニ

50

ル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-オクタデシルオキシカルボニル基などを挙げることができる。

置換基 Aにおけるアリールオキシカルボニル基は、炭素数 7 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基が好ましい。アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基、o-クロロフェノキシカルボニル基、m-ニトロフェノキシカルボニル基、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル基などを挙げることができる。

【0047】

置換基 Aにおけるカルバモイル基は、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のカルバモイル基が好ましい。カルバモイル基の例には、カルバモイル基、N-メチルカルバモイル基、N,N-ジメチルカルバモイル基、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル基、N-(メチルスルホニル)カルバモイル基などを挙げることができる。

置換基 Aにおけるアリールもしくはヘテロ環アゾ基として、例えば、フェニルアゾ基、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ基などを挙げることができる。

置換基 Aにおけるイミド基として、例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基などを挙げることができる。

【0048】

一般式(1)において、Xは、 $-C(R^{1,3})=N-$ または $-N=C(R^{1,3})-$ を表す。ここで、 $R^{1,3}$ は水素原子またはアルキル基を表す。

【0049】

一般式(1)において、 Ar^1 は前記ヘテロ環基の群(1)から選ばれる基である。ヘテロ環基の群(1)の各基において、 $R^{6,1}$ 、 $R^{6,2}$ および $R^{6,3}$ は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、アルキルチオ基、スルファモイル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールもしくはヘテロ環アゾ基、イミド基、スルホ基またはカルボキシル基を表す。該置換基の例としては、置換基 A として記載した例が挙げられる。

【0050】

$R^{1,1}$ は、好ましくは無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。

$R^{1,2}$ は、水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基であり、好ましくは置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基であり、さらに好ましくは置換または無置換のアルキル基であり、特に好ましくは分岐アルキル基である。

【0051】

Ar^1 は、好ましくは前記ヘテロ環基(2)である。ヘテロ環基(2)において、 $R^{6,1}$ 、 $R^{6,2}$ および $R^{6,3}$ はヘテロ環基の群(1)の各基における $R^{6,1}$ 、 $R^{6,2}$ および $R^{6,3}$ と同義であり、好ましい置換基も同様である。

また、前記ヘテロ環基の群(1)及びヘテロ環基(2)の各基において、 $R^{6,1}$ は、好ましくは水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリ

10

20

30

40

50

ール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基である。より好ましくは置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基である。R^{6 2}およびR^{6 3}は各々独立に、好ましくは水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のヘテロ環基、置換または無置換のアシル基、シアノ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基である。より好ましくは水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のヘテロ環基、シアノ基である。

【0052】

一般式(1)で表される色素の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。具体的に好ましい組み合わせの例は、R^{1 1}が無置換の炭素数1~6のアルキル基、R^{1 2}が置換もしくは無置換の炭素数1~6のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基、Ar¹が前記ヘテロ環基の群(1)から選ばれる基である。

10

【0053】

前記一般式(1)で表される色素は、より好ましくは前記の一般式(4)又は(5)で表されるアゾ色素である。以下に、前記一般式(4)又は(5)で表されるアゾ色素について詳細に説明する。

20

R^{4 1}及びR^{5 1}はいずれもR^{1 1}と同義であり、好ましい例も同様である。

R^{4 2}及びR^{5 2}はいずれもR^{1 2}と同義であり、好ましい例も同様である。

R^{4 3}及びR^{5 3}は、各々独立に水素原子またはアルキル基を表す。具体的なこれらの置換基の例としては置換基Aの例として記載したものが挙げられる。R^{4 3}及びR^{5 3}は各々独立に、好ましくは水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基である。より好ましくは水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基である。

【0057】

ここで、Hammettの置換基定数 ρ 値について説明する。

Hammett則は、ベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年L. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。Hammett則で求められた置換基定数には ρ 値と m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編[Lange's Handbook of Chemistry]第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊122号96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。なお、本明細書において各置換基をHammettの置換基定数 ρ により限定したり説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもHammett則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことを意味する。また、本発明の一般式中には、ベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく ρ 値を使用する。本明細書において ρ 値をこのような意味で使用する。

30

40

【0058】

一般式(4)又は(5)において、EWGは、Hammettの置換基定数 ρ 値が0.2~1.0の電子求引性基を表す。EWGは ρ 値が0.30以上の電子求引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子求引性基であるのがさらに好ましく、0.60以上の電子求引性基であるのが特に好ましい。 ρ の上限は、好ましくは1.0以下である。

ρ 値が0.60以上の電子求引性基の例として、ニトロ基、シアノ基、メタンスルホニ

50

ル基、トリフルオロメタンスルホニル基、トリフルオロアセチル基、ジメチルアミノスルホニル基、スルファモイル基などが挙げられ、 ρ 値が 0.45 以上の電子求引性基の例として、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルボキシ基が挙げられ、 ρ 値が 0.30 以上の電子求引性基の例として、スルホ基、カルバモイル基が挙げられる。より好ましくは、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基であり、さらに好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基であり、最も好ましくはシアノ基、カルバモイル基である。

