

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5020542号
(P5020542)

(45) 発行日 平成24年9月5日 (2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日 (2012.6.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 B 29/42 (2006.01)

C O 9 D 11/00 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

C O 9 B 29/42 C S P A

C O 9 D 11/00

B 4 1 M 5/00 E

B 4 1 J 3/04 1 O 1 Y

請求項の数 5 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2006-140423 (P2006-140423)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成18年5月19日 (2006.5.19)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2007-308636 (P2007-308636A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成19年11月29日 (2007.11.29)	(74) 代理人	100098707
審査請求日	平成21年3月19日 (2009.3.19)		弁理士 近藤 利英子
		(72) 発明者	豊田 隆之
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	村井 康亮
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内
		(72) 発明者	長谷川 和香
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
			ヤノン株式会社内

最終頁に続く

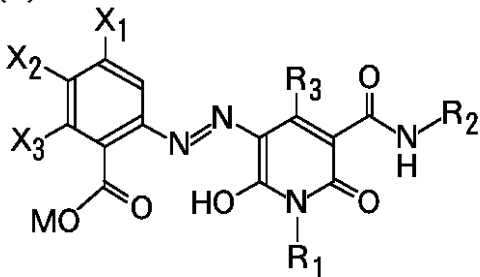
(54) 【発明の名称】新規色素化合物及び該色素化合物を含有するインク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1) で表されることを特徴とする色素化合物。

一般式 (1)



10

[式 (1) 中、R₁は、水素原子、エチル基、ベンジル基の何れかを表し、R₂は、t e r t - ブチル基又はフェニル基が有する水素原子のうちの1つがスルホン酸基に置換された1 - フェネチル基を表し、R₃は、メチル基又はフェニル基を表し、X₁は、水素原子又はカルボキシル基を表し、X₂は、水素原子又はスルホン酸基を表し、X₃は、水素原子を表し、Mは、カウンターイオンを表す。]

【請求項 2】

水性媒体及び色素化合物を少なくとも含有するインクにおいて、上記色素化合物が、請求項 1 に記載の色素化合物であることを特徴とするインク。

20

【請求項 3】

インクジェット記録用である請求項 2 に記載のインク。

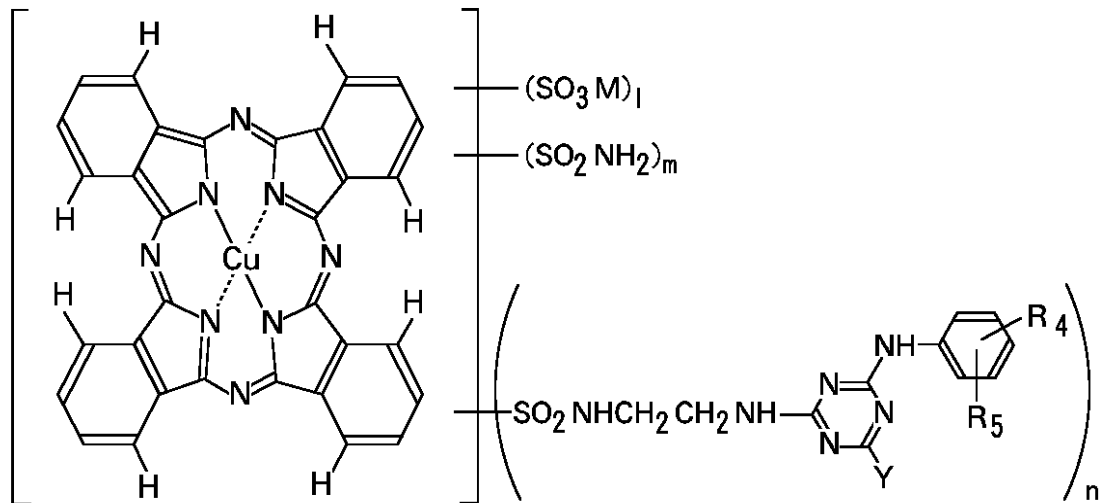
【請求項 4】

色素化合物として、更に銅フタロシアニン化合物を含有する請求項 2 又は 3 に記載のインク。

【請求項 5】

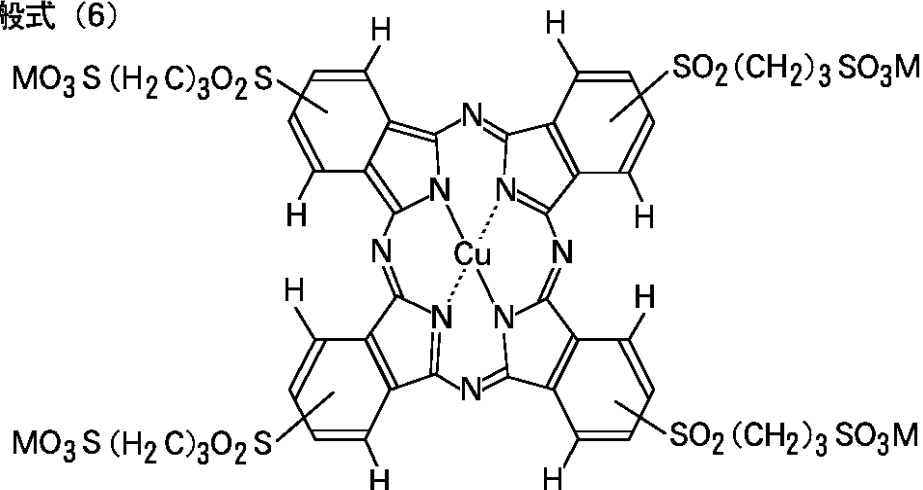
前記銅フタロシアニン化合物が、下記一般式 (5) 又は下記一般式 (6) で表される請求項 4 に記載のインク。

一般式 (5)



[式 (5) 中、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、 $-SO_3M$ 及び $-COOM$ の何れかを表し (但し、 R_4 及び R_5 が同時に水素原子となる場合を除く)、 Y は、塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基を表す。フタロシアニン環への置換基の置換位置は、 \quad 位であり、 M はカウンターイオンを表す。 l は 0 乃至 2、 m は 1 乃至 3、 n は 1 乃至 3 の整数値を表し、 $l + m + n = 3$ 又は 4 の整数値である。]

一般式 (6)



[式 (6) 中、フタロシアニン環への置換基の置換位置は、 \quad 位であり、 M はカウンターイオンを表す。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な色素化合物、及び該化合物を含有してなるインクに関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

近年における記録技術の目覚ましい発展により、非常に簡便に高品質なカラー記録、画像出力が可能になっている。特に、パーソナルコンピュータ及び入出力機器として、デジタルカメラやスキャナ、インクジェットプリンタ、カラーレーザープリンタ等を利用することが一般化している。特に、インクジェット記録方法を用いた記録装置は、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、カラー記録が容易に得られることから、急速に普及し、更なる発展が要望されている。即ち、より高精細な画像や書面をより簡便に出力することができ、しかも色再現にも優れた画像が得られ、更に長期間にわたってこの状態が保持されることが求められている。

【 0 0 0 3 】

この際に使用されるインクジェット記録用インクの構成材料である色材は、水溶性染料を用いるのが一般的であるが、水溶性染料を含有するインクにより形成された記録画像は、一般的に画像の耐久性に劣るという問題があった。これに対して、色材に顔料を用いたインクは、形成した記録画像の耐久性という面では優れているが、顔料粒子の影響によって光の散乱を受けやすい。このため、染料を用いたインクの場合と比較して、顔料を用いたインクは、画像の色再現性や画像の透明性に劣るという別の問題があった。

【 0 0 0 4 】

上記した問題を解決し、画像の色再現性及び透明性を保ちつつ、保存安定性をも満足した画像形成を可能とする目的で、光や空気中の酸化性ガス（ NO_x 、 SO_x 、オゾン等）に対する耐候性が高い水溶性染料をインクに用いることが検討されている。特に、イエロー色素でこれらの問題を解決し、画像の色再現性及び透明性を保ちつつ、保存安定性をも満足した画像形成を可能とすることを目的として、高発色水溶性イエロー染料としてピリドンアゾ色素を用いることが提案されている（特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 5 】

又、ジアゾ成分の o - 位にカルボキシル基を有する染料が優れた耐候性を有する染料として提案されている（特許文献 2 参照）。しかし、この文献に開示されている染料をインク成分として使用して画像を形成した場合には、得られた画像が十分な耐候性、特に耐オゾン性を有しないという問題があった。又、画像の耐湿性に関しても十分な性能が得られていなかった。

【 0 0 0 6 】

又、近年では RGB 画像を忠実に再現するために、発色性に優れた、レッド、グリーン、ブルーインク等の特色インクを用いるインクジェット印刷法が提案されている（特許文献 3 参照）。特にグリーン領域においては、新緑や景色等の自然画や、人工色により彩られる商品の画像等を形成するために、色再現範囲が広く、且つ、鮮やかさ、透明感、コントラストが優れていることが重要であり、より良好な色調で且つ耐候性、耐湿性の高いグリーンインクが求められている。

