

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5530833号
(P5530833)

(45) 発行日 平成26年6月25日 (2014. 6. 25)

(24) 登録日 平成26年4月25日 (2014. 4. 25)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 11/00 (2014. 01)

C O 9 D 11/00

C O 9 B 33/12 (2006. 01)

C O 9 B 33/12

C O 9 B 67/20 (2006. 01)

C O 9 B 67/20

K

C O 9 B 67/46 (2006. 01)

C O 9 B 67/46

A

C O 9 B 67/44 (2006. 01)

C O 9 B 67/44

A

請求項の数 12 (全 72 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-150598 (P2010-150598)
 (22) 出願日 平成22年6月30日 (2010. 6. 30)
 (65) 公開番号 特開2012-12500 (P2012-12500A)
 (43) 公開日 平成24年1月19日 (2012. 1. 19)
 審査請求日 平成25年1月18日 (2013. 1. 18)

(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26番30号
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (74) 代理人 100151194
 弁理士 尾澤 俊之
 (74) 代理人 100164758
 弁理士 長谷川 博道
 (72) 発明者 今村 弥佳
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内
 (72) 発明者 小澤 孝
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
 富士フイルム株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アゾ顔料を含む水系インク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 A 及び B を含有する着色剤と、下記 C とを含有し、該 C の含有量が 0 . 0 5 質量 % 以上 0 . 2 5 質量 % 以下である水系インク。

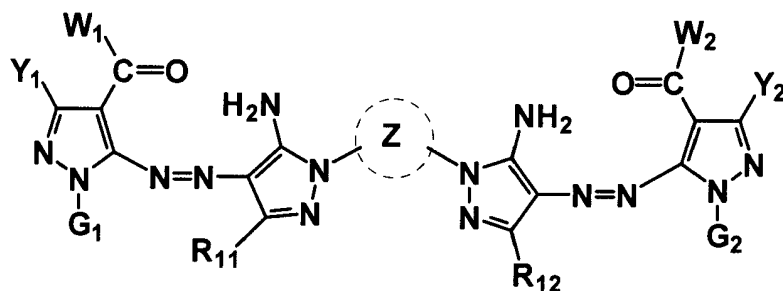
A : 下記一般式 (1) で表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物

B : 下記一般式 (P - I) で表される疎水性構造単位 (a) と、親水性構造単位 (b) とを含むビニルポリマー

C : 下記一般式 (2) で表される化合物。

【化 1】

一般式 (1) :

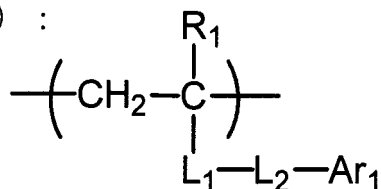


10

(一般式(1)中、Zは5～6員ヘテロ環を表し、Y₁、Y₂、R₁₁、R₁₂は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、G₁、G₂は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、W₁、W₂はそれぞれ独立にアルコキシ基、アミノ基、アルキル基又はアリール基を表す。)

【化 2】

一般式 (P-I) :



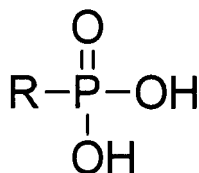
20

(一般式(P-I)中、R₁は水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、L₁は-COO-、-OCO-、-CONR₂-、-O-、又は置換若しくは無置換のフェニレン基を表し、R₂は水素原子、アルキル基を表す。L₂は単結合又は、2価の連結基を表す。Ar₁は芳香環から誘導される1価の基を表す。)

30

【化 3】

一般式 (2) :



(一般式(2)中、Rは、下記1)又は2)を表す。

40

1) 無置換、又は、ヒドロキシシル基、アミノ基、ニトロ基もしくはカルボキシシル基が置換した、アルキル基、

2) 無置換、又は、アミノ基、アルキル基もしくはヒドロキシシル基で置換されたフェニル基。)

【請求項 2】

一般式(2)中、Rが、カルボキシシル基で置換された又は無置換のアルキル基、又はフェニル基であることを特徴とする請求項1記載の水系インク。

【請求項 3】

前記ビニルポリマーが、更に、アクリル酸又はメタクリル酸の、アルキルエステルに由来する疎水性構造単位(a2)を含むことを特徴とする請求項1又は2に記載の水系イン

50

ク。

【請求項 4】

前記疎水性構造単位 (a) がフェノキシエチル (メタ) アクリレートに由来の構造単位及びベンジル (メタ) アクリレートに由来の構造単位より選択される少なくとも一つを総量でビニルポリマー全質量に対して 20 質量%以上含み、前記親水性構造単位 (b) がアクリル酸及びメタクリル酸に由来の構造単位より選択される少なくとも一つを総量でビニルポリマー全質量に対して 30 質量%以下含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の水系インク。

【請求項 5】

前記疎水性構造単位 (a) が、フェノキシエチル (メタ) アクリレートに由来の構造単位を総量でビニルポリマー全質量に対して 20 質量%以上含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の水系インク。

10

【請求項 6】

一般式 (1) 中、 W_1 、 W_2 が、それぞれ独立に総炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、アミノ基、又は総炭素数 1 ~ 3 のアルキルアミノ基であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水系インク。

【請求項 7】

一般式 (1) 中、 G_1 、 G_2 が、それぞれ独立に総炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の水系インク。

【請求項 8】

20

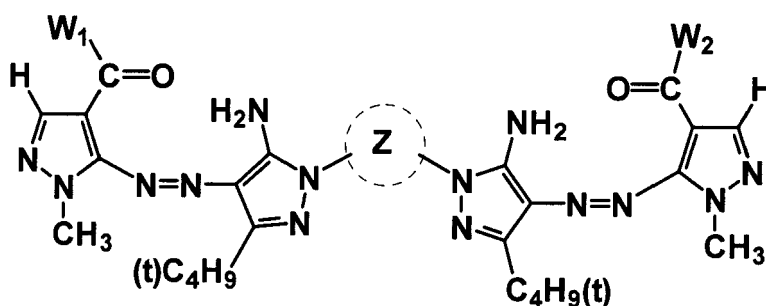
一般式 (1) 中、Z が、6 員含窒素ヘテロ環であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の水系インク。

【請求項 9】

一般式 (1) で表されるアゾ顔料が、下記一般式 (10) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の水系インク。

【化 4】

一般式 (10) :



30

(一般式 (10) 中、Z は 5 又は 6 員の含窒素ヘテロ環を表し、 W_1 、 W_2 はそれぞれ独立にアルコキシ基、アミノ基、アルキル基又はアリール基を表す。)

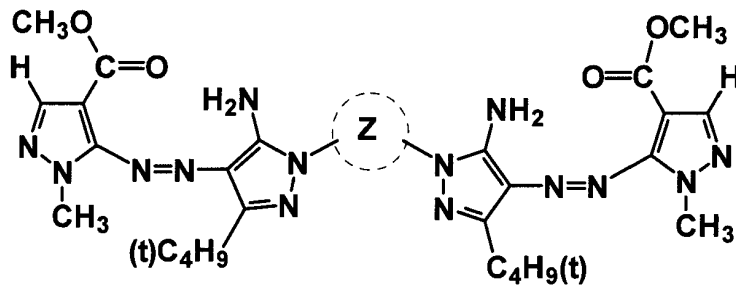
40

【請求項 10】

一般式 (10) で表されるアゾ顔料が、下記一般式 (11) で表されることを特徴とする請求項 9 に記載の水系インク。

【化 5】

一般式 (11) :



10

(一般式 (11) 中、Z は 6 員含窒素ヘテロ環を表す。)

【請求項 11】

前記アゾ顔料が、ソルトミリングによって後処理された顔料であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の水系インク。

【請求項 12】

更に、アセチレン系界面活性剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の水系インク。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、印画物の光沢度を向上させることができる水系インクに関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェット用被記録媒体として様々な媒体が使用されてきており、インクジェット専用紙のみならず、市販の普通紙、上質紙やコート紙やアート紙などの印刷媒体でも高品位の画質が求められている。普通紙や印刷媒体で耐水性や耐光性等の堅牢性を与えるインク色材として顔料が好ましく、コストの観点も含めて水性顔料インクでの検討が種々行われている。その中で、インクジェット記録用のイエロー顔料としてアゾ系顔料が好ましく使用されている。