【0060】

R^{44} 又は R^{54} は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基またはアルコキシ基を表す。これらの置換基の例としては、置換基 A として記載した例が挙げられる。 R^{44} 又は R^{54} は、好ましくは水素原子、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換もしくは無置換のヘテロ環基、置換もしくは無置換のアミノ基、置換もしくは無置換のアルコキシ基であり、より好ましくは置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基であり、さらに好ましくは置換または無置換のアルキル基であり、特に好ましくは分岐アルキル基である。

10

【0061】

R^{45} 又は R^{55} は直鎖もしくは分岐の無置換アルキル基を表す。この置換基の例としては、置換基 A として記載した例が挙げられる。 R^{45} 又は R^{55} は、好ましくは置換または無置換の炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。

20

【0062】

一般式 (4) で表される色素の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。具体的に好ましい組み合わせの例は、EWG がカルバモイル基もしくはシアノ基であり、 R^{41} が無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、 R^{42} が置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基、 R^{43} が置換もしくは無置換のアルキル基、 R^{44} が置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基、 R^{45} が無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、より好ましい組み合わせの例は、EWG がシアノ基、 R^{41} が無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、 R^{42} が置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基、 R^{43} が置換もしくは無置換のアルキル基、 R^{44} が置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基、 R^{45} が無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。

30

【0063】

一般式 (5) で表される色素の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。具体的に好ましい組み合わせの例は、EWG がカルバモイル基もしくはシアノ基であり、 R^{51} が無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、 R^{52} が置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基、 R^{53} が置換もしくは無置換のアルキル基、 R^{54} が置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基、 R^{55} が無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、より好ましい組み合わせの例は、EWG がシアノ基、 R^{51} が無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、 R^{52} が置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリール基、 R^{53} が置換もしくは無置換のアルキル基、 R^{54} が置換もしくは無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、または置換もしくは無置換のアリ

40

50

ール基、 R^{55} が無置換の炭素数1～6のアルキル基である。

【0064】

前記一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表される化合物の分子量は、熱拡散性の観点から、500以下であることが好ましく、450以下であることがより好ましい。

【0065】

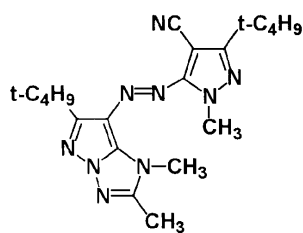
以下に、本発明の一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下の具体例においてPhはフェニル基(-C₆H₅)を表す。ここで、下記のアゾ色素の(5)、(12)～(22)、(24)～(26)および(30)は参考例である。

10

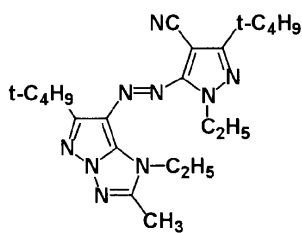
【0066】

【化 8】

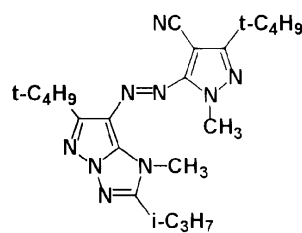
(1)



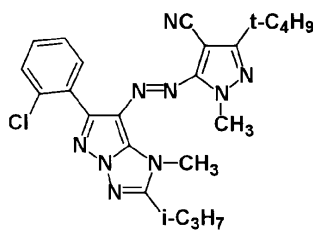
(2)



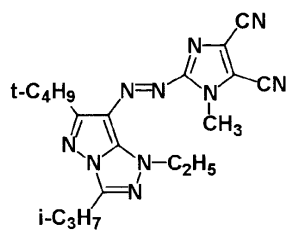
(3)



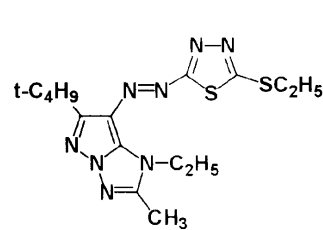
(4)



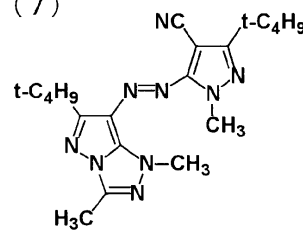
(5)



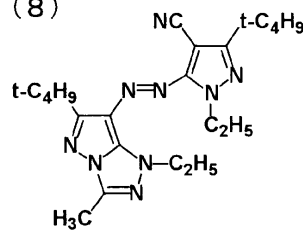
(6)



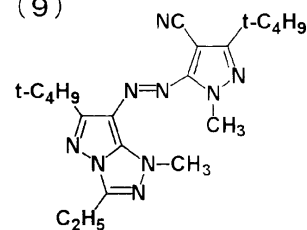
(7)



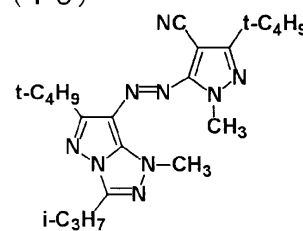
(8)



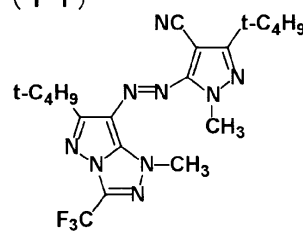
(9)