【 0 0 0 7 】

一方、高発色水溶性イエロー染料の重要な中間体である、6 - ヒドロキシ - 2 - ピリドン - 3 - カルボン酸アミド化合物を製造する方法として、下記の方法が提案されている。即ち、 α - ケトエステルとマロン酸ジアミドの縮合、若しくは α - ケトアミドとマロン酸モノアミド - モノエステルの縮合による製造方法が開示されている（特許文献 4 参照）。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、この従来の製造方法は、原料の入手性、適用範囲の制約、低収率である場合がしばしばある等の問題を有していた。ここで、置換アミド化合物を得る目的で、シアノ基を酸触媒中でアルコール又はアルケンと反応させる反応は、R i t t e r 反応として知られている（非特許文献 1 参照）。しかしながら、この R i t t e r 反応を、ピリドン化合物に適用した例はこれまでに報告されていない。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 2 8 8 3 9 3 公報

【特許文献 2】特表 2 0 0 3 - 5 1 0 3 9 8 公報

10

20

30

40

50

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 3 6 3 4 5 5 公報

【特許文献 4】特開昭 4 8 - 4 4 2 6 3 号公報

【非特許文献 1】J.J.Ritter and P.P.Minieri, J.Am.Chem.Soc., 70, 4045 (1948)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、発色性、透明性等の分光反射特性に優れ、特に、画像形成に用いた場合に、優れた耐光性、耐オゾン性、耐湿性を示す色素化合物を提供することである。又、本発明の別の目的は、インクジェット記録用インクとした場合に、良好な色調を有し、しかも保存安定性に優れた画像を与える水性インクを提供することである。更に本発明の別の目的は、該色素化合物を銅フタロシアニン化合物とともに用いることによって、良好な特性をもつグリーンインクを提供することである。

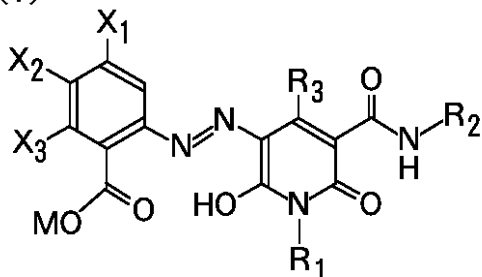
10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、下記一般式 (1) で表されることを特徴とする色素化合物を提供する。

一般式 (1)



20

[上記式 (1) 中、 R_1 は、水素原子、エチル基、ベンジル基の何れかを表し、 R_2 は、t e r t - ブチル基又はフェニル基が有する水素原子のうちの 1 つがスルホン酸基に置換された 1 - フェネチル基を表し、 R_3 は、メチル基又はフェニル基を表し、 X_1 は、水素原子又はカルボキシル基を表し、 X_2 は、水素原子又はスルホン酸基を表し、 X_3 は、水素原子を表し、M は、カウンターイオンを表す。]

30

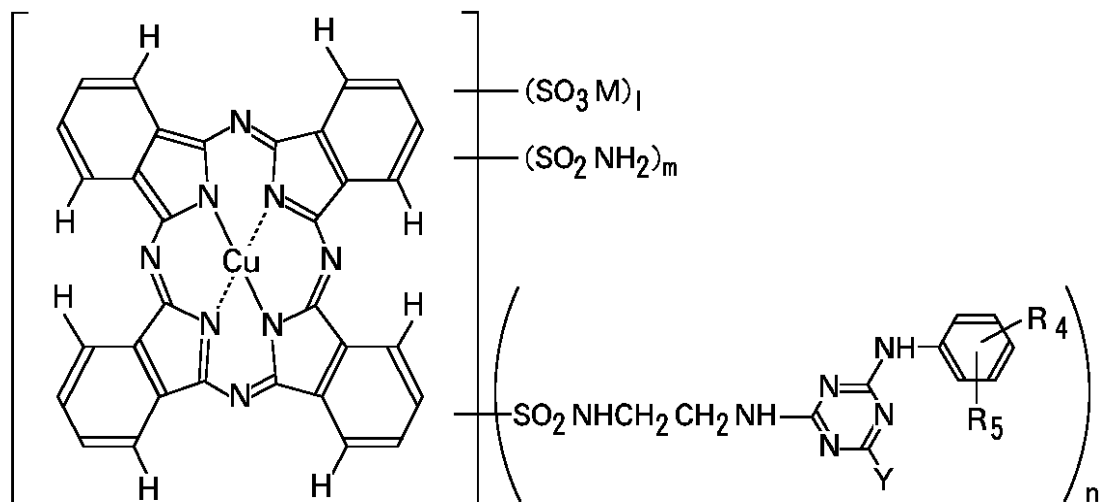
【 0 0 1 3 】

更に本発明は、水性媒体及び色素化合物を少なくとも含有するインクにおいて、上記色素化合物が、前記一般式 (1) で表される色素化合物であることを特徴とする水性インク、特に好適には、インクジェット記録用インクを提供する。

【 0 0 1 4 】

又、本発明は、前記一般式 (1) で表される色素化合物に加えて、色素化合物として、更に銅フタロシアニン化合物、特に、下記一般式 (5) 又は (6) で表される銅フタロシアニン化合物を含有してなることを特徴とするグリーンインクを提供する。

一般式 (5)



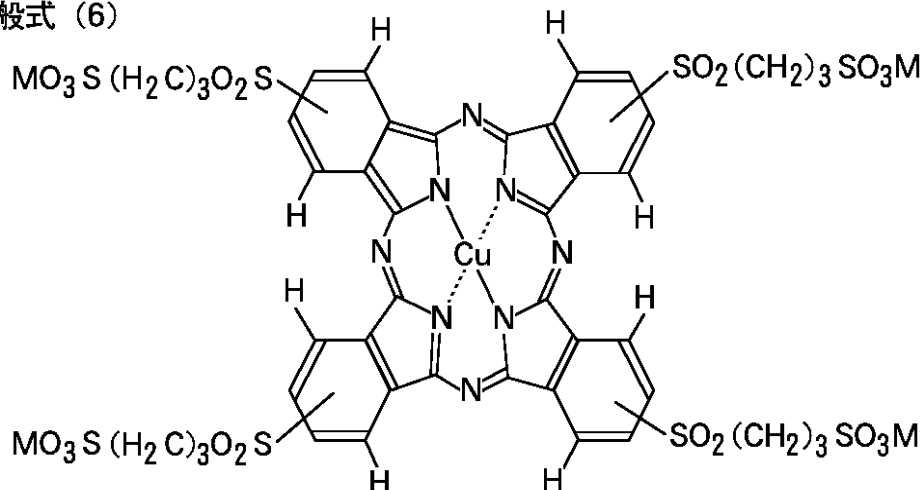
10

[式 (5) 中、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 及び $-\text{COOM}$ の何れかを表し (但し、 R_4 及び R_5 が同時に水素原子となる場合を除く)、 Y は、塩素原子、ヒドロキシル基、アミノ基、モノ又はジアルキルアミノ基を表す。フタロシアニン環への置換基の置換位置は、 C_2 位であり、 M はカOUNTERイオンを表す。 l は 0 乃至 2、 m は 1 乃至 3、 n は 1 乃至 3 の整数値を表し、 $l + m + n = 3$ 又は 4 の整数値である。]

20

【 0 0 1 5 】

一般式 (6)



30

[式 (6) 中、フタロシアニン環への置換基の置換位置は、 C_2 位であり、 M はカOUNTERイオンを表す。]

【 発明の効果 】

40

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、発色性、透明性等の分光反射特性に優れ、画像形成に用いた場合には、高い耐候性、耐湿性を示す画像を与える有用な色素化合物が提供される。又、該色素化合物をインク用の色材として用いることで、良好な色調を有する水性インクが提供される。該水性インクは、例えば、インクジェット記録用のインクとして有効に用いることができる。又、本発明で提供する上記の優れた色素化合物に、更なる色素化合物として銅フタロシアニン化合物を用いることで、より有効なグリーンインク、特に、インクジェット記録用のグリーンインクが提供される。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 7 】

50

以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に説明する。本発明者らは、前記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討の結果、下記一般式(1)で表される色素化合物は、発色性、透明性等の分光反射特性に優れ、しかも、光や空気中の酸化性ガスに対して高い耐候性を示す色素であることを見出して、本発明に至った。特に、一般式(1)で表される色素化合物を用いて水性インクとした場合は、良好な色調を有するインクジェット記録に好適なインクの提供が可能となる。以下、下記一般式(1)で表される色素化合物、及び該色素化合物を工業的に有利に製造する製造方法について説明する。

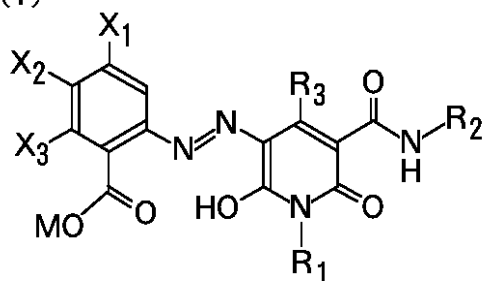
【0018】

[色素化合物]

本発明の色素化合物は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする。

10

一般式(1)



20

[上記式(1)中、 R_1 は、水素原子、置換してもよいアルキル基、置換してもよいアリール基、置換してもよいアラルキル基を表し、 R_2 は、置換してもよいアルキル基、置換してもよいシクロアルキル基、置換してもよいアラルキル基を表し、 R_3 は、置換してもよいアルキル基、置換してもよいアリール基、置換してもよいアラルキル基を表し、 X_1 乃至 X_3 は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を表し、Mは、カウンターイオンを表す。]