30

しかし、長期間あるいは高温で経時されたインクにおいて濃度ムラ及び筋ムラが生じることが判明した。

インクジェット記録用水系インクとして、C・I・ピグメントイエロー 74 とアニオン性基含有有機高分子化合物を含有する水性顔料分散体を有するインクジェット記録用水分散体が開示されている (例えば、特許文献 1 参照)。具体的には、顔料として C・I・ピグメントイエロー 74 と、分散剤としてメタクリル酸 n - ブチルとアクリル酸 n - ブチルとメタクリル酸 2 - ヒドロキシエチルとメタクリル酸及びスチレンとの共重合体とを用いることで、分散性と分散安定性及び鮮明な画像を形成することができるとされている。

40

【0003】

しかしながら、特許文献 1 に記載の顔料水分分散体を用いて構成したインクジェット記録用水性インクは、長期間保存あるいは高温で経時された後に使用すると、吐出精度が低下して濃度ムラ及び筋ムラの点で満足できるレベルでないことが判明した。

【0004】

また、アゾ基に結合した炭素原子に隣接する炭素原子に、分子内水素結合を形成可能なカルボニル基で置換したヘテロ環を有するアゾ顔料に、特定の構造を有するビニルポリマーを用いて着色粒子を形成することにより、長期間保存後あるいは高温に曝された後であっても、吐出精度に優れ、濃度ムラ及び筋ムラの発生を抑制することが可能なインクジェット記録用水性インクが開示されている。(例えば、特許文献 2 参照)。

50

【 0 0 0 5 】

なお、特許文献 3 及び 4 には、インクジェット記録用水性インクなどの記録液の熱に対するコゲーションの発生を防止できる化合物として有機モノホスホン酸を含有させることが記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 2 3 9 5 9 4 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 0 - 7 7 4 0 0 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 6 - 1 1 7 7 7 3 号公報

【 特許文献 4 】 特許第 3 8 9 6 9 2 1 号明細書

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、特許文献 2 に記載のインクジェット記録用水性インクは、光沢に改善の余地がある。また、顔料を用いたインクジェット記録用水性インクは、染料を用いたものに比べ印画物の光沢度が十分でなく、顔料を用いたインクジェット記録用水性インクにおいて、染料を用いたものと同程度に印画物の光沢度が高くなるものが求められていた。

本発明の課題は、印画物の光沢度を向上させることができる水系インクを提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明の発明者らは、検討の結果、アゾ基に結合した炭素原子に隣接する炭素原子に、分子内水素結合を形成可能なカルボニル基で置換したヘテロ環を有するアゾ顔料に、特定の構造を有するビニルポリマーを用いて着色粒子を形成したものと、特定の有機モノホスホン酸化合物を用いることにより、印画物の光沢度を向上させることができる水系インクを得られることを見出した。

【 0 0 0 9 】

即ち、以下の手段により本発明の目的は達成される。

〔 1 〕

下記 A 及び B を含有する着色剤と、下記 C とを含有し、該 C の含有量が 0 . 0 5 質量 % 以上 0 . 2 5 質量 % 以下である水系インク。

A : 下記一般式 (1) で表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物

B : 下記一般式 (P - I) で表される疎水性構造単位 (a) と、親水性構造単位 (b) とを含むビニルポリマー

C : 下記一般式 (2) で表される化合物。

【 0 0 1 0 】

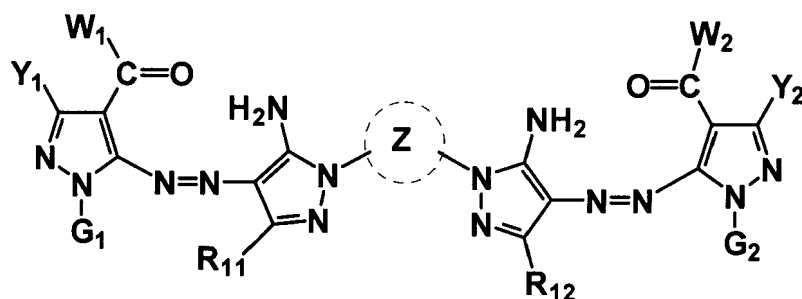
10

20

30

【化 1】

一般式 (1) :



10

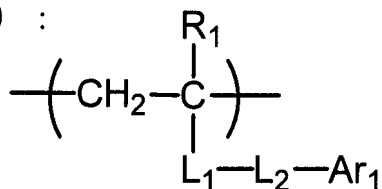
【 0 0 1 1】

(一般式 (1) 中、Z は 5 ~ 6 員ヘテロ環を表し、Y₁、Y₂、R₁₁、R₁₂ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、G₁、G₂ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、W₁、W₂ はそれぞれ独立にアルコキシ基、アミノ基、アルキル基又はアリール基を表す。)

20

【化 2】

一般式 (P-I) :



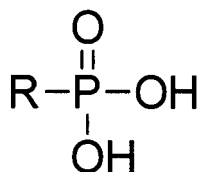
(一般式 (P-I) 中、R₁ は水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、L₁ は -COO-、-OCO-、-CONR₂-、-O-、又は置換若しくは無置換のフェニレン基を表し、R₂ は水素原子、アルキル基を表す。L₂ は単結合又は、2 価の連結基を表す。Ar₁ は芳香環から誘導される 1 価の基を表す。)

30

【 0 0 1 2】

【化 3】

一般式 (2) :



40

【 0 0 1 3】

(一般式 (2) 中、R は、下記 1) 又は 2) を表す。

1) 無置換、又は、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基もしくはカルボキシ基が置換した、アルキル基、

2) 無置換、又は、アミノ基、アルキル基もしくはヒドロキシ基で置換されたフェニル基。)

〔 2 〕

50

一般式(2)中、Rが、カルボキシ基で置換された又は無置換のアルキル基、又はフェニル基であることを特徴とする〔1〕記載の水系インク。

〔3〕

前記ビニルポリマーが、更に、アクリル酸又はメタクリル酸の、アルキルエステルに由来する疎水性構造単位(a2)を含むことを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載の水系インク。

〔4〕

前記疎水性構造単位(a)がフェノキシエチル(メタ)アクリレートに由来の構造単位及びベンジル(メタ)アクリレートに由来の構造単位より選択される少なくとも一つを総量でビニルポリマー全質量に対して20質量%以上含み、前記親水性構造単位(b)がアクリル酸及びメタクリル酸に由来の構造単位より選択される少なくとも一つを総量でビニルポリマー全質量に対して30質量%以下含むことを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれか1項に記載の水系インク。

10

〔5〕

前記疎水性構造単位(a)が、フェノキシエチル(メタ)アクリレートに由来の構造単位を総量でビニルポリマー全質量に対して20質量%以上含むことを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載の水系インク。

〔6〕

一般式(1)中、 W_1 、 W_2 が、それぞれ独立に総炭素数1～3のアルコキシ基、アミノ基、又は総炭素数1～3のアルキルアミノ基であることを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれか1項に記載の水系インク。

20

〔7〕

一般式(1)中、 G_1 、 G_2 が、それぞれ独立に総炭素数1～3のアルキル基であることを特徴とする〔1〕～〔6〕のいずれか1項に記載の水系インク。

〔8〕

一般式(1)中、Zが、6員含窒素ヘテロ環であることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれか1項に記載の水系インク。

〔9〕

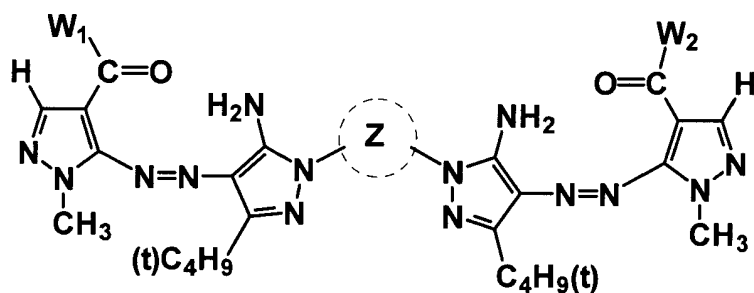
一般式(1)で表されるアゾ顔料が、下記一般式(10)で表されることを特徴とする〔1〕～〔8〕のいずれか1項に記載の水系インク。