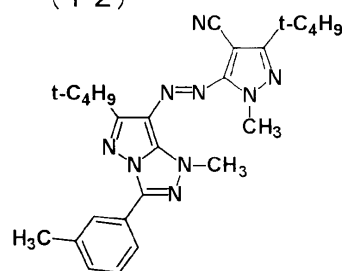
(10)



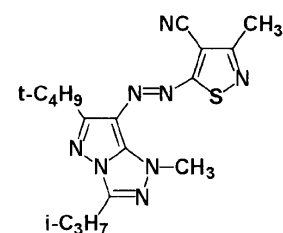
(11)



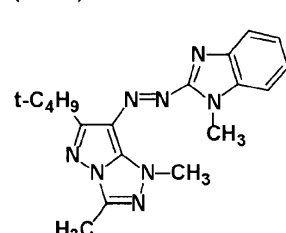
(12)



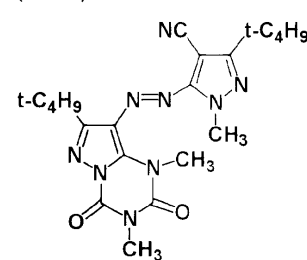
(13)



(14)



(15)



【 0 0 6 7 】

10

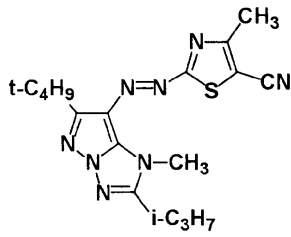
20

30

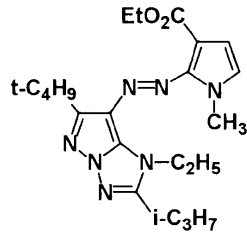
40

【化 9】

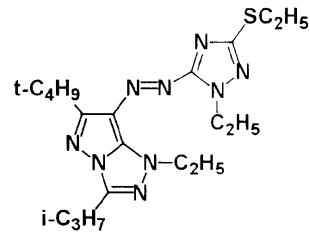
(16)



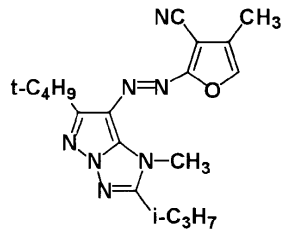
(17)



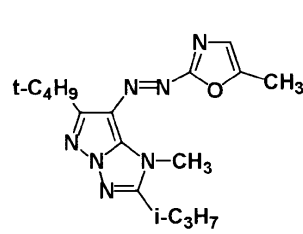
(18)



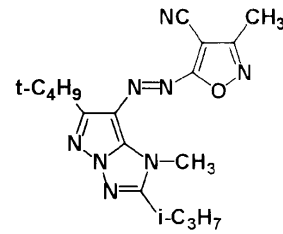
(19)



(20)

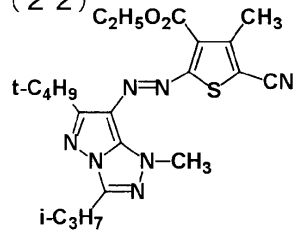


(21)

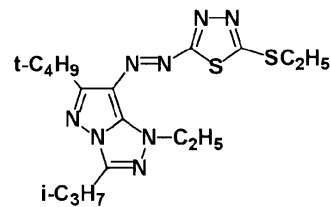


10

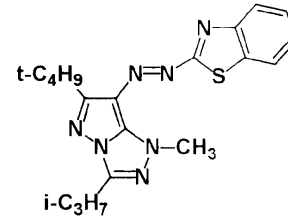
(22)



(23)

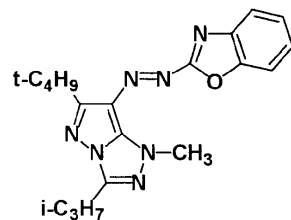


(24)

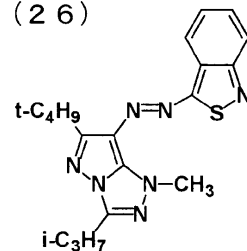


20

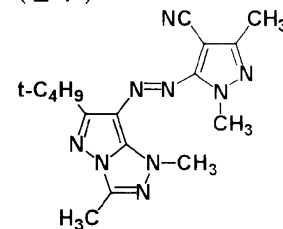
(25)



(26)

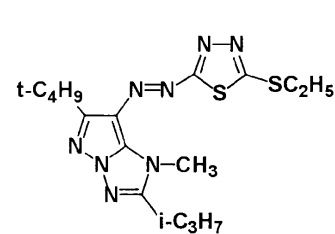


(27)

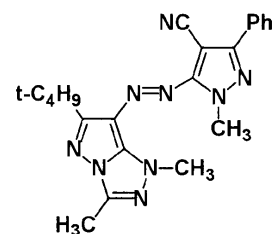


30

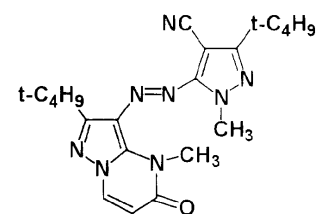
(28)



(29)



(30)