【0019】

上記一般式(1)で表される色素化合物、その好適な一般式(2)で表される色素化合物、これらの色素化合物等を製造する際に原料として用いる前記した一般式(3)の化合物、及び、一般式(4)の化合物について詳細に説明する。先ず、一般式(1)及び一般式(3)中の R_1 及び R_3 について詳細に説明する。これらの式中の R_1 及び R_3 におけるアルキル基は、特に限定されるものではないが、炭素数が1乃至9のアルキル基であることが好ましい。これは、炭素数が10以上のアルキル基である場合は、一般式(1)で表される色素化合物が水に溶け難くなるためである。式中の R_1 及び R_3 がアルキル基である場合のより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、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基及び2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

30

【0020】

前記一般式(1)及び一般式(3)中の R_1 及び R_3 は、アリール基であってもよく、この場合も特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。前記一般式(1)及び一般式(3)中の R_1 及び R_3 は、アラルキル基であってもよく、この場合も特に限定されるものではないが、例えば、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

40

【0021】

一般式(1)及び一般式(3)中の R_1 及び R_3 は、それぞれ独立に、上記したような、アルキル基、アリール基及びアラルキル基を表すが、これらは、更に置換基により置換されていてもよい。この場合の置換してもよい基としては、*Ritter*反応に不活性であれば特に限定されるものではないが、下記のような置換基が挙げられる。例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、カルバモイル基、アミド基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アルコキシ基、イオン性基等である。一般式(1)及び一般式(3)中の R_1 及び R_3 とし

50

て特に好適なものは、原料入手の容易性、水への溶解性の点から、 R_1 が水素原子であって、 R_3 がメチル基である化合物である。

【0022】

次に、上記一般式(1)及び一般式(2)中の R_2 について説明する。前記一般式(1)及び前記一般式(2)中の R_2 がアルキル基である場合、アルキル基は特に限定されるものではないが、炭素数が1乃至8のアルキル基が好ましい。これは、炭素数が9以上のアルキル基である場合は、一般式(1)或いは(2)で表される色素化合物が水に溶け難くなるためである。式中の R_2 がアルキル基である場合のより好ましい例としては、下記のアルキル基が挙げられる。n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、n-ヘキシル基及び2-エチルヘキシル基等である。

10

【0023】

又、前記一般式(1)及び前記一般式(2)中の R_2 がアルキル基である場合において、アルキル基は、更に置換基が置換されているものであってもよい。置換してもよい基としては、Ritter反応に不活性であれば特に限定されるものではないが、下記のような置換基が挙げられる。例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、カルバモイル基、アミド基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アルコキシ基、置換してもよい複素環基、及びイオン性基等である。置換してもよい複素環基としては、テトラヒドロフリル基、フリル基、ピリジル基、イミダゾリル基及びメチルチアゾリル基等が挙げられる。

20

【0024】

前記一般式(1)及び前記一般式(2)中の R_2 がシクロアルキル基である場合、シクロアルキル基は、特に限定されるものではないが、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。又、該シクロアルキル基中の炭素原子を一部若しくは全てをヘテロ原子に置換したものであってもよい。具体例としては、テトラヒドロフリル基、テトラヒドロピラニル基、ピロリジニル基、ピペラジニル基、モルホリニル基等が挙げられる。中でも炭素数が5乃至12のシクロアルキル基が好ましい。これは、前記一般式(2)中の R_2 を炭素数が13以上のシクロアルキル基とした場合は、色素化合物が水に溶け難くなるためである。

【0025】

30

前記一般式(1)及び前記一般式(2)中の R_2 がアラルキル基である場合において、アラルキル基は、特に限定されるものではないが、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられる。特に R_2 が、少なくとも一つのイオン性基で置換されているフェネチル基、フェニルプロピル基である場合における一般式(1)及び前記一般式(2)の色素化合物は、水への溶解性の点で好ましいものとなる。

【0026】

又、前記一般式(1)及び前記一般式(2)中の R_2 が、上記したようなシクロアルキル基或いはアラルキル基である場合に、これらの基は、更に置換基により置換されていてもよい。置換してもよい基としては、Ritter反応に不活性であれば特に限定されるものではないが、ハロゲン原子、ニトロ基、カルバモイル基、アミド基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アルコキシ基及びイオン性基等が挙げられる。

40

【0027】

前記一般式(1)、前記一般式(2)及び一般式(4)中の X_1 乃至 X_3 について説明する。これらの式中の X_1 乃至 X_3 は、水素原子又は任意の置換基を表す。ここで、任意の置換基とは、特に限定されるものではなく、例えば、下記に挙げるようなものを意味する。アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、アミド基、スルファモイル基、スルホンアミド基、水酸基、シアノ基、ニトロ基、アルキルエステル基、及びイオン性基である。中でも、 X_1 乃至 X_3 の少なくとも一つがイオン性基であることが、より好ましい。これは、 X_1 乃至 X_3 の少なくとも一つをイオン性基とすることによって、前記一般式(1)或いは(2)で表される色素化合物は、優れた色調を示すものとなるからである

50

。

【 0 0 2 8 】

ここでイオン性基とは、陽イオン性基と陰イオン性基の両方を含む。陽イオン性基としては、第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基、第 3 級アミノ基及び第 4 級アミノ基、イミノ基、ピリジニル基等が挙げられる。陰イオン性基としては、カルボキシル基、スルホン基、りん酸基等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

後述の一般式 (5) 及び (6) も含めた各一般式中の M はカウンターイオンを表す。好ましいカウンターイオンとしては、下記のもの挙げられる。即ち、水素原子；リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属のイオン；

アンモニウム、メチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム；

エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム；

n - プロピルアンモニウム、イソプロピルアンモニウム、ジイソプロピルアンモニウム；

n - ブチルアンモニウム、テトラ n - ブチルアンモニウム、イソブチルアンモニウム；

モノエタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等のアンモニウム又は有機アンモニウムが挙げられる。上記した中でも特に好ましいのは、水素原子、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン及びアンモニウムである場合である。

尚、式中の M は、例えば、本発明の色素化合物を用いてインクジェット記録用の水性インクとした場合には解離してカウンターイオンとなると考えられるため「カウンターイオンを表わす」としたが、インク中で解離していないものを排除する意味ではない。他の色素化合物における「カウンターイオンを表わす」の語も同様である。

【 0 0 3 0 】

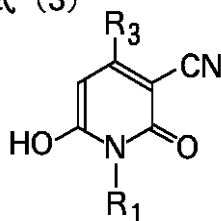
〔色素化合物の製造方法〕

本発明の新規色素化合物の製造方法について以下に説明する。本発明の色素化合物の製造方法は、以下の 2 工程を有することを特徴とする。即ち、[1] 下記一般式 (3) で表されるニトリル化合物を、酸触媒の存在下、アルコール若しくはアルケンと反応させる工程 (以下、第 1 工程) と、

次いで、上記 [1] の工程で得られた反応物と、下記一般式 (4) のアニリン誘導体のジアゾ成分とをカップリングさせるカップリング工程 (以下、第 2 工程) とを有することを特徴とする。尚、一般式 (3) の化合物には、ヒドロキシピリジン系の化合物の互換変異体が存在する。

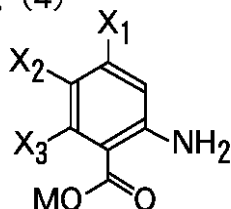
【 0 0 3 1 】

一般式 (3)



〔式 (3) 中、 R_1 は、水素原子、置換してもよいアルキル基、置換してもよいアリール基、置換してもよいアラルキル基を表し、 R_3 は、置換してもよいアルキル基、置換してもよいアリール基、置換してもよいアラルキル基を表す。〕

一般式 (4)



〔式(4)中、X₁乃至X₃は、それぞれ独立に、水素原子又は任意の置換基を表す。〕

【0032】

10

以下、上記した各工程で使用する材料及び各工程で行う操作についてそれぞれ説明する。原料として用いる上記一般式(3)で表されるニトリル化合物、及び一般式(4)で表されるアニリン誘導体については、先に詳述した。

【0033】

〔1〕第1工程

本発明の製造方法の第1工程では、上記一般式(3)で表されるニトリル化合物を、酸触媒の存在下、アルコール若しくはアルケンと反応させる。この際に用いることのできる酸触媒としては、濃硫酸、過塩素酸、燐酸、ポリ燐酸、蟻酸及び三フッ化ホウ素等が挙げられる。特に好ましい酸触媒は濃硫酸であり、市販されている85%或いは98%の濃硫酸を好適に使用することができる。酸触媒の濃度は特に限定されないが、前記一般式(3)で表されるニトリル化合物1.0モルに対して、1.0モル～30.0モル程度とすることが好ましい。