30

【0014】

【化4】

一般式(10)：



40

【0015】

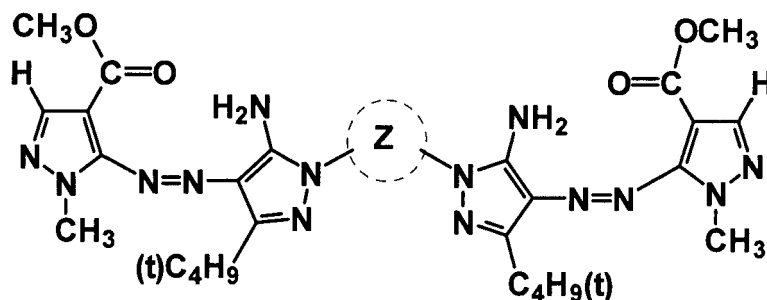
(一般式(10)中、Zは5又は6員の含窒素ヘテロ環を表し、 W_1 、 W_2 はそれぞれ独立にアルコキシ基、アミノ基、アルキル基又はアリール基を表す。)

〔10〕

一般式(10)で表されるアゾ顔料が、下記一般式(11)で表されることを特徴とする〔9〕に記載の水系インク。

【化 5】

一般式 (1 1) :



10

(一般式 (1 1) 中、Z は 6 員含窒素ヘテロ環を表す。)

〔 1 1 〕

前記アゾ顔料が、ソルトミリングによって後処理された顔料であることを特徴とする〔 1 〕～〔 1 0 〕のいずれか 1 項に記載の水系インク。

〔 1 2 〕

更に、アセチレン系界面活性剤を含有することを特徴とする〔 1 〕～〔 1 1 〕のいずれか 1 項に記載の水系インク。

20

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、経時の前後のいずれにおいても印画物の光沢度を向上させることができる水系インクを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の水系性インクは、下記 A 及び B を含有する着色剤と、下記 C とを含有し、該 C の含有量が 0 . 0 5 質量%以上 0 . 2 5 質量%以下である。

A : 下記一般式 (1) で表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物

30

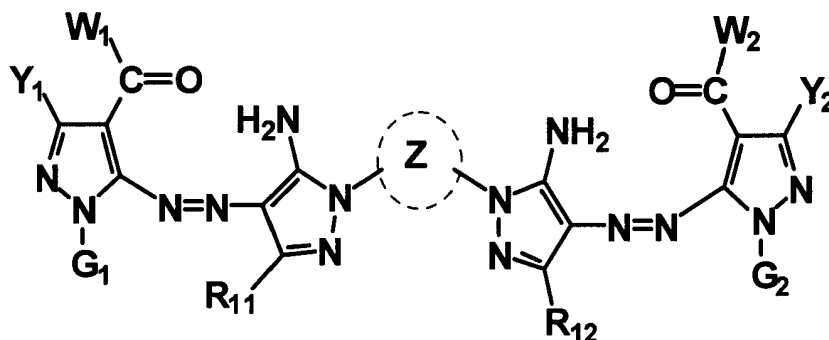
B : 下記一般式 (P - I) で表される疎水性構造単位 (a) と、親水性構造単位 (b) とを含むビニルポリマー

C : 下記一般式 (2) で表される化合物

【 0 0 1 8 】

【化 6】

一般式 (1) :



40

【 0 0 1 9 】

(一般式 (1) 中、Z は 5 ～ 6 員ヘテロ環を表し、Y₁、Y₂、R₁₁、R₁₂ は、それ

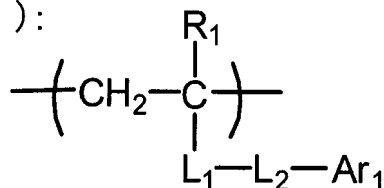
50

ぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 G_1 、 G_2 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、 W_1 、 W_2 はそれぞれ独立にアルコキシ基、アミノ基、アルキル基又はアリール基を表す。）

【0020】

【化7】

一般式(P-I):



10

【0021】

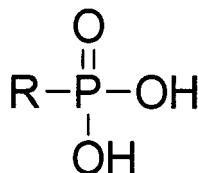
(一般式(P-I)中、 R_1 は水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、 L_1 は $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONR_2-$ 、 $-O-$ 、又は置換若しくは無置換のフェニレン基を表し、 R_2 は水素原子、アルキル基を表す。 L_2 は単結合又は、2 価の連結基を表す。 Ar_1 は芳香環から誘導される 1 価の基を表す。)

【0022】

【化8】

20

一般式(2):



【0023】

(一般式(2)中、 R は、下記 1) 又は 2) を表す。

1) 無置換、又は、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基もしくはカルボキシル基が置換した、アルキル基、

2) 無置換、又は、アミノ基、アルキル基もしくはヒドロキシル基で置換されたフェニル基。)

【0024】

上記構成によれば、明確ではないが、有機モノホスホン酸を含むことにより紙上でインク皮膜の乾燥収縮が抑制され、インク皮膜表面で光の拡散反射を抑制できるため、印画物の光沢度を向上させることができる。

【0025】

<アゾ顔料>

本発明に用いられるアゾ顔料は、一般式(1)で表される。

まず、下記一般式(1)で表されるアゾ顔料について説明する。

一般式(1)で表される化合物は、その特異的な構造により色素分子の分子内・分子間相互作用を形成しやすく、水又は有機溶媒等に対する溶解性が低く、好ましい形態のアゾ顔料とすることができる。また、その平均一次粒子径は好ましくは 10 ~ 70 nm であり、より好ましくは 25 ~ 60 nm である。

顔料は、水や有機溶媒等に分子分散状態で溶解させて使用する染料とは異なり、媒体中に分子集合体等の粒子として微細に分散させて用いるものである。

【0026】

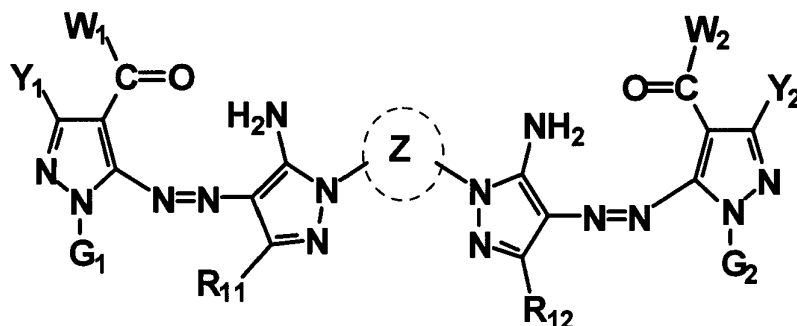
30

40

50

【化 9】

一般式(1):



10

【0027】

(一般式(1)中、Zは5～6員含窒素複素環を表し、Y₁、Y₂、R₁₁、R₁₂は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、G₁、G₂は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、W₁、W₂はそれぞれ独立にアルコキシ基、アミノ基、アルキル基又はアリール基を表す。)

【0028】

以下、一般式(1)により表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物について詳細に説明する。

20

【0029】

一般式(1)において、W₁、W₂はそれぞれ独立にアルコキシ基、アミノ基、アルキル基又はアリール基を表す。

W₁、W₂で表されるアルコキシ基としては、好ましくは、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルコキシ基が挙げられ、その中でも特に炭素数1から8の置換若しくは無置換のアルコキシ基が好ましく、更に炭素数1から4の置換若しくは無置換のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-オクチルオキシ基、2-メトキシエトキシ基等が挙げられる。特に好ましくはメトキシ基である。

30

【0030】

W₁、W₂で表されるアミノ基としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、好ましくは、アミノ基、炭素数1から30の置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアニリノ基が挙げられ、その中でもアミノ基、炭素数1から8の置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から18の置換若しくは無置換のアニリノ基が好ましく、更にアミノ基、炭素数1から4の置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6から12の置換若しくは無置換のアニリノ基が好ましく、例えば、アミノ基(-NH₂)、メチルアミノ基(-NHCH₃)、ジメチルアミノ基{-N(CH₃)₂}、アニリノ基(-NHPh)、N-メチル-アニリノ基{-N(CH₃)Ph}、ジフェニルアミノ基{-N(Ph)₂}等が挙げられる。特に好ましくはアミノ基である。

40

【0031】

W₁、W₂で表されるアルキル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基が挙げられ、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、更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。以下に説明する置換基の中のアルキル基(例えば、アルコキシ基、アルキルチオ基のアルキル基)もこのような概念のアルキル基を表す。詳細には、アルキル基としては、好ましくは、炭素数1から30のアルキル基、例えば、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、s-ブチル基、t-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

50

- シアノエチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられ、シクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数3から30の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、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等が挙げられ、ビスシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数5から30の置換若しくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数5から30のビス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、例えば、ビスシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル基、ビスシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル基等が挙げられる。