40

【0068】

これらの化合物は、Ar¹で規定されるヘテロ環アミノ基から得られたジアゾニウム塩と縮合ヘテロ環化合物とをジアゾカップリングすることで容易に合成できる。

本発明のアゾ色素その最大吸収波長として好ましい範囲は、好ましくは400～480

50

nmであり、より好ましくは420～460nmである。

【0069】

〔感熱転写記録用インクシート〕

本発明の感熱転写記録用インクシートは、前記一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素を含有することを特徴とする。感熱転写記録用インクシートは、一般に支持体上に色素供与層が形成された構造を有しており、その色素供与層中に一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素を含有させる。本発明の感熱転写記録用インクシートは、一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素をバインダーとともに溶剤中に溶解するか、あるいは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、該インク液を支持体上に塗設し、適宜乾燥して色素供与層を形成することにより製造することができる。

10

【0070】

本発明の感熱転写記録用インクシートの支持体には、インクシート用支持体として従来から用いられているものを適宜選択して用いることができる。例えば特開平7-137466号公報の段落番号0050に記載される材料を好ましく用いることができる。支持体の厚みは、2～30μmが好ましい。

【0071】

本発明の感熱転写記録用インクシートの色素供与層に用いることができるバインダー樹脂は、耐熱性が高く、加熱されたときに色素が受像シートへ移行するのを妨げないものであれば特にその種類は制限されない。例えば、特開平7-137466号公報の段落番号0049に記載されるものを好ましい例として挙げることができる。また、色素供与層形成用の溶剤についても、従来公知の溶剤を適宜選択して用いることができ、特開平7-137466号公報の実施例に記載されるものを好ましく用いることができる。

20

【0072】

色素供与層中における一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素の含有量は、0.03～1.0g/m²が好ましく、0.1～0.6g/m²がより好ましい。また、色素供与層の厚みは、0.2～5μmが好ましく、0.4～2μmがより好ましい。

30

【0073】

本発明の感熱転写記録用インクシートは、本発明の効果を過度に阻害しない範囲内であれば、色素供与層以外の層を有するものであってもよい。例えば、支持体と色素供与層との間に中間層を有するものであってもよいし、色素供与層とは反対側の支持体面(以下において「背面」ともいう)にバック層を有するものであってもよい。中間層としては、例えば下塗り層や、色素の支持体方向への拡散を防止するための拡散防止層(親水性バリアー層)を挙げることができる。また、バック層としては、例えば耐熱スリップ層を挙げることができ、サーマルヘッドのインクシートへの粘着防止を図ることができる。

【0074】

本発明をフルカラー画像記録が可能な感熱転写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ことが好ましい。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よい。

40

【0075】

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としては、例えば、特開平3-103477号公報や特開平3-150194号公報などに記載されたものを好ましく用いることができる。

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

50

シートとしては、例えば、特開平5 - 286268号公報などに記載されたものを好ましく用いることができる。

【0076】

〔感熱転写記録〕

本発明の感熱転写記録用インクシートを用いて感熱転写記録を行う際には、サーマルヘッド等の加熱手段と受像シートを組み合わせて用いる。すなわち、画像記録信号に従ってサーマルヘッドから熱エネルギーがインクシートに加えられ、該熱エネルギーが加えられた部分の色素が受像シートに移行し固定されることによって画像記録がなされる。受像シートの構成や使用材料については、例えば特開平7 - 137466号公報の段落番号0056 ~ 0074に記載されたものを好ましく用いることができる。

10

【0077】

〔カラートナー〕

本発明のカラートナーは、前記一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素を含有することを特徴とする。本発明の一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素を導入するカラートナー用バインダー樹脂としては、トナー用に一般に使用される全てのバインダーが使用できる。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や帯電制御等を付与する目的で、無機微粉末、有機微粒子を外部添加してもよい。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 ~ 500 nm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。

20

【0078】

離型剤としては、トナー用に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。

【0079】

荷電制御剤としては、必要に応じて添加してもよいが、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挙げられる。

30

【0080】

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径で30 ~ 150 μmが好ましい。

【0081】

本発明の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。

40

【0082】

〔インクジェット用インク〕

本発明のインクジェット用インクは、前記一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素を含有することを特徴とする。本発明のインクは、親油性媒体や水性媒体中に前記一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素を溶解及び/又は分散させることによって作製することができ、好ましくは、水性媒体を用いる場合である。本発明のインクは上述したように耐候性に優れた色素を含有するので、インクジェット記録用インクとして好適に用いることができる。必要に応じてその他の添加剤が、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、

50

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が挙げられる。これらの各種添加剤は、色素分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。

前記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0083】

前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0084】

前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30質量%含有すれば通常十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0085】

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3,214,463号明細書等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチ・ディスクロージャーNo.24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0086】

前記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチ・ディスクロージャーNo.17643の第VIIのIないしJ項、同

10

20

30

40

50

No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許文献に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0087】

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

【0088】

前記pH調整剤としては前記中和剤(有機塩基、無機アルカリ)を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0089】

前記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明の着色組成物を含むインクジェット用インクの表面張力は20～60mN/mが好ましい。さらに25～45mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット用インクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましい。