20

【0034】

本発明の製造方法の第1工程において反応溶媒を使用することは、特に限定されず、使用しても、しなくてもよいが、下記に挙げるような反応溶媒を適量使用することが好ましい。この場合に用いる反応溶媒としては、例えば、氷酢酸、無水酢酸、ジ-n-ブチルエーテル、クロロホルム、四塩化炭素、ヘキサン及びニトロベンゼン等が挙げられる。これらの中でも好ましい反応溶媒は、氷酢酸である。特に、酸触媒として好適な濃硫酸を使用した場合に、反応溶媒として氷酢酸を使用することで反応収率を向上させることができる。ただし、前記一般式(3)で表されるニトリル化合物と反応させるアルコールとして、一級又は二級アルコールを使用する場合はエステルを形成してしまうため、氷酢酸を使用すると収率が低下するので、この場合は好ましくない。

30

【0035】

本発明の製造方法の第1工程で行う反応は、下記に挙げるいずれの方法で行ってもよく、特に限定されない。濃硫酸等の酸触媒中に、前記一般式(3)で表されるニトリル化合物と、アルコール若しくはアルケンとを滴下する方法；

予め、前記一般式(3)で表されるニトリル化合物とアルコール若しくはアルケンとを混合した後、この混合液中に酸触媒を滴下する方法の何れであつてもよい。

【0036】

前記一般式(3)で表されるニトリル化合物と反応させるアルコール若しくはアルケンの量は、特に限定されないが、本発明においては、例えば、下記のようにすることが好ましい。前記一般式(3)で表されるニトリル化合物1.0モルに対して、アルコール若しくはアルケンの使用量を、1.0モル～5.0モルの範囲、より好ましくは、1.0モル～2.5モルの範囲とする。即ち、アルコール若しくはアルケンの使用量が上記範囲よりも多い場合は、経済的に不利になるだけでなく、精製が困難になる場合があり好ましくない。又、酸触媒の滴下時の温度は、0～10の範囲で行うのが好ましく、滴下後、1時間乃至3時間で室温～60にして反応を進行させるのが好ましい。即ち、60以上で反応を進めるとニトリルの加水分解物が生じ、収率が低下するので好ましくない。

40

【0037】

上記した第1工程で使用するアルコールとしては、例えば、二級アルコール、三級ア

50

ルコール、脂環アルコール、複素環アルコール、アラルキルアルコールが挙げられる。これらの中でも好ましいものは、二級アルコール、三級アルコール、アラルキルアルコールである。より具体的には、例えば、ベンジルアルコール、tert-ブチルアルコール、2-メチル-2-メタノール及び3-メチル-3-ペンタノール等が挙げられる。

【0038】

又、第1工程で使用されるアルケンとしては、下記のものが挙げられる。例えば、ヘキセン、ヘプテン、オクテン等の直鎖のアルケン；

2-メチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、3,3-ジメチルアクリル酸、2-メチル-2-プロペン-1-スルホン酸等の置換又は無置換の分岐のアルケン；

シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、3-シクロペンテン-1-カルボン酸等の置換又は無置換の環状のアルケン；

スチレン、p-スチレンスルホン酸、p-ビニル安息香酸等の置換又は無置換の芳香族ビニル化合物；

2-ビニルピリジン、4-メチル-5-ビニルチアゾール等の置換又は無置換の複素環ビニル化合物等が挙げられる。

【0039】

[2] 第2工程

本発明の製造方法の第2工程では、上記した第1工程で得られる反応物と、前記一般式(4)で表されるアニリン誘導体のジアゾ成分とをカップリングさせて、前記一般式(1)で表される色素化合物を製造する。第1工程で得られる反応物とは、前記一般式(3)で表されるニトリル化合物を、酸触媒の存在下で、アルコール若しくはアルケンと反応させてきた反応物のことであるが、以下、この反応物をカップラーと呼ぶ。本発明の製造方法の第2工程は、公知のカップリング方法により行うことができる。

【0040】

例えば、下記に挙げるような方法でカップリングを行えばよい。先ず、塩酸中で、前記一般式(4)で表されるアニリン誘導体に亜硝酸ナトリウム水溶液を加えて、常法に従ってアニリン誘導体をジアゾ化する。そして、ジアゾ化した後、これを第1工程で得たカップラー中に加えて、カップリング反応を行う。更に、反応液を貧溶媒に排出する等して生成した化合物を濾別することで、前記一般式(1)で表される色素化合物を製造する。尚、カップリング反応はこの方法に限定されるものではない。又、上記のような反応によって得られる色素化合物は、通常の有機反応の後処理に従って処理した後、精製を行うことによって目的の用途に用いればよい。

【0041】

上記のようにして得られる色素化合物は、下記のような装置を用いて各分析を行うことで同定できる。即ち、本発明では、¹H及び¹³C核磁気共鳴分光分析(ECA-400、日本電子(株)製)、高速液体クロマトグラフィー(LC-20A、(株)島津製作所製)、LC/TOFMS(LC/MSD TOF、Agilent Technologies社製)、UV/Vis分光光度計(U-3310形分光光度計、(株)日立製作所製)の各装置を用いて同定を行った。

【0042】

上記のようにして得られる本発明の色素化合物は、鮮やかな色調を有し、その分光特性により着色用色材、好ましくは画像情報の記録用材料として用いることができる。具体的には以下に詳述する、インクジェット方式の記録用インクを始めとして、その他、印刷用インク、塗料又は筆記具用インクの材料として用いることができる。特に好ましくは、インクジェット方式の記録用インクの色材として有用である。

【0043】

[インク]

次に、本発明の色素化合物を含有する水性インクの製造方法について説明する。本発明のインクは、特に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。前記一般式(1)で表される本発明の色素化合物は、液状媒体等に溶解又は(及び)分散させる

ことで、インクとして利用可能なインク組成物を作製できる。特に好ましくは、液状媒体として水性媒体を用いるインクジェット記録用インクとする場合には、インク 100 質量部中に、本発明の色素化合物を、0.2 質量部以上 10 質量部以下の範囲で含有させることである。

【0044】

上記のインクを調製する場合に使用する水性媒体としては、水、又は水と水溶性有機溶剤との混合媒体を使用できる。この際に使用する水溶性有機溶剤は、水溶性を示すものであれば特に制限はなく、例えば、アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、グリコールエーテル、含窒素極性溶剤、含硫黄極性溶剤等を使用することができる。これらの水溶性有機溶剤は、インクの保湿性維持や色材の溶解性向上、インクの記録紙への効果的な浸透等を考慮すると、水溶性有機溶剤の含有量を、インク全体の 10 質量%以上 40 質量%以下の範囲とすることが好ましい。より好ましくは、10 質量%以上 30 質量%以下の範囲とする。又、本発明の色素化合物を色材として含むインク中における水の含有量は、30 質量%以上 95 質量%以下の範囲とすることが好ましい。このようにすれば、インク中における色材の分散性、或いは溶解性を良好なものとし、インクジェット記録用とした場合に安定したインク吐出のための粘度を有し、且つノズル先端における目詰まりを生じさせないようにすることができる。

10

【0045】

インクの浸透性を制御する目的で、界面活性剤を添加させてもよい。この場合、イオン性界面活性剤や非イオン性界面活性剤、高分子界面活性剤のような化学合成された界面活性剤を用いることができる。その他、天然物由来及びこれを酵素等により改質したものも用いることができる。これらの界面活性剤は、単独若しくは併用して用いることができ、界面活性剤の総含有量は、インク全体の 0.5 質量%以上 20 質量%以下であることが好ましい。

20

【0046】

更に、インクとする場合には、上記成分以外にも、必要に応じて、pH 調整剤、防錆剤、防腐剤、防カビ剤、酸化防止剤、還元防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤、水溶性ポリマー等、種々の添加剤を含有させてもよい。

【0047】

以上説明したようにして、本発明の色素化合物を用いて調製されたインクは、熱エネルギーの作用により液滴を吐出させて記録を行うインクジェット記録方式に好適に用いられる。本発明の色素化合物を含むインクは、他のインクジェット記録方法に適用することが可能であり、更には、一般の筆記用具等に使用することも可能である。

30

【0048】

本発明の別の一実施態様にかかる記録用インクは、上記した本発明の色素化合物（以下、水溶性ピリドンアゾ色素とも呼ぶ）に加えて、更に銅フタロシアニン化合物を含有するインクが挙げられる。特に好ましいものとしては、水溶性ピリドンアゾ色素と銅フタロシアニン化合物とが、両者の質量比で、10:1乃至1:10の範囲で含有されている、グリーン色調用に調製されている記録用インクが挙げられる。