【0032】

W_1 、 W_2 で表されるアリール基としては、好ましくは、炭素数6から30の置換若しくは無置換のアリール基が挙げられ、その中でも、炭素数6から18の置換若しくは無置換のアリール基が好ましく、更に炭素数6から12の置換若しくは無置換のアリール基が好ましく、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等が挙げられる。

【0033】

好ましい W_1 、 W_2 としては、それぞれ独立にアルコキシ基、アミノ基又はアルキル基が挙げられ、中でもアルコキシ基、又はアミノ基が好ましく、総炭素数1~5のアルコキシ基、アミノ基(-NH₂基)、総炭素数1~5のアルキルアミノ基が更に好ましく、総炭素数1~3のアルコキシ基又は総炭素数1~3のアルキルアミノ基が特に好ましく、その中でもメトキシ基が最も好ましい。 W が総炭素数1~5のアルコキシ基、アミノ基、総炭素数1~5のアルキルアミノ基の場合、色素分子が分子内及び分子間で相互作用(水素結合や π - π スタッキング)を強固に形成しやすくなり、より安定な分子配列の構造(例えば3次元ネットワーク)を構成しやすくなることで、良好な色相、高い堅牢性(耐光・耐ガス・耐熱・耐水・耐薬品)の点で好ましい。

【0034】

一般式(1)において、 R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、 R_{11} 、 R_{12} が置換基を表す場合の置換基としては、炭素数1~12の直鎖又は分岐鎖アルキル基、炭素数7~18の直鎖又は分岐鎖アラルキル基、炭素数2~12の直鎖又は分岐鎖アルケニル基、炭素数2~12の直鎖又は分岐鎖アルキニル基、炭素数3~12の直鎖又は分岐鎖シクロアルキル基、炭素数3~12の直鎖又は分岐鎖シクロアルケニル基(例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、2-メチルスルホニルエチル、3-フェノキシプロピル、トリフルオロメチル、シクロペンチル)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、アリール基(例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2,4-ジ-t-アミルフェニル)、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メチルスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルボニルフェノキシ、3-メトキシカルボニルフェニルオキシ、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ)、アリールアミノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N,N-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ)、アルキルオキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ)、アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基(例えば、メチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、p-トルエンスルホニルアミノ)、カルバモイル基(例えば

、N - エチルカルバモイル、N , N - ジブチルカルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N - エチルスルファモイル、N , N - ジブピルスルファモイル、N - フェニルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メチルスルホニル、オクチルスルホニル、フェニルスルホニル、p - トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1 - フェニルテトラゾール - 5 - オキシ、2 - テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4 - メトキシフェニルアゾ、4 - ピバロイルアミノフェニルアゾ、2 - ヒドロキシ - 4 - プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N - メチルカルバモイルオキシ、N - フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N - スクシンイミド、N - フタルイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ、2 , 4 - ジ - フェノキシ - 1 , 3 , 5 - トリアゾール - 6 - チオ、2 - ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3 - フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3 - フェニルプロパノイル、ベンゾイル)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基及び4級アンモニウム基)が挙げられる。

10

【0035】

20

一般式(1)において、好ましい R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ独立に、置換若しくは無置換の総炭素数1~8のアシルアミノ基、置換若しくは無置換の総炭素数1~12のアルキル基、置換若しくは無置換の総炭素数6~18のアリール基、又は置換若しくは無置換の総炭素数4~12のヘテロ環基であり、より好ましくは、総炭素数1~8の直鎖アルキル基又は分岐アルキル基、置換若しくは無置換の総炭素数6~18のアリール基であり、その中でも総炭素数1~8の直鎖アルキル基又は分岐アルキル基が好ましく、更に詳細にはメチル基、i - プロピル基又はt - ブチル基が好ましく、特にi - プロピル基又はt - ブチル基が好ましく、その中でもt - ブチル基が最も好ましい。

R_{11} 、 R_{12} を総炭素数の小さい(炭素数1~4)直鎖アルキル基又は分岐アルキル基にすることで、色素分子配列が立体的に制御(一定の距離・角度で配列)しやすくなる。その結果、色素分子が安定な分子内・分子間相互作用(水素結合や π - π スタッキング)を有する構造が形成されやすく、より安定な分子配列の構造(例えば3次元ネットワーク)を構成しやすくなることで、良好な色相、着色力、高い画像堅牢性(耐光・耐ガス・耐熱・耐水・耐薬品)の点で好ましい。

30

【0036】

一般式(1)において、Zは5又は6員のヘテロ環基を表し、それらは更に縮環していてもよい。Zとして好ましくは、5又は6員の置換若しくは無置換のヘテロ環基であり、より好ましくは、6員含窒素ヘテロ環基であり、特に好ましくは、炭素数3から10の6員含窒素ヘテロ環基である。

【0037】

40

前記Zで表されるヘテロ環基の例には、置換位置を限定しないで例示すると、ピリジル、ピラジニル、ピリダジニル、ピリミジニル、トリアジニル、キノリニル、イソキノリニル、キナゾリニル、シンノリニル、フタラジニル、キノキサリニル、ピロリル、インドリル、フリル、ベンゾフリル、チエニル、ベンゾチエニル、ピラゾリル、イミダゾリル、ベンズイミダゾリル、トリアゾリル、オキサゾリル、ベンズオキサゾリル、チアゾリル、ベンゾチアゾリル、イソチアゾリル、ベンズイソチアゾリル、チアジアゾリル、イソオキサゾリル、ベンズイソオキサゾリル、ピロリジニル、ピペリジニル、ピペラジニル、イミダゾリジニル、チアゾリニル、スルホラニルなどが挙げられる。

【0038】

好ましいヘテロ環基の例は、ピリジル、ピリミジニル、S - トリアジニル、ピリダジニ

50

ル、ピラジニル、1, 2, 4 - チアジアゾリル、1, 3, 4 - チアジアゾリル、イミダゾリルであり、より好ましくは、ピリジル、ピリミジニル、S - トリアジニル、ピリダジニル、ピラジニルであり、特に色相、着色力、画像堅牢性の点から、ピリミジニル、S - トリアジニルが好ましく、更に4, 6 - に置換基を有するピリミジニル、2位に炭素数1 ~ 4のアルコキシ基を有するS - トリアジニルが色相と画像堅牢性の点から好ましく、その中でも特に4, 6 - に置換基を有するピリミジニルが良好な画像の光堅牢性向上の点から最も好ましい。

【0039】

Zをピリミジニル基、S - トリアジニル基にすることでビス型アゾ色素がアミノ基、含窒素6員ヘテロ環とで分子内水素結合を形成しやすくなり、色素分子配列が立体的に制御（一定の距離・角度、平面性で配列）しやすくなる。その結果、色素分子が安定な分子内・分子間相互作用（水素結合や π - π スタッキング）を有する構造が形成されやすく、より安定な分子配列の構造（例えば3次元ネットワーク）を構成しやすくなることで、良好な色相、着色力、高い画像堅牢性（耐光・耐ガス・耐熱・耐水・耐薬品）の点で好ましい。

【0040】

G₁、G₂は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、特に好ましくは、水素原子、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、sec - ブチル基、t - ブチル基、シクロプロピル基、ベンジル基、2 - フェネチル基、ビニル基、アリル基、エチニル基、プロパルギル基、フェニル基、p - トリル基、ナフチル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基が好ましく、更に水素原子、メチル基、フェニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基が好ましく、その中でも総炭素数1 ~ 8の直鎖アルキル基又は分岐アルキル基、2 - ピリジル基、2, 6 - ピリミジニル基、2, 5 - ピラジニル基が好ましく、総炭素数1 ~ 3のアルキル基がより好ましい。更に色相と画像堅牢性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、その中でも色相と光堅牢性向上の点からメチル基が特に好ましい。

【0041】

Y₁、Y₂が置換基を表す場合の該置換基の例は、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、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、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、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、アルキル又はアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又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、アリール又はヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。Yの例として特に好ましくは、水素原子、アルキル基（例えば、メチル基）アリール基（例えば、フェニル基）、ヘテロ環基（例えば2 - ピリジル基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基）であり、更に水素原子、総炭素数1 ~ 4の直鎖又は分岐アルキル基、フェニル基、メチルチオ基である。更に色相と画像堅牢性の観点から、水素原子、メチル基が好ましく、その中でも色相と光堅牢性向上の点から水素原子が特に好ましい。