界面活性剤の例としては、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、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、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ルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、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アルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS(商品名、Air Products & Chemicals社製)も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157636号公報の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0090】

前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0091】

前記一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特開2001-240763号、同2001-262039号、同2001-247788号の各公報に記載のように化合物と油性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特開2001-262018号、同2001-240763号、同2001-335734号、同2002-80772号の各公報に記載のように高沸点有機溶媒に溶解した一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素を水性媒体中に分散することが好ましい。一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許文献に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記ビスアゾ化合物を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。

10

20

30

40

50

【0092】

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、アトライター、ロールミル、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（BEEインターナショナル社製、商品名）等）を使用することができる。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許文献以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特開2001-271003号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

10

【0093】

前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール（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、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）、多価アルコール類（例えば、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）、グリコール誘導体（例えば、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メチルエーテル、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）、アミン（例えば、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、トリエチレントトラミン、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）及びその他の極性溶媒（例えば、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）が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

20

30

【0094】

〔カラーフィルタ〕

本発明のカラーフィルタは、前記一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素を含有することを特徴とする。カラーフィルタ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号などの各公報で開示されているように、着色剤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。本発明の一般式(1)、(4)又は(5)のいずれかで表されるアゾ色素をカラーフィルタ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よいが、好ましい方法としては、特開平4-175753号公報や特開平6-35182号公報に記載されている方法、即ち、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、着色剤及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物を基体上に塗布後、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

40

50

ルタの形成方法を挙げることができる。また、常法に従いブラックマトリックスを形成させ、RGB原色系あるいはY・M・C補色系カラーフィルタを得ることができる。

【0095】

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、前記公開特許公報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。

【0096】

本発明によれば、吸収がシャープな優れた分光特性および高い堅牢性を有し、かつ溶解性に優れた新規なアゾ色素及びこれを含有する着色組成物、該アゾ色素を含有する保存性に優れた感熱転写記録用インクシートおよび感熱転写記録方法が提供される。また、該アゾ色素を含有するカラートナー、インクジェット用インクおよびカラーフィルタが提供される。このため、本発明は高画質のフルカラー記録等に効果的に用いられることが期待され、産業上の利用可能性が高い。

10

【実施例】

【0097】

以下に合成例と使用例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

20

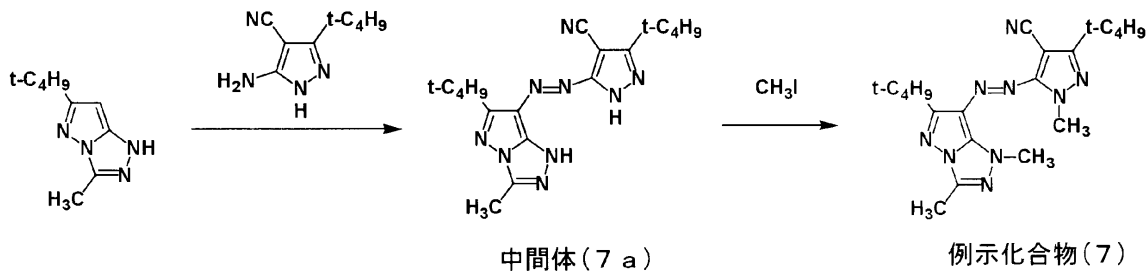
【0098】

実施例1

合成例（例示化合物（7）の調製）

【0099】

【化10】



30

【0100】

< 中間体（7a）の調製 >

3-アミノ-5-tert-ブチル-2H-ピラゾール-4-カルボニトリル 4.93 g (0.03 mol) を酢酸 6 mL、プロピオン酸 10 mL、濃塩酸 10 mL に溶解し、0 まで冷却した。これに、亜硝酸ソーダ 2.07 g (0.03 mol) / 水 5 mL を内温 5 度以下で滴下し、内温 0 ~ 5 で 15 分撹拌しジアゾ液を調製した。別途、6-tert-ブチル-3-メチル-1H-ピラゾロ[5,1-c][1,2,4]トリアゾール 5.34 g (0.03 mol) をアセトニトリル 90 mL に分散し、内温 5 まで冷却し、ここへ先ほど調整したジアゾ液を内温 5 以下で滴下した。その後 5 で 1 時間、室温で 30 分撹拌した後、水 100 mL を滴下し、氷冷下 1 時間撹拌し、析出した結晶を濾取し、中間体（7a）の黄色粉末を得た。収量 9.13 g、収率 86%。

40

【0101】

< 例示化合物（7）の調製 >

中間体（7a） 3.53 g (0.01 mol)、炭酸カリウム 2.76 g (0.02 mol) ジメチルアセトアミド 15 mL を 0 で撹拌し、ヨードメタン 4.23 g (0.03 mol) をゆっくりと滴下した。室温で 3 時間撹拌した後に、水 50 mL を添加し、酢酸エチル 50 mL で抽出した。抽出液を飽和食塩水で洗浄した後に、抽出液をロータリーエ

50

バポレータで濃縮し、得られた残留物をシリカゲルクロマトグラフィ（展開溶媒：酢酸エチル／ヘキサン＝1／4，v／v）で精製し例示化合物（7）の黄色粉末を得た。収量3.01g、収率82%、融点192。例示化合物（7）のmax（酢酸エチル溶液）は442nmであった。