【0049】

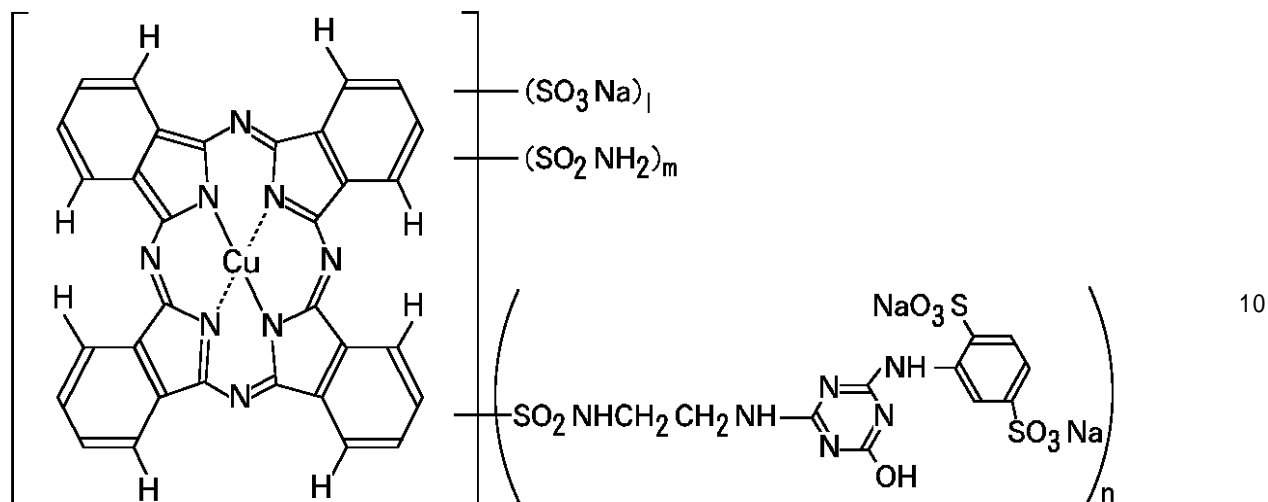
銅フタロシアニン化合物としては、既存のものも含めて何れのものも使用できるが、特に好ましくは、下記一般式（5）或いは（6）で表される化合物が挙げられる。これらの化合物は特に、耐候性、発色性に優れており、本発明の水溶性ピリドンアゾ色素と混合した際の効果が大きいためである。これらの着色剤の使用に関しては、一般式（5）及び（6）で表される銅フタロシアニン化合物から適宜に選択して、単独で、又は2種以上を混合して用いることも可能である。

40

【0050】

一般式（5）で示される銅フタロシアニン化合物の中でも、下記に示した構造の化合物（7）が、その発色性と耐候性のバランスから最も好適な化合物である。

化合物 (7)

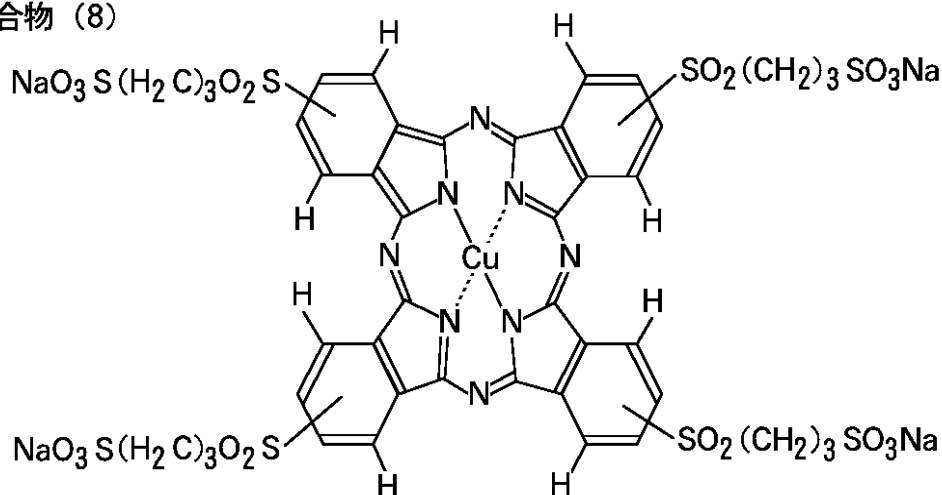


[上記化合物 (7) 中、 $l = 0$ 乃至 2 、 $m = 1$ 乃至 3 、 $n = 1$ 乃至 3 、但し、 $l + m + n = 3$ 又は 4 を表す。置換基の置換位置は、 位を表す。]

【 0 0 5 1 】

前記一般式 (6) で示される化合物の具体例を以下に示すが、本発明に用いられる銅フタロシアニン化合物は、下記の例に限定されるものではない。

化合物 (8)



[上記化合物 (8) 中、置換基の置換位置は、 位を表す。]

【 0 0 5 2 】

[インクジェット記録方法及び装置]

次に、本発明のインクを好適に使用できるインクジェット記録装置について説明する。本発明のインクを用いて記録を行うのに好適な記録装置としては、これらのインクが収容されるインク収容部を有する記録ヘッドの室内のインクに、記録信号に対応した熱的又は力学的エネルギーを与え、該エネルギーによりインク液滴を発生させる装置が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

図 3 に、このヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示した。図 3 において、61 はワイピング部材としてのブレードであり、その一端は、ブレード保持部材によって保持されて、固定端となりカンチレバーの形態をなす。ブレード 61 は、記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、図 3 に示した例の場合は、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62 はキャップであり、ブレード 61 に隣接す

るホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して、吐出面と当接しキャッピングを行う構成を具える。更に、図3中の63は、ブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。

【0054】

上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵やほこり等の除去が行われる。65は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録媒体にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は、記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続している。これにより、キャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

10

【0055】

51は、被記録媒体を挿入するための給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送りローラである。これらの構成によって記録ヘッドの吐出口面と対向する位置へ被記録媒体が給紙され、記録が進行するにつれて、排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

【0056】

上記構成において、記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中へ突出するように移動する。

20

【0057】

記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても、記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上記した記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って、上記ワイピングが行われる。

30

【0058】

図4は、ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ45の一例を示す断面図である。ここで40は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能にできる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。

【0059】

本発明で使用するインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図5に示すようにそれらが一体になったものも好適に用いられる。図5において、70は記録ユニットであって、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収容されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。72は記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット70は、図3で示す記録ヘッド65に代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対して着脱自在になっている。

40

【0060】

図6に、上述のインクジェット記録装置に搭載可能なインクジェットカートリッジの一例を示した。本例におけるカートリッジ1012は、シリアルタイプのものであり、インクジェット記録ヘッド100と、インク等の液体を収容するための液体タンク1001と

50

で主要部が構成されている。インクジェット記録ヘッド100は、液体を吐出するための多数の吐出口832が形成されており、インク等の液体は、液体タンク1001から図示しない液体供給通路を介して液体吐出ヘッド100の共通液室へと導かれるようになっている。図6に示したカートリッジ1012は、インクジェット記録ヘッド100と液体タンク1001とを一体的に形成し、必要に応じて液体タンク1001内に液体を補給できるようにしたものであるが、この液体吐出ヘッド100に対し、液体タンク1001を交換可能に連結した構造を採用するようにしてもよい。

【実施例】

【0061】

以下、実施例及び比較例を挙げ本発明について詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。尚、文中「部」及び「%」とあるのは特に断りのない限り質量基準である。

【0062】

[実施例1]

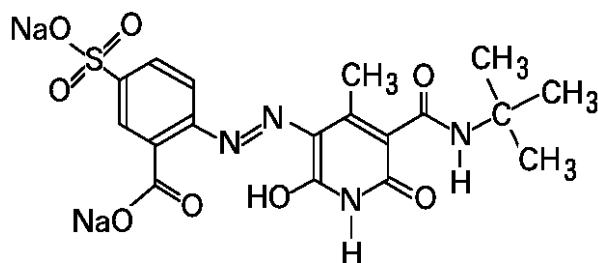
下記のようにして、前記一般式(1)で表される色素化合物を得た。

【0063】

<合成例1>

前記一般式(1)で表される色素化合物として、式(1)中の、 X_1 及び X_3 が水素原子、 X_2 が $-SO_3M$ 、 R_1 が水素原子、 R_2 が $-C(CH_3)_3$ 、 R_3 が $-CH_3$ 、 M がナトリウムである下記式で表される化合物(9)を合成した。

化合物(9)



【0064】

まず、下記のようにしてジアゾ成分と反応させるカップラーを得た。ニトリル化合物として、2,6-ジヒドロキシ-4-メチル-3-ピリジンカルボニトリル(一般式(3)の化合物)を10.0g用い、これに反応させるアルコールとしてtert-ブタノールを12.4g用いた。又、反応溶媒として氷酢酸を50mL、酸触媒として濃硫酸を20mL用いた。そして、これらの材料を氷冷下、液温0で3時間攪拌して反応させた。反応後液温を徐々に室温に戻し、24時間攪拌して反応させた。次いで、得られた反応液を水1,800mLに注ぎ込み、析出した沈殿を濾別し、得られた沈殿を水で洗浄し、加熱真空乾燥することでカップラー(10.5g、純度96.3面積%)を得た。

【0065】

上記のようにして得られたカップラー9.9gを、炭酸ナトリウム22.7g、水100mLに溶解させ、液温0以下で攪拌してカップラー溶液とした。一方、5-スルホアントラニル酸を10.0g、濃塩酸を11.2mL、水を100mL用い、これらを氷冷下、液温0以下で攪拌し、亜硝酸ナトリウム3.3gを水10mLに溶解させた溶液を加え、1時間攪拌した。その後、スルファミン酸0.6gを加えて過剰の亜硝酸を分解した。このようにして得た溶液を、先に調製したカップラー溶液に30分かけて滴下した。2時間攪拌した後、液温を徐々に室温に戻し、濃塩酸で $pH < 1$ として、再び2時間攪拌して酸析した。析出した沈殿を濾別し、炭酸ナトリウム水溶液で中和後、電気透析により脱塩した。その後、エタノールと水との混合溶媒から再結晶することで、前記した化合物(9)で表される構造の色素化合物を得た。上記で得られたものが上記の構造を有することは、前記で述べたのと同様にして行ったNMR分析、質量分析、HPLC分析及びUV