【0042】

G₁、G₂、Y₁、Y₂、W₁、W₂、R₁₁、R₁₂、Zが、更に置換基を有する場合の置換基としては、下記の置換基（以下「置換基」と称する場合がある）を挙げることができる。

【0043】

(置換基 J)

例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、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、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、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、アルキル又はアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又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、アリール又はヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

10

【0044】

置換基 J の各基について更に説明する。

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子が挙げられる。

【0045】

アルキル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルキル基が挙げられ、シクロアルキル基、ビスシクロアルキル基、更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。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えば、アルコキシ基、アルキルチオ基のアルキル基）もこのような概念のアルキル基を表す。詳細には、アルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 から 30 のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、t - 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、2 - エチルヘキシル基等が挙げられ、シクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 3 から 30 の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、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等が挙げられ、ビスシクロアルキル基としては、好ましくは、炭素数 5 から 30 の置換若しくは無置換のビスシクロアルキル基、つまり、炭素数 5 から 30 のビス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、例えば、ビスシクロ[1, 2, 2]ヘプタン - 2 - イル基、ビスシクロ[2, 2, 2]オクタン - 3 - イル基等が挙げられる。

20

30

【0046】

アラルキル基としては、置換若しくは無置換のアラルキル基が挙げられ、置換若しくは無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が 7 ~ 30 のアラルキル基が好ましい。例えばベンジル基及び 2 - フェネチル基を挙げられる。

【0047】

アルケニル基としては、直鎖、分岐、環状の置換若しくは無置換のアルケニル基が挙げられ、シクロアルケニル基、ビスシクロアルケニル基を包含する。詳細には、アルケニル基としては、好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基等が挙げられ、シクロアルケニル基としては、好ましくは、炭素数 3 から 30 の置換若しくは無置換のシクロアルケニル基、つまり、炭素数 3 から 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、例えば、2 - シクロペンテン - 1 - イル基、2 - シクロヘキセン - 1 - イル基等が挙げられ、ビスシクロアルケニル基としては、置換若しくは無置換のビスシクロアルケニル基、好ましくは、炭素数 5 から 30 の置換若しくは無置換のビスシクロアルケニル基、つまり二重結合を一個持つビスシクロアルケンの水素原子を一個取り去った一価の基、例えば、ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプト - 2 - エン - 1 - イル基、ビスシクロ[2, 2, 2]オクト - 2 - エン - 4 - イル基等が挙げられる。

40

【0048】

アルキニル基としては、好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換又は無置換のアルキニル基、例えば、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる

50

。

【 0 0 4 9 】

アリール基としては、好ましくは、炭素数 6 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリール基、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等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

ヘテロ環基としては、好ましくは、5 又は 6 員の置換若しくは無置換の芳香族若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、更に好ましくは、炭素数 3 から 3 0 の 5 又は 6 員の芳香族のヘテロ環基、例えば、2 - フリル基、2 - チエニル基、2 - ピリミジニル基、2 - ベンゾチアゾリル基等が挙げられる。

10

【 0 0 5 1 】

アルコキシ基としては、好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換若しくは無置換のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t - ブトキシ基、n - オクチルオキシ基、2 - メトキシエトキシ基等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

アリールオキシ基としては、好ましくは、炭素数 6 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールオキシ基、例えば、フェノキシ基、2 - メチルフェノキシ基、4 - t - 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等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

シリルオキシ基としては、好ましくは、炭素数 0 から 2 0 の置換若しくは無置換のシリルオキシ基、例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基等が挙げられる。

20

【 0 0 5 4 】

ヘテロ環オキシ基としては、好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換若しくは無置換のヘテロ環オキシ基、例えば、1 - フェニルテトラゾール - 5 - オキシ基、2 - テトラヒドロピラニルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

アシルオキシ基としては、好ましくは、ホルミルオキシ基、炭素数 2 から 3 0 の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 6 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えば、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等が挙げられる。

30

【 0 0 5 6 】

カルバモイルオキシ基としては、好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換若しくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えば、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、ホルホル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等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

アルコシカルボニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換若しくは無置換アルコシカルボニルオキシ基、例えば、メトシカルボニルオキシ基、エトシカルボニルオキシ基、t - ブトシカルボニルオキシ基、n - オクチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

40

【 0 0 5 8 】

アリールオシカルボニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数 7 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールオシカルボニルオキシ基、例えば、フェノシカルボニルオキシ基、p - メトキシフェノシカルボニルオキシ基、p - n - ヘキサデシルオキシフェノシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【 0 0 5 9 】

アミノ基としては、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、

50

好ましくは、アミノ基、炭素数 1 から 30 の置換若しくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数 6 から 30 の置換若しくは無置換のアニリノ基、例えば、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等が挙げられる。

【 0 0 6 0 】

アシルアミノ基としては、好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1 から 30 の置換若しくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数 6 から 30 の置換若しくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えば、アセチルアミノ基、ピパロイルアミノ基、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等が挙げられる。

【 0 0 6 1 】

アミノカルボニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数 1 から 30 の置換若しくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、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等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

アルコキシカルボニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換若しくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えば、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、t - 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等が挙げられる。

【 0 0 6 3 】

アリールオキシカルボニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数 7 から 30 の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えば、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等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

スルファモイルアミノ基としては、好ましくは、炭素数 0 から 30 の置換若しくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えば、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等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

アルキル又はアリールスルホニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数 1 から 30 の置換若しくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数 6 から 30 の置換若しくは無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えば、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等が挙げられる。

アルキルチオ基としては、好ましくは、炭素数 1 から 30 の置換若しくは無置換のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n - ヘキサデシルチオ基等が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

アリールチオ基としては、好ましくは、炭素数 6 から 30 の置換若しくは無置換のアリールチオ基、例えば、フェニルチオ基、p - クロロフェニルチオ基、m - メトキシフェニルチオ基等が挙げられる。

【 0 0 6 7 】

ヘテロ環チオ基としては、好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換又は無置換のヘテロ環チオ基、例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ基、1 - フェニルテトラゾール - 5 - イルチオ基等が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

スルファモイル基としては、好ましくは、炭素数 0 から 30 の置換若しくは無置換のスルファモイル基、例えば、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

10

20

30

40

50

アモイル基等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

アルキル又はアリールスルフィニル基としては、好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換又は無置換のアルキルスルフィニル基、6 から 3 0 の置換又は無置換のアリールスルフィニル基、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等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

アルキル又はアリールスルホニル基としては、好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換又は無置換のアルキルスルホニル基、6 から 3 0 の置換又は無置換のアリールスルホニル基、例えば、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 - メチルフェニルスルホニル基等が挙げられる。

10

【 0 0 7 1 】

アシル基としては、好ましくは、ホルミル基、炭素数 2 から 3 0 の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数 2 から 3 0 の置換若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、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等が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

アリールオキシカルボニル基としては、好ましくは、炭素数 7 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、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 - t - ブチルフェノキシカルボニル基等が挙げられる。

20

【 0 0 7 3 】

アルコキシカルボニル基としては、好ましくは、炭素数 2 から 3 0 の置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t - 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等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

カルバモイル基としては、好ましくは、炭素数 1 から 3 0 の置換若しくは無置換のカルバモイル基、例えば、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)カルバモイル基等が挙げられる。

30

【 0 0 7 5 】

アリール又はヘテロ環アゾ基としては、好ましくは炭素数 6 から 3 0 の置換若しくは無置換のアリールアゾ基、炭素数 3 から 3 0 の置換若しくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えば、フェニルアゾ、p - クロロフェニルアゾ、5 - エチルチオ - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 - イルアゾ等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

イミド基としては、好ましくは、N - スクシンイミド基、N - フタルイミド基等が挙げられる。

40

【 0 0 7 7 】

ホスフィノ基としては、好ましくは、炭素数 0 から 3 0 の置換若しくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基等が挙げられる。

【 0 0 7 8 】

ホスフィニル基としては、好ましくは、炭素数 0 から 3 0 の置換若しくは無置換のホスフィニル基、例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

ホスフィニルオキシ基としては、好ましくは、炭素数 0 から 3 0 の置換若しくは無置換

50

のホスフィニルオキシ基、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ基等が挙げられる。

【0080】

ホスフィニルアミノ基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基が挙げられる。

【0081】

シリル基としては、好ましくは、炭素数0から30の置換若しくは無置換のシリル基、例えば、トリメチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基等が挙げられる。