なお、例示化合物（1）、参考例の化合物（5）、例示化合物（8）、（9）、（10）、参考例の化合物（13）及び例示化合物（23）についても上記合成例に準じた方法で調整することができた。得られた上記化合物（1）、（5）、（8）、（9）、（10）、（13）及び（23）の融点、及び酢酸エチル溶液中（濃度 1×10^{-6} mol/L、光路長10mm）における吸収スペクトルの極大吸収波長を合成例で得た例示化合物（7）とともに下記表1に示す。

また、これ以外の例示化合物に関しても化学的な見地より、上記合成例に準じた方法で調製することができるはずである。

【0102】

【表1】

表1

色素	極大吸収波長 (nm)	融点 (°C)
(1)	434	201~203
(5)	440	181~185
(7)	442	191~192
(8)	441	160~161
(9)	441	171~180
(10)	443	151~156
(13)	471	115~118
(23)	449	142~145

【0103】

実施例2

使用例1（感熱転写記録用インクシートの作製）

支持体として裏面に熱硬化アクリル樹脂（厚み $1 \mu\text{m}$ ）により耐熱滑性処理が施された厚み $6.0 \mu\text{m}$ のポリエステルフィルム（ルミラー、商品名、（株）東レ製）を使用し、フィルムの表面側に下記の色素供与層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚みが $1 \mu\text{m}$ となるように塗布形成し、インクシート1を作製した。

【0104】

（色素供与層用塗料組成物）

例示化合物（1） 5.5質量部

ポリビニルブチラール樹脂 4.5質量部

（エスレックBX-1、商品名、積水化学工業（株）製）

メチルエチルケトン／トルエン（1／1） 90質量部

【0105】

次に、上記例示化合物（1）を下記表2記載の色素にそれぞれ変更したこと以外はイン

クシート1の作製と同様にして、参考例のインクシート2、7、本発明のインクシート3～6、8、9および比較用インクシート10～12をそれぞれ作製した。この際、色素の溶解性をA（容易く溶解する）、B（溶解する）、C（溶けにくいが溶解する）の三段階で評価した。また、インクシートの経時における色素の析出を目視で観測し、A（析出なし）、B（かすかに析出）、C（明らかに析出）の三段階で評価した。結果を下記表2に示す。

【0106】

実施例3

使用例2（感熱転写記録）

10

<受像材料の作製>

支持体として合成紙（ユポFPG200、商品名、ユポコーポレーション社製、厚み200 μ m）を用い、この一方の面に下記組成の白色中間層用塗料組成物、受容層用塗料組成物の順にバーコーターにより塗布を行った。それぞれの塗布量は、乾燥時に白色中間層1.0g/m²、受容層4.0g/m²となる量とし、乾燥は各層110で30秒間行った。

【0107】

（白色中間層用塗料組成物）

ポリエステル樹脂（パイロン200、商品名、東洋紡績（株）製）	10質量部	
蛍光増白剤（Uvitex OB、商品名、チバガイギー社製）	1質量部	20
酸化チタン	30質量部	
メチルエチルケトン/トルエン（1/1）	90質量部	

【0108】

（受容層用塗料組成物）

塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂 （ソルバインA、商品名、日信化学工業（株）製）	100質量部	
アミノ変性シリコーン （X22-3050C、商品名、信越化学工業（株）製）	5質量部	
エポキシ変性シリコーン （X22-300E、商品名、信越化学工業（株）製）	5質量部	30
メチルエチルケトン/トルエン（=1/1）	400質量部	
ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤 （Tinuvin900、商品名、チバスペシャリティケミカルズ社製）	5質量部	

【0109】

<画像記録および評価>

上記のようにして得られたインクシート1と受像材料とを、色素供与層と受像層とが接するようにして重ね合わせ、色素供与材料の背面側からサーマルヘッドを使用し、サーマルヘッドの出力0.25W/ドット、パルス巾0.15～1.5ミリ秒、ドット密度6ドット/mmの条件で印字を行い、受像材料の受像層にイエロー色の色素を像状に染着させたところ、転写むらのない鮮明な画像記録が得られた。インクシート1をインクシート2～12にそれぞれ変更したこと以外は同様にして画像記録を行った。

40

得られた各画像のベタ濃度（100%網点濃度）におけるステータスA反射濃度を測定し、反射濃度が1.8以上をA（非常に良い）、1.6以上1.8未満をB（良い）、1.0以上1.6未満をC（一応許容できる）の3段階で評価した。

次に、得られた記録済の各熱転写受像材料を7日間、Xeライト（17000ルクス）で照射し、色像の光安定性（光堅牢性）を調べた。ステータスA反射濃度1.0を示す部分の照射後のステータスA反射濃度を測定し、照射前の反射濃度1.0に対する残存率（百分率）でその安定度をA（80%以上100%以下）、B（60%以上80%未満）、C（60%未満）の3段階で評価した。結果を表2に示す。