/ V i s 分光分析で確認した。以下に、その分析結果を示した。

【 0 0 6 6 】

[上記化合物 (9) についての分析結果]

[1] ^1H NMR (4 0 0 M H z 、 D M S O - d_6 、室温) の結果 (図 1) :

[p p m] = 1 . 3 4 (s 、 9 H) 、 2 . 1 9 (s 、 3 H) 、 7 . 6 5 (d d 、 1 H) 、 7 . 7 3 (d 、 1 H) 、 7 . 9 5 (s 、 1 H) 、 8 . 3 2 (d 、 1 H) 、 1 1 . 3 6 (s 、 1 H)

【 0 0 6 7 】

[2] ^{13}C NMR (1 0 0 M H z 、 D M S O - d_6 、室温) の結果 :

[p p m] = 1 4 . 3 、 2 8 . 5 、 5 0 . 6 、 1 1 3 . 5 、 1 2 4 . 2 、 1 2 6 . 0 、 1 2 8 . 2 、 1 2 9 . 4 、 1 4 3 . 1 、 1 4 3 . 2 、 1 4 5 . 7 、 1 5 9 . 8 、 1 6 2 . 4 、 1 6 4 . 2 、 1 6 9 . 4

【 0 0 6 8 】

[3] 質量分析 (E S I - T O F) の結果 :

m/z = 4 7 3 . 0 8 ($\text{M} - \text{Na}$)⁻ 、 4 5 1 . 1 0 ($\text{M} - 2 \text{Na} + \text{H}$)⁻ 、 2 2 5 . 0 5 ($\text{M} - 2 \text{Na}$)²⁻

【 0 0 6 9 】

[4] H P L C の結果 :

純度 = 9 8 . 8 面積 % 、 保持時間 1 2 . 0 分 (0 . 1 m M T F A 溶液 - M e O H)

【 0 0 7 0 】

[5] U V / V i s 分光分析の結果 :

λ_{max} = 4 2 9 n m 、 ϵ = 4 2 3 0 4 M⁻¹ c m⁻¹ (溶剤 : H₂O 、室温中)

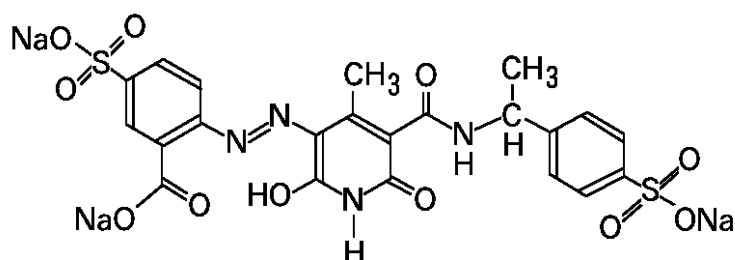
【 0 0 7 1 】

< 合成例 2 >

前記一般式 (1) で表される色素化合物として、該式 (1) 中の、 X_1 及び X_3 が水素原子、 X_2 が - S O₃ M 、 R_1 が水素原子、 R_3 が - C H₃、 R_2 が - C H (C H₃) C₆ H₄ S O₃ M 、M が、ナトリウムである下記式で表される化合物 (1 0) を合成した。

【 0 0 7 2 】

化合物 (1 0)



【 0 0 7 3 】

まず、下記のようにしてジアゾ成分と反応させるカップラーを得た。ニトリル化合物として、2 , 6 - ジヒドロキシ - 4 - メチル - 3 - ピリジンカルボニトリル (一般式 (3) の化合物) を 1 0 . 0 g 用い、これと反応させるアルケンとして、8 0 % の p - スチレンスルホン酸ナトリウム 4 1 . 2 g を用いた。反応溶媒として氷酢酸を 5 0 m L 、酸触媒として濃硫酸を 3 0 m L 用いた。上記ニトリル化合物とアルケンとを、上記酸触媒及び反応溶媒中に、攪拌下、1 0 以下に保ちながら 1 時間を要して加えた。次いで、これを 4 5

乃至 5 0 に昇温し、同温度で 3 0 時間反応させた。その後、冷却し、氷水 2 5 0 g 中に滴下した。この液を 5 乃至 1 0 で 5 時間攪拌し、上記で使用した濃硫酸と等量になるように、塩化カルシウム水溶液を攪拌下 1 0 以下で滴下し、沈殿してきた硫酸カルシウムを濾別した。その後、濾液を炭酸ナトリウムで p H 6 . 5 まで中和し、これをカップラー溶液とした。

【 0 0 7 4 】

5 - スルホアントラニル酸を 14.5 g、水を 150 g 及び濃塩酸を 14 mL 用い、これらを混合し、ここに、0 ~ 5 で 32% 亜硝酸ナトリウム水溶液 15 mL を攪拌下に加え、更に 1 時間攪拌してジアゾ化した。過剰の亜硝酸は、スルファミン酸で分解した。このジアゾ液を、先に調製し 10 に冷却したカップラー溶液に 30 分かけて加えた。そして、2 時間攪拌した後、室温まで昇温し、この液を塩酸で pH < 1 に調製し、再び 2 時間攪拌して酸析した。析出した沈殿を濾別し、炭酸ナトリウム水溶液で中和溶解後、電気透析により脱塩した後、エタノールと水の混合溶媒から再結晶することで、上記化合物 (10) で表される色素化合物 22.5 g を得た。得られたものが上記した化合物 (10) の構造を有するものであることは、前記した装置及び条件で行った NMR 分析、質量分析、HPLC 分析及び UV/VIS 分光分析で確認した。以下に分析結果を示した。

10

【0075】

[上記化合物 (10) についての分析結果]

[1] ^1H NMR (400 MHz、DMSO- d_6 、室温) の結果 :

[ppm] = 1.39 (d、3H)、2.15 (s、3H)、5.04 (quint、1H)、7.38 (d、2H)、7.58 (d、2H)、7.40 (dd、1H)、7.75 (d、1H)、8.32 (d、1H)、8.80 (d、1H)、11.41 (s、1H)

【0076】

[2] ^{13}C NMR (100 MHz、 D_2O 、室温) の結果 :

[ppm] = 14.58、22.60、48.08、113.65、124.03、124.28、124.94、125.45、125.51、128.20、129.42、143.19、143.25、144.96、146.47、146.77、159.69、162.46、163.92、169.42

20

【0077】

[3] 質量分析 (ESI-TOF) の結果 :

m/z = 623.00 ($\text{M} - \text{Na}$) $^-$ 、300.03 ($\text{M} - 2\text{Na}$) $^{2-}$ 、289.03 ($\text{M} - 3\text{Na} + \text{H}$) $^{2-}$ 、192.37 ($\text{M} - 3\text{Na}$) $^{3-}$

【0078】

[4] HPLC の結果 :

純度 = 97.1 面積%、保持時間 10.4 分 (0.1 mM TFA 溶液 - MeOH)

30

【0079】

[5] UV/VIS 分光分析の結果 :

λ_{max} = 429 nm、 ϵ = 43813 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (溶剤 : H_2O 、室温中)

【0080】

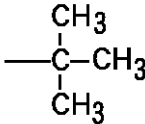
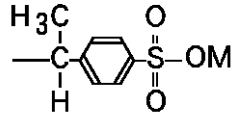
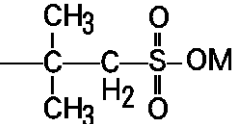
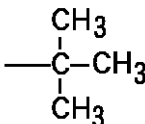
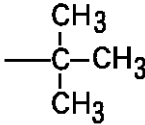
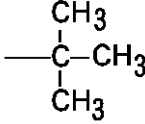
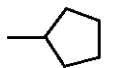
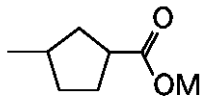
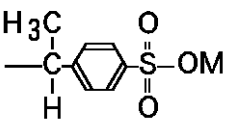
< 合成例 3 ~ 18 >

上記した合成例 1 に準じた方法で、前記一般式 (1) 中の、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 $\text{X}_1 \sim \text{X}_3$ 及び M が、それぞれ表 1 に示したものとなるように合成して、新規色素化合物 (11) ~ (26) を得た。これらの化合物 (11) ~ (26) の構造は、前記した色素化合物 (9) の場合と同様にして、NMR 分析、質量分析、UV/VIS 分光分析及び HPLC 分析で確認した。

40

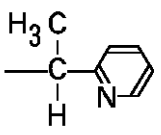
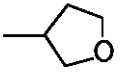
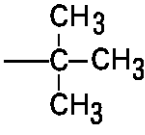
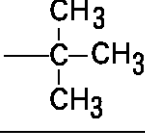
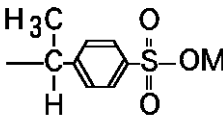
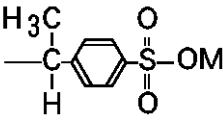
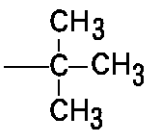
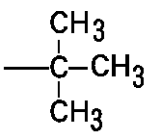
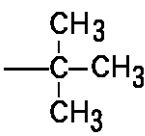
【0081】