10

【0082】

上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、該水素原子が上記の置換基で置換されていても良い。そのような置換基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられる。その例としては、メチルスルホニルアミノカルボニル基、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル基、アセチルアミノスルホニル基、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【0083】

なお、前記一般式(1)で表される化合物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。

20

【0084】

本発明の一般式(1)で表されるアゾ顔料として特に好ましい組み合わせは、以下の(イ)~(ホ)を含むものである。

【0085】

(イ) W_1 、 W_2 はそれぞれ独立に、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、*i*-プロポキシ基、*t*-ブトキシ基)、アミノ基(例えば、 $-NH_2$ 基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、アニリノ基)、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、シクロプロピル基)又はアリール基(例えば、フェニル基、*p*-トリル基、ナフチル基)が好ましく、その中でもアルコキシ基、アミノ基又はアルキル基が好ましく、更にアルコキシ基、アミノ基が好ましく、更に好ましくは、総炭素数1~5のアルコキシ基、アミノ基($-NH_2$ 基)、総炭素数1~5のアルキルアミノ基であり、特に好ましくは、総炭素数1~3のアルコキシ基、アミノ基($-NH_2$ 基)、総炭素数1~3のアルキルアミノ基であり、更に、メトキシ基($-OCH_3$ 基)、エトキシ基($-OC_2H_5$ 基)、アミノ基($-NH_2$ 基)が好ましく、その中でもメトキシ基($-OCH_3$ 基)が最も好ましい。

30

【0086】

(ロ) R_{11} 、 R_{12} はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基(例えば、置換若しくは無置換の総炭素数1~8のアシルアミノ基、置換若しくは無置換の総炭素数1~12のアルキル基、置換若しくは無置換の総炭素数6~18のアリール基、又は置換若しくは無置換の総炭素数4~12のヘテロ環基)が好ましく、より好ましくは、総炭素数1~8の直鎖アルキル基又は分岐アルキル基であり、更にメチル基、*i*-プロピル基又は*tert*-ブチル基が好ましく、特に*i*-プロピル基又は*t*-ブチル基が好ましく、その中でも*t*-ブチル基が最も好ましい。

40

【0087】

(ハ) Z は、二価の5又は6員のヘテロ環基を表し、それらは更に縮環していてもよい。 Z として好ましくは、5又は6員の置換若しくは無置換の含窒素ヘテロ環が挙げられ、更に好ましくは、6員の置換若しくは無置換の含窒素ヘテロ環である。例えば、ピロール環、ピラゾール環、トリアゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、

50

オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアジアゾール環、チオフェン環、フラン環、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピリダジン環、ピラジン環が好ましく、特に好ましくは、6員含窒素ヘテロ環、具体的には炭素数3から10の6員含窒素ヘテロ環基である。更に好ましいヘテロ環の例は、ピリジン環、ピリミジン環、S-トリアジン環、ピリダジン環、ピラジン環であり、より好ましくは、ピリジン環、ピリミジン環、S-トリアジン環、ピリダジン環、ピラジン環であり、更に好ましくは、ピリミジン環、S-トリアジン環であり、特にピリミジン環、S-トリアジン環が好ましく、更に4,6-に置換基を有するピリミジン環、2位に炭素数1~4のアルコキシ基を有するS-トリアジン環が好ましく、その中でも4,6-に置換基を有するピリミジン環が最も好ましい。

【0088】

10

(ニ) G_1 、 G_2 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、特に好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 t -ブチル基、シクロプロピル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、アリル基、エチニル基、プロパルギル基、フェニル基、 p -トリル基、ナフチル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基が好ましく、更に水素原子、メチル基、フェニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラジニル基が好ましく、その中でもメチル基、2-ピリジル基、2,6-ピリミジニル基、2,5-ピラジニル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。

【0089】

20

(ホ) Y_1 、 Y_2 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基(例えば、メチル基)アリール基(例えば、フェニル基)、ヘテロ環基(例えば2-ピリジル基)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基)であり、更に水素原子、メチル基、フェニル基、メチルチオ基であり、その中でも水素原子が最も好ましい。

【0090】

本発明は、一般式(1)で表されるアゾ顔料の互変異性体もその範囲に含むものである。

一般式(1)は、化学構造上取りうる数種の互変異性体の中から極限構造式の形で示しているが、記載された構造以外の互変異性体であってもよく、複数の互変異性体を含有した混合物として用いても良い。

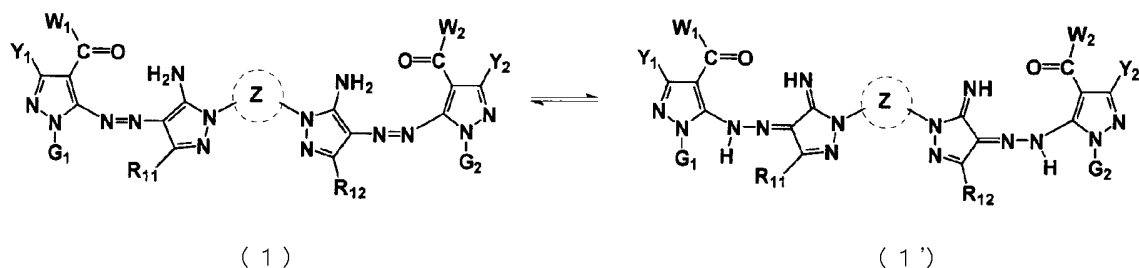
例えば、一般式(1)で表される顔料には、下記一般式(1')で表されるアゾ-ヒドラゾンの互変異性体が考えられる。

30

本発明は、一般式(1)で表されるアゾ顔料の互変異性体である以下の一般式(1')で表される化合物もその範囲に含むものである。

【0091】

【化10】



40

【0092】

(一般式(1')中、 R_{11} 、 R_{12} 、 W_1 、 W_2 、 Y_1 、 Y_2 、 G_1 、 G_2 及び Z は一般式(1)中の R_{11} 、 R_{12} 、 W_1 、 W_2 、 Y_1 、 Y_2 、 G_1 、 G_2 及び Z と同義である。)

【0093】

50

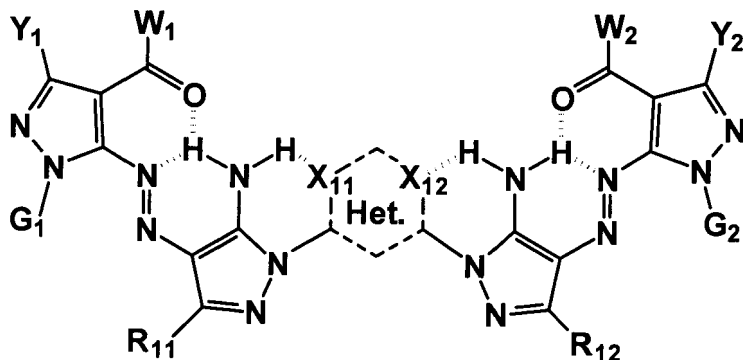
尚、前記一般式(1)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0094】

本発明の上記一般式(1)で表されるアゾ顔料のうち、好ましくは下記一般式(12)で表されるアゾ顔料である。

【0095】

【化11】



(12)

【0096】

上記一般式(12)中の G_1 、 G_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 W_1 、 W_2 、 Y_1 及び Y_2 は、上記一般式(1)中の G_1 、 G_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 W_1 、 W_2 、 Y_1 及び Y_2 と同義である。

Het.は、上記一般式(1)中のZが構成するヘテロ環を表し、 X_{11} 、 X_{12} はそれぞれ独立にHet.が構成するヘテロ環中のそれぞれヘテロ原子を表す。

【0097】

上記一般式(1)で表されるアゾ顔料において多数の互変異性体が考えられる。

また、本発明において、一般式(1)で表されるアゾ顔料は、分子内水素結合又は分子内交叉水素結合を形成する置換基を有することが好ましい。少なくとも1個以上の分子内交叉水素結合を形成する置換基を有することが好ましく、少なくとも3個以上の分子内水素結合を形成する置換基を有することがより好ましく、少なくとも3個以上の分子内水素結合を形成する置換基を有し、且つ、それらの水素結合の少なくとも2個が分子内交叉水素結合を形成する置換基を有する場合が特に好ましい。