50

【 0 1 1 0 】

【 表 2 】

表 2

インクシート	色素	溶解性	析出	転写性	耐光性	備考
1	(1)	A	A	A	A	本発明例
2	(5)	A	A	A	A	参考例
3	(7)	A	A	A	A	本発明例
4	(8)	A	A	A	A	本発明例
5	(9)	A	A	A	A	本発明例
6	(10)	A	A	A	A	本発明例
7	(14)	A	A	A	A	参考例
8	(23)	A	A	A	A	本発明例
9	(28)	A	A	A	A	本発明例
10	比較色素 1	B	B	C	B	比較例
11	比較色素 2	B	B	A	A	比較例
12	比較色素 3	A	A	A	C	比較例

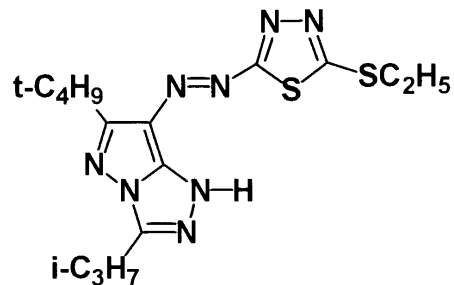
10

【 0 1 1 1 】

【 化 1 1 】

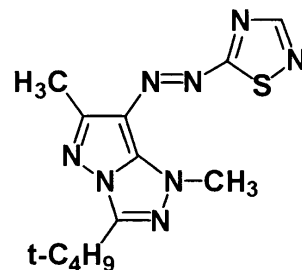
比較色素 1

20



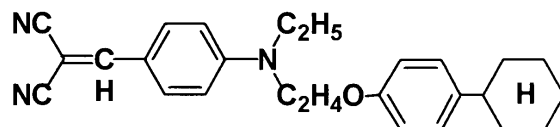
30

比較色素 2 (特開平 2 - 2 4 1 9 1 号公報 : 例示化合物 3 0)



40

比較色素 3 (特開 2 0 0 2 - 6 7 5 1 7 号公報 : 例示化合物 Y - 2)



【 0 1 1 2 】

上記の画像記録試験の結果、一般式(1)で表されるアゾ色素を用いたインクシートが

50

ら受像層に転写された画像は、色相が鮮やかであり、比較用の色素を用いた場合と比較して溶解性に優れ、インクシート作製における溶解に関する負荷を大幅に軽減できることがわかった。また、インクシート中での経時析出が起きず、インクシートの長期保存性に優れることがわかった。

また、本発明のアゾ色素は、比較用の色素と比較して、光に対する安定性が向上し、優れた画像保存性を示すことがわかり、さらには転写感度も向上し、これまで両立が難しいとされていたこれらの課題を一気に解決することができることがわかった。

【0113】

実施例4

使用例3（カラートナーの作製）

本発明のアゾ色素（例示化合物（1））3質量部、トナー用樹脂〔スチレン-アクリル酸エステル共重合体；ハイマーTB-1000F（商品名、三洋化成（株）製）〕100質量部をボールミルで混合粉碎後、150 に加熱して熔融混和を行い、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に分級して1~20 μ mの粒子を選択し、トナーとした。このトナー10質量部に対しキャリア鉄粉（EFV250/400、商品名、日本鉄粉（株）製）900質量部を均一に混合し現像剤とした。この現像剤を用いて乾式普通紙電子写真複写機〔NP-5000、商品名、キャノン（株）製〕で複写を行ったところ、優れた分光特性を有し、トナーとして優れた性質を示すことがわかった。

【0114】

実施例5

使用例4（インクジェット用インクの作製）

本発明のアゾ色素（例示化合物（7））5.0g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04gを、下記高沸点有機溶媒（S-2）4.22g、下記高沸点有機溶媒（S-11）5.63g及び酢酸エチル50ml中に70 に溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次に、この粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC社製）にて60MPaの圧力で5回通過させることで微粒子化を行い、さらにでき上がった乳化物をロータリーエバポレータにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。

こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL465（商品名、Air Products & Chemicals社製）7g、脱イオン水900mlを添加してインクジェット用インクを作製した。

【0115】

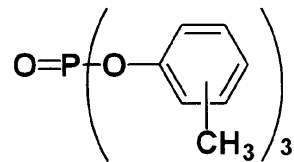
10

20

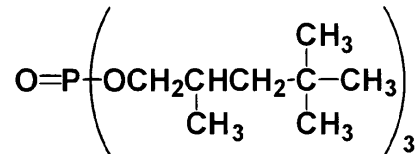
30

【化 1 2】

(S-2)



(S-11)



10

【0116】

得られたインク液をインクジェットプリンタ（PM-G800、商品名、セイコーエプソン（株）製）のカートリッジに詰め、同機にてインクジェットペーパー画彩写真仕上げ Pro（商品名、富士写真フイルム（株）製）に画像を記録した。得られた画像の反射スペクトルを図 1 に示す。図 1 の結果から明らかなように、得られた画像は優れた分光特性を有し、耐光性に優れ、インクジェット用インクとして優れた性質を示すことがわかった。