表1-1：色素化合物 (9) ~ (17)

	化合物 番号	- R ₁	- R ₂	- R ₃	X ₁	- X ₂	X ₃	M
合成例 1	(9)	- H		- CH ₃	H	- SO ₃ M	H	Na
合成例 2	(10)	- H		- CH ₃	H	- SO ₃ M	H	Na
合成例 3	(11)	- H		- CH ₃	H	- SO ₃ M	H	Na
合成例 4	(12)	- Et		- CH ₃	H	- SO ₃ M	H	Na
合成例 5	(13)	- Ph		- CH ₃	H	- SO ₃ M	H	Na
合成例 6	(14)	- Bn		- CH ₃	H	- SO ₃ M	H	Na
合成例 7	(15)	- H		- CH ₃	H	- SO ₃ M	H	Na
合成例 8	(16)	- H		- CH ₃	H	- SO ₃ M	H	Na
合成例 9	(17)	- Et		- CH ₃	H	- H	H	Na

E t はエチル基、P h はフェニル基、B n はベンジル基をそれぞれ表す。

表1-2: 色素化合物 (18) ~ (26)

	化合物 番号	R ₁	- R ₂	- R ₃	- X ₁	- X ₂	X ₃	M
合成例 10	(18)	H		- CH ₃	- H	- SO ₃ M	H	Na
合成例 11	(19)	H		- CH ₃	- H	- SO ₃ M	H	Na
合成例 12	(20)	H		- Ph	- H	- SO ₃ M	H	Na
合成例 13	(21)	H		- Bn	- H	- SO ₃ M	H	Na
合成例 14	(22)	H		- CH ₃	- H	- H	H	Na
合成例 15	(23)	H		- CH ₃	- H	- F	H	Na
合成例 16	(24)	H		- CH ₃ -COOM	- H	- H	H	Na
合成例 17	(25)	H		- CH ₃	- H	- SO ₃ M	H	Li
合成例 18	(26)	H		- CH ₃	- H	- SO ₃ M	H	NH ₄

E t はエチル基、P h はフェニル基、B n はベンジル基をそれぞれ表す。

【 0 0 8 3 】

[実施例 2]

実施例 1 で得られた色素化合物を使用してイエローインク液を調製し、評価した。

【 0 0 8 4 】

< インク液 A の調製 >

・ 合成例 1 で得られた色素化合物 (9)

3 . 5 部

・ エチレングリコール

7 . 5 部

10

20

30

40

50

- ・グリセリン 7 . 5 部
- ・尿素 7 . 5 部
- ・アセチレノール E H (川研ファインケミカル (株) 製) 1 部
- ・水 7 3 部

【 0 0 8 5 】

< インク液 B ~ H の調製 >

インク液 A の調製において使用した色素化合物 (9) を、先に調製した表 1 に示した各色素化合物に変更した以外は、インク液 A の調製と同様にして、インク液 B ~ H を作製した。

【 0 0 8 6 】

10

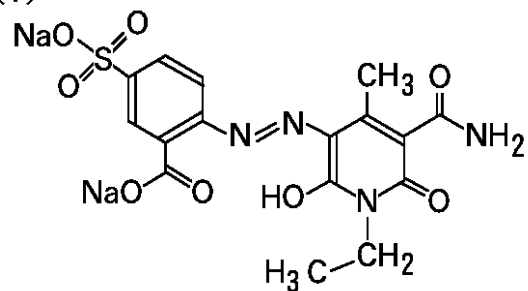
[比較例 1]

< インク液 1 0 1 及び 1 0 2 の調製 >

実施例 2 のインク液 A の調製において使用した色素化合物 (9) を、下記に示した構造の比較化合物 (1) 及び (2) に変更した以外は、インク液 A の調製と同様にして、インク液 1 0 1 、 1 0 2 を作成した。

【 0 0 8 7 】

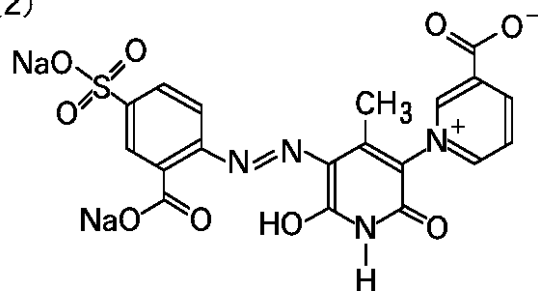
比較化合物 (1)



20

【 0 0 8 8 】

比較化合物 (2)



30

【 0 0 8 9 】

表2：イエローインクの調製例

インク液	化合物番号
A	(9)
B	(10)
C	(12)
D	(14)
E	(17)
F	(20)
G	(22)
H	(24)
101	比較化合物 (1)
102	比較化合物 (2)

10

20

【0090】

< 評価 >

上記で調製した各イエローインク液をキヤノン（株）製バブルジェット（登録商標）プリンタPIXUS950iのインクカートリッジに充填し、下記のようにして画像を形成し、得られた画像を用いて下記の方法で評価した。上記インクジェットプリンタにて、キヤノン（株）製の写真光沢紙プロフェッショナルフォトペーパー（PR-101紙）に2cm四方のベタ画像を、5% duty ~ 100% dutyまで5%刻みで印字させた。そして、得られた記録物を24時間自然乾燥した。

【0091】

[彩度]

30

上記の方法で得た写真光沢紙上の各記録物について、反射濃度計Spectrolino（Gretag Macbeth社製）でCIE $L^*a^*b^*$ 表色系における光学濃度及び色度（ L^* 、 a^* 、 b^* ）を測定した。彩度は色特性の測定値に基づき、下記式によって算出した。

$$\text{彩度} (c^*) = \{ (a^*)^2 + (b^*)^2 \}$$

【0092】

上記の値を用いて、以下の評価基準で評価した。得られた評価結果は、表3に示した。

$L^* = 92$ のときの c^* の値が

: $c^* \geq 110$

: $110 > c^* \geq 90$

x : $c^* < 90$

40

c^* が90以上であれば、高品質な印字物が得られると判断した。

【0093】

[耐光性]

得られた100% dutyパッチの印字物を、キセノン試験装置（XL-750、スガ試験機（株）製）に投入し、温度24℃、湿度60%の条件下、100klxの雰囲気下に168時間曝露した。印字物の反射濃度を、この曝露試験前後で測定した。そして、初期イエロー画像濃度 Y_0 、曝露後のイエロー画像濃度 Y_f からイエロー濃度残存率（ $\{ Y_f / Y_0 \} \times 100 [\%]$ ）を算出した。評価基準は以下の通りである。得られた評価結果は、表3に示した。

50

：イエロー濃度残存率 80 % 以上。

：イエロー濃度残存率 70 % 以上、80 % 未満。

×：イエロー濃度残存率 70 % 未満。

【0094】

[耐オゾン性]

得られた 100 % duty パッチの印字物を、オゾンウェザーメーター（OMS-H、スガ試験機（株）製）にて、オゾン濃度 10 ppm、温度 24℃、相対湿度 60 % の雰囲気下で 4 時間曝露した。そして、印字物の反射濃度をこの曝露試験前後で測定した。得られた結果は、前記した耐光性の場合と同様の基準で判断した。得られた評価結果は、表 3 に示した。

10

【0095】

[耐湿性]

得られた 100 % duty パッチの印字物を、30℃、相対湿度 80 % の雰囲気下で 1 週間保存した後、縁部のにじみ、色調変化を目視評価した。評価基準は以下の通りである。得られた評価結果は、表 3 に示した。

：縁部でにじみは発生しておらず、且つ色調変化も感じられない。

：縁部でにじみは発生していないが、色調が僅かに変化している。

×：縁部でにじみが発生している。

【0096】

20

表3：イエローインクの評価結果

インク液	化合物番号	彩度	耐光性	耐オゾン性	耐湿性
A	(9)	◎	◎	◎	◎
B	(10)	◎	◎	◎	◎
C	(12)	◎	○	○	◎
D	(14)	◎	○	○	◎
E	(17)	○	○	○	○
F	(20)	◎	◎	○	◎
G	(22)	○	◎	◎	○
H	(24)	◎	◎	◎	◎
101	比較化合物 (1)	◎	◎	×	×
102	比較化合物 (2)	×	◎	◎	○

30

【0097】

40

表 3 より、本発明の色素化合物を用いたインクは、画像形成に用いた場合に、高い彩度の画像を与え、しかも該画像は、耐光性、耐オゾン性及び耐湿性が良好な、高い耐候性を有するものであることがわかった。このことから、本発明の色素化合物を用いたインクは、イエローインク用色素化合物として非常に有用であることが確認された。特に、前記一般式 (2) で表される色素化合物を用いたインクによって形成した画像は、耐光性、耐オゾン性、耐湿性が特に良好であることが確認された。

【0098】

[実施例 3、比較例 2]

実施例 1 で得られた色素化合物 (9) と、先に化合物 (8) として表したシアン色素化合物 (フタロシアニン化合物) を使用して、下記の組成からなるグリーンインク液 I を調