【0098】

一般式(1)で表されるアゾ顔料のうち、前述したように特に好ましいアゾ顔料の一般式の例としては、上記一般式(12)で表されるアゾ顔料を挙げることができる。

【0099】

この構造が好ましい要因としては、一般式(12)で示すようにアゾ顔料構造に含有するヘテロ環を構成する窒素原子、水素原子及びヘテロ原子(アゾ基又はその互変異性体であるヒドラゾン基の窒素原子とカルボニル基の酸素原子又はアミノ基の窒素原子)が少なくとも1個以上の分子内の交叉水素結合(分子内水素結合)を容易に形成し易いことが挙げられる。

更に好ましくは、上記一般式(12)で示すようにアゾ顔料構造に含有するヘテロ環基を構成する窒素原子、アミノ基の水素原子及びヘテロ原子(アゾ基又はその互変異性体であるヒドラゾン基の窒素原子とカルボニル基の酸素原子又はアミノ基の窒素原子)が少なくとも4個以上の分子内水素結合を容易に形成し易く、且つ、少なくとも2個以上の分子

10

20

30

40

50

内の交叉水素結合を容易に形成し易いことが挙げられる。

その結果、分子の平面性が上がり、更に分子内・分子間相互作用が向上し、例えば一般式(12)で表されるアゾ顔料の結晶性が高くなり(高次構造を形成し易くなり)、顔料としての要求性能である、光堅牢性、熱安定性、湿熱安定性、耐水性、耐ガス性及び又は耐溶剤性が大幅に向上するため、最も好ましい例となる。

【0100】

また、本発明では、一般式(1)及び(12)で表される化合物中に同位元素(例えば、 ^2H 、 ^3H 、 ^{13}C 、 ^{15}N)を含有していても適用できる。

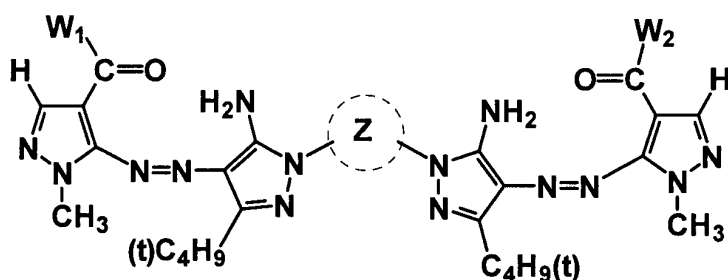
【0101】

本発明では、効果の点から、一般式(1)及び(12)で表されるアゾ顔料のうち以下の一般式(10)で表されるアゾ顔料が更に好ましく、一般式(11)で表されるアゾ顔料が特に好ましい。

【0102】

【化12】

(10):



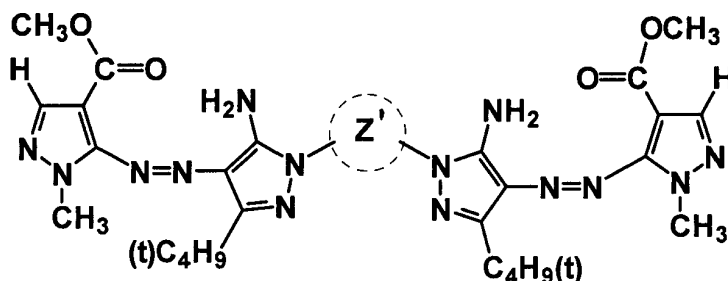
【0103】

(一般式(10)中、Zは5又は6員の含窒素ヘテロ環を表し、 W_1 、 W_2 はそれぞれ独立にアルコキシ基、アミノ基、アルキル基又はアリール基を表す。)

【0104】

【化13】

(11):



【0105】

(一般式(11)中、Z'は6員含窒素ヘテロ環を表す。)

一般式(11)中、Z'が表す6員含窒素ヘテロ環としては、一般式(1)中のZが表す6員含窒素ヘテロ環と同様のものが挙げられ、好ましいものも同様である。

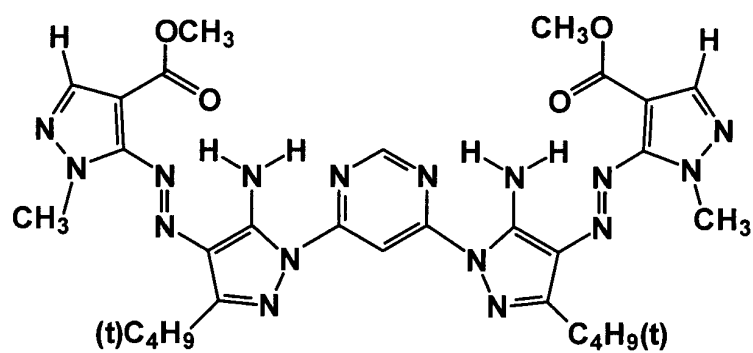
【0106】

以下に前記一般式(1)及び(12)で表されるアゾ顔料の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ顔料は、下記の例に限定されるものではない。また、以下の具体例の構造は化学構造上取りうる数種の互変異性体の中から極限構造式の形で示されるが、記載された構造以外の互変異性体構造のものであっても良いことは言うまでもない。