20

【0117】

実施例 6

使用例 5（カラーフィルタの作製）

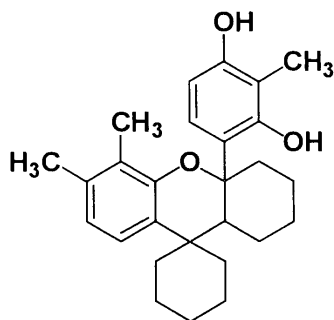
<ポジ型レジスト組成物の調製>

m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド（反応モル比 = 5 / 5 / 7.5）混合物から得たクレゾールノボラック樹脂（ポリスチレン換算質量平均分子量 4300）3.4 質量部、下式のフェノール化合物を用いて製造した o-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル（平均 2 個の水酸基がエステル化されている）1.8 質量部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン 0.8 質量部、乳酸エチル 20 質量部および本発明のアゾ色素（例示化合物（1））1 質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。

30

【0118】

【化 1 3】



40

【0119】

<カラーフィルタの調製>

得られたポジ型レジスト組成物をシリコンウエハにスピコートした後、溶剤を蒸発させた。次いで、マスクを通してシリコンウエハを露光し、キノンジアジド化合物を分解させた。その後 100 で加熱し、次いでアルカリ現像により露光部を除去して 0.8 μm の解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150、15分加熱してイエローの補色系カラーフィルタを得た。露光は、i 線露光ステッパー HITACH

50

I LD-5010-i (商品名、日立製作所(株)製、NA=0.40)により行った。また、現像液は、SOPD又はSOPD-B(いずれも商品名、住友化学工業(株)製)を用いた。図2に得られたカラーフィルタの透過スペクトルを示す。図2の結果から明らかなように、得られたカラーフィルタは優れた分光特性を有し、耐光性、光の透過性に優れた性質を示し、カラーフィルタとして優れた性質を示すことがわかった。

【図面の簡単な説明】

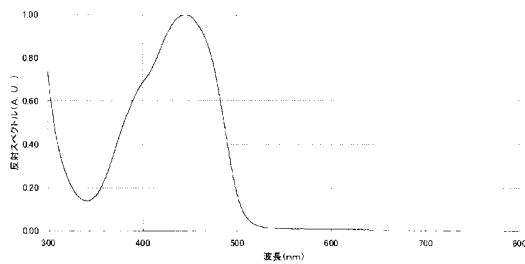
【0120】

【図1】図1は、実施例においてインクジェット記録により得られた画像の反射スペクトルである。

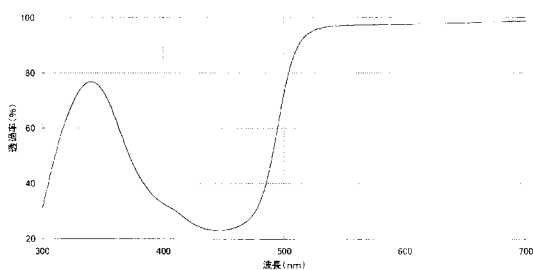
【図2】図2は、実施例で作製したカラーフィルタの透過スペクトルである。

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
<i>B 4 1 M</i>	<i>5/39 (2006.01)</i>	<i>B 4 1 M 5/26 1 0 1 H</i>
<i>B 4 1 M</i>	<i>5/00 (2006.01)</i>	<i>G 0 3 G 9/08 3 6 1</i>
<i>B 4 1 M</i>	<i>5/382 (2006.01)</i>	<i>G 0 3 F 7/004 5 0 5</i>
<i>B 4 1 M</i>	<i>5/50 (2006.01)</i>	<i>B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y</i>
<i>B 4 1 M</i>	<i>5/52 (2006.01)</i>	<i>G 0 2 B 5/22</i>
<i>G 0 3 G</i>	<i>9/09 (2006.01)</i>	<i>G 0 2 B 5/20 1 0 1</i>
<i>G 0 3 F</i>	<i>7/004 (2006.01)</i>	
<i>B 4 1 J</i>	<i>2/01 (2006.01)</i>	
<i>G 0 2 B</i>	<i>5/22 (2006.01)</i>	
<i>G 0 2 B</i>	<i>5/20 (2006.01)</i>	

(72)発明者 篠原 竜児
 神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

審査官 岩井 好子

(56)参考文献 特開2003 - 041160 (JP, A)
 特開2003 - 041161 (JP, A)
 特開2003 - 041162 (JP, A)
 特開2003 - 041163 (JP, A)
 特開平02 - 024191 (JP, A)
 特開2005 - 162812 (JP, A)
 特開昭63 - 110452 (JP, A)
 特開平05 - 124364 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 B 2 9 / 3 6
 B 4 1 J 2 / 0 1
 B 4 1 M 5 / 0 0
 B 4 1 M 5 / 3 8 2
 B 4 1 M 5 / 3 8 5
 B 4 1 M 5 / 3 8 8
 B 4 1 M 5 / 3 9
 B 4 1 M 5 / 5 0
 B 4 1 M 5 / 5 2
 C 0 9 B 6 7 / 2 0
 C 0 9 D 1 1 / 0 0
 G 0 2 B 5 / 2 0
 G 0 2 B 5 / 2 2
 G 0 3 F 7 / 0 0 4
 G 0 3 G 9 / 0 9
 C A / R E G I S T R Y (S T N)