50

製した。

【 0 0 9 9 】

< グリーンインク液 I の調製 >

- ・合成例 1 で得られた色素化合物 (9) 3 . 0 部
- ・化合物 (8) で表されるシアン色素化合物 0 . 6 部
- ・エチレングリコール 7 . 5 部
- ・グリセリン 7 . 5 部
- ・尿素 7 . 5 部
- ・アセチレノール E H (川研ファインケミカル (株) 製) 1 部
- ・水 7 2 . 9 部

10

【 0 1 0 0 】

< グリーンインク液 J ~ M、 1 0 3 及び 1 0 4 の調製 >

色素化合物を、それぞれ表 4 に示すように変更した以外は、グリーンインク液 I の調製と同様にして、インク液 J ~ M、 1 0 3 及び 1 0 4 を作製した。

【 0 1 0 1 】

表4：グリーンインクの調製例

インク液	化合物番号		色素 1 (部)	色素 2 (部)
	色素 1	色素 2		
I	(10)	(8)	3.0	0.6
J	(11)	(8)	3.0	0.6
K	(10)	(7)	3.0	0.6
L	(12)	(8)	3.0	0.6
M	(22)	(8)	3.0	0.6
103	比較化合物 (1)	(8)	3.0	0.6
104	比較化合物 (2)	(8)	3.0	0.6

20

30

【 0 1 0 2 】

< 評価 >

上記で調製したグリーンインク液をキヤノン (株) 製バブルジェット (登録商標) プリンタ P I X U S 9 5 0 i のインクカートリッジに充填し、下記のようにして画像を形成し、得られた画像を用いて下記の方法で評価した。上記インクジェットプリンタにて、キヤノン (株) 製写真光沢紙プロフェッショナルフォトペーパー (P R - 1 0 1 紙) に 2 c m 四方のベタ画像を、 5 % d u t y ~ 1 0 0 % d u t y まで 5 % 刻みで印字させた。そして、得られた記録物を 2 4 時間自然乾燥して評価用の印字物とした。

40

【 0 1 0 3 】

[画質評価]

得られたパッチを目視にて観察し、以下の基準で評価した。得られた評価結果を表 5 に示した。

：グリーン部分の発色が明るく鮮やかで階調性の滑らかな画像が得られた。

：グリーン部分の発色が明るく鮮やかであるが、中間調の鮮やかさが不十分であった。

×：グリーン部分の発色に鮮やかさが見られなかった。

【 0 1 0 4 】

[耐光性]

50

得られた100% dutyパッチの印字物を、キセノン試験装置（XL-750、スガ試験機（株）製）に投入し、温度24℃、湿度60%の条件下、100klxの雰囲気下に168時間曝露した。印字物の曝露試験前後のCIE L*a*b*をSpectrolinoで測定し、Eを下記式にて算出し判定した。試験前サンプルを（L₀、a₀、b₀）、試験後のサンプルを（L₁、a₁、b₁）とする。

$$E = \left((L_1 - L_0)^2 + (a_1 - a_0)^2 + (b_1 - b_0)^2 \right)^{1/2}$$

【0105】

評価基準は以下の通りである。得られた評価結果は、表5に示した。

- ： Eは15以下
- △： Eは15以上20未満
- ×： Eは20以上

10

【0106】

[耐オゾン性]

100% dutyパッチをオゾンウェザーメーター（OMS-H、スガ試験機（株）製）にて、オゾン濃度10ppm、温度24℃、相対湿度60%の雰囲気下で印字物を4時間曝露した。印字物のEを測定し評価した。得られた結果は耐光性の場合と同様の基準で判断し、表5に示した。

【0107】

[耐湿性]

100% dutyパッチを30℃、相対湿度80%の雰囲気下で1週間保存した後、縁部のにじみ、色調変化を目視評価した。評価基準は以下の通りである。そして、得られた評価結果は、表5に示した。

20

- ：縁部でにじみは発生しておらず、且つ色調変化も感じられない
- △：縁部でにじみは発生していないが、色調が僅かに変化している
- ×：縁部でにじみが発生している

【0108】

表5：グリーンインクの評価結果

インク液	画質評価	耐光性	耐オゾン性	耐湿性
I	◎	◎	◎	◎
J	◎	◎	◎	◎
K	◎	◎	◎	◎
L	◎	○	○	◎
M	○	◎	◎	○
103	◎	◎	×	×
104	×	◎	◎	○

30

40

【0109】

表5に示されているように、本発明の色素化合物を用いたグリーンインクI～Mによって形成した画像は、耐光性、耐オゾン性及び耐湿性が、いずれも良好であることがわかった。このことから、これらは、グリーンインク用色素化合物として有用であることが確認された。特に、前記一般式（2）で表される化合物に含まれる色素化合物は、インクとして画像形成に用いた場合に、耐光性、耐オゾン性、耐湿性が特に良好な画像を与えることが確認された。

【産業上の利用可能性】

50

【 0 1 1 0 】

本発明の活用例としては、本発明にかかる色素化合物は種々の用途に適用可能である。即ち、着色剤としての用途にとどまらず、光記録用色素やカラーフィルター用色素等の電子材料への応用にも十分に適用できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 1 1 】

【図１】本発明の色素化合物（９）のDMSO-d₆中、室温、400MHzにおける¹H NMRスペクトルを表す図である。

【図 2】本発明の色素化合物（ 9 ）（実線）、色素化合物（ 10 ）（白抜き丸）と、比較化合物（ 2 ）（破線）の、水中、室温における紫外可視吸収スペクトル（濃度： $2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ）を表す図である。

【図 3】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

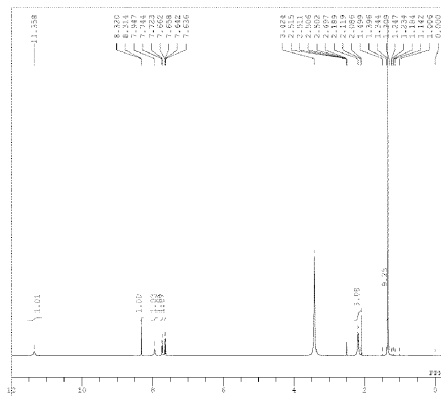
【図 4】インクカートリッジの縦断面図である。

【図5】記録ユニットの斜視図である。

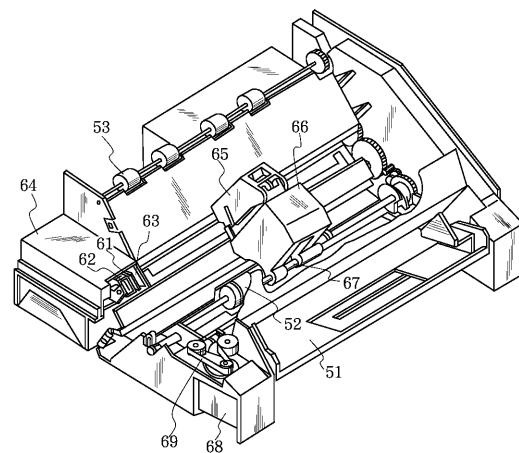
【図 6】液体吐出ヘッドを備えたインクジェットカートリッジの一例を示す概略斜視図である。

10

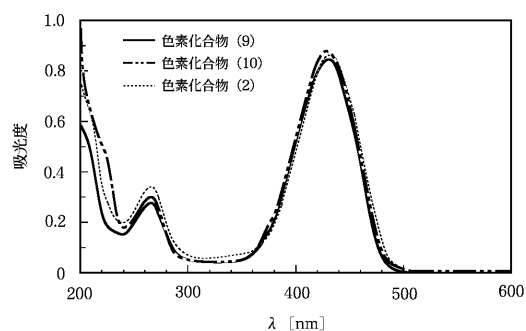
【 図 1 】



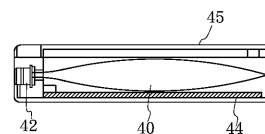
【圖 3】



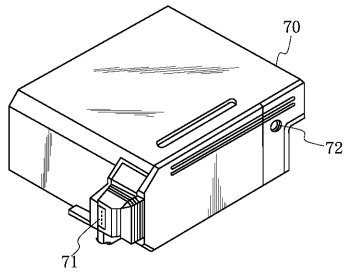
【 図 2 】



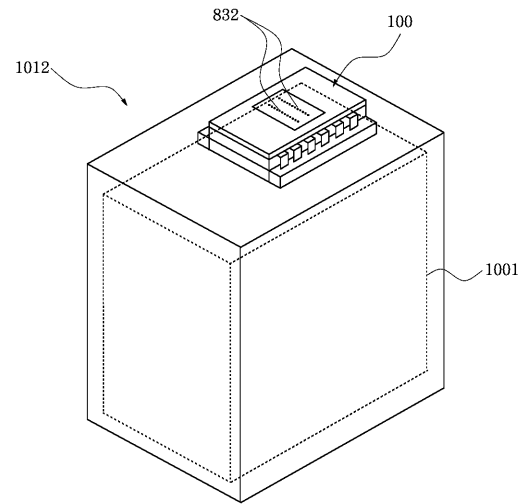
【 図 4 】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 広瀬 雅史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 藤本 邦昭
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
- (72)発明者 宮崎 健
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 坂崎 恵美子

- (56)参考文献 特表2003-510398(JP,A)
特開昭60-252662(JP,A)
特開2001-288393(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09B 29/42
CA/REGISTRY(STN)