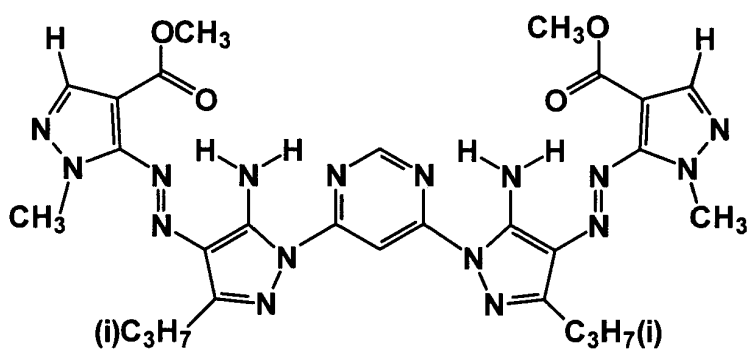
【 0 1 0 7 】

【 化 1 4 】

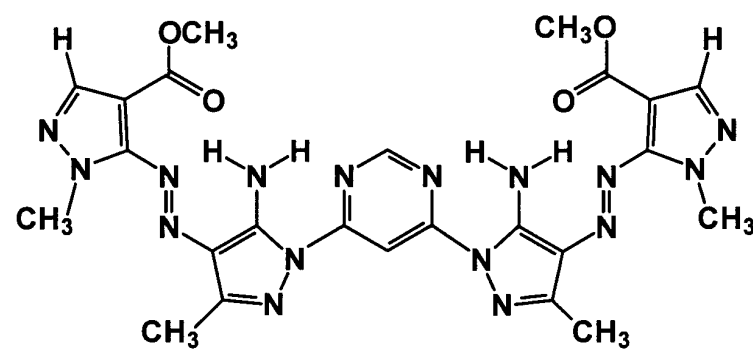
P i g . - 1



P i g . - 2



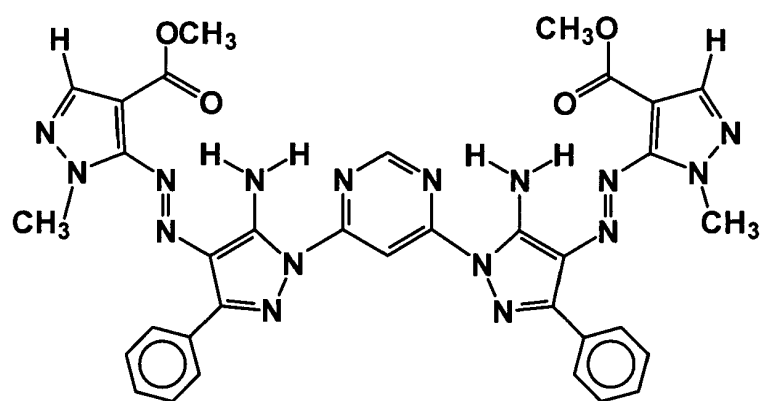
P i g . - 3



【 0 1 0 8 】

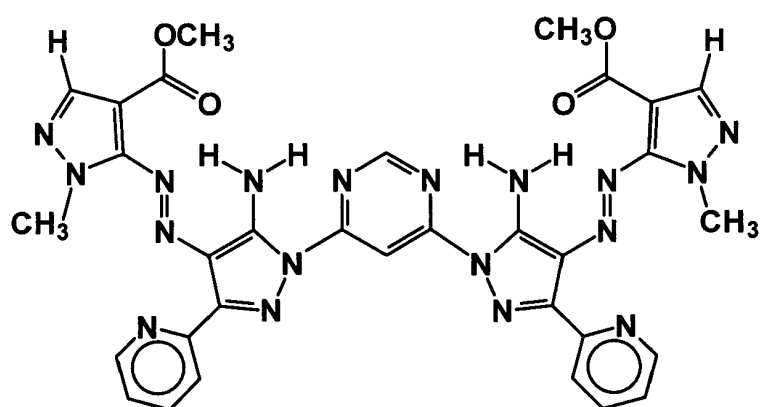
【化 1 5】

P i g . - 4



10

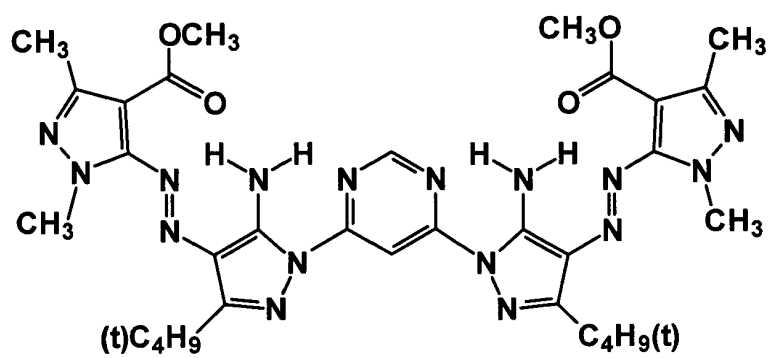
P i g . - 5



20

30

P i g . - 6

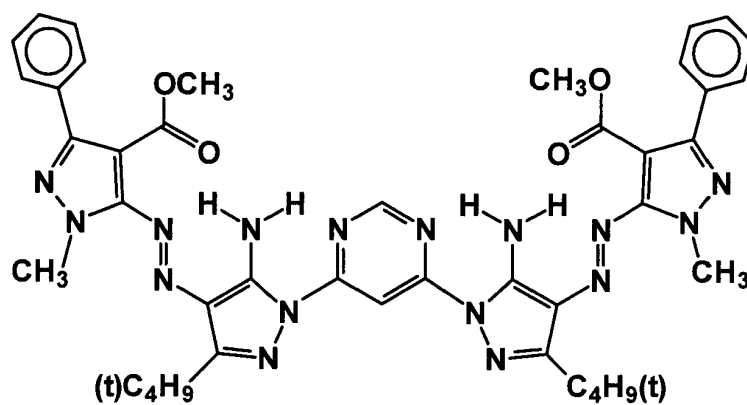


40

【 0 1 0 9 】

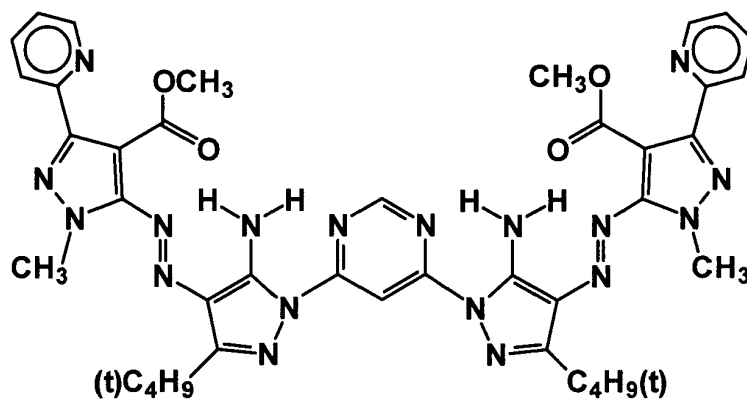
【化 1 6】

P i g . - 7



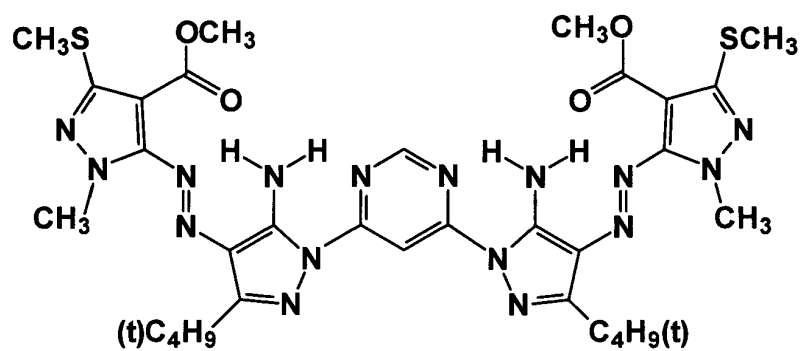
10

P i g . - 8



20

P i g . - 9

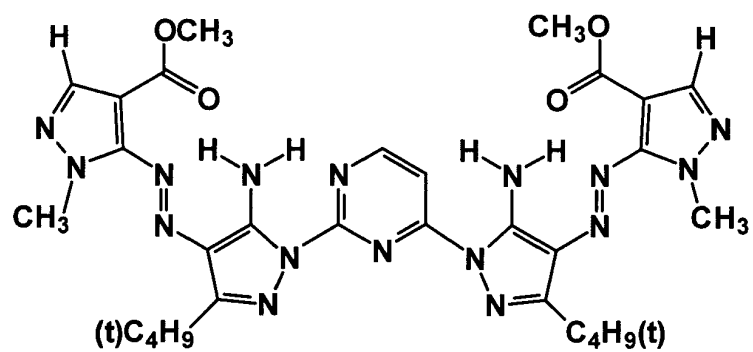


40

【 0 1 1 0 】

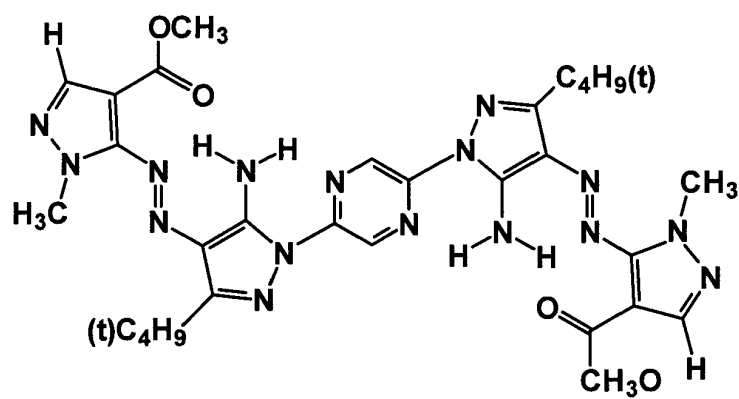
【化 17】

P i g. - 1 0



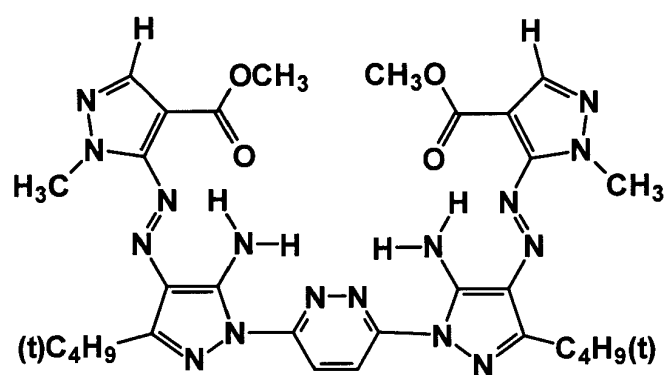
10

P i g. - 1 1



20

P i g. - 1 2

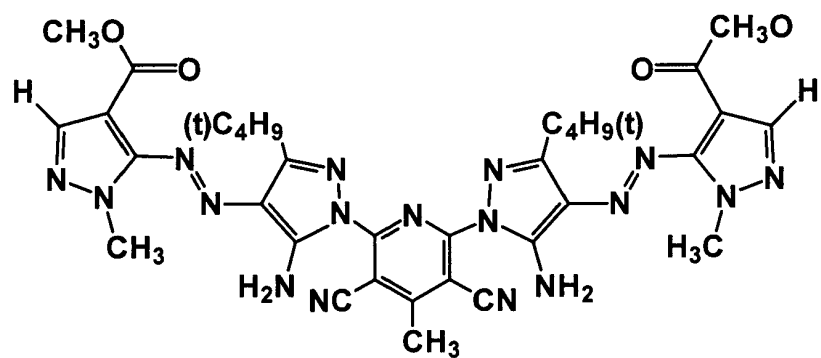


40

【 0 1 1 1 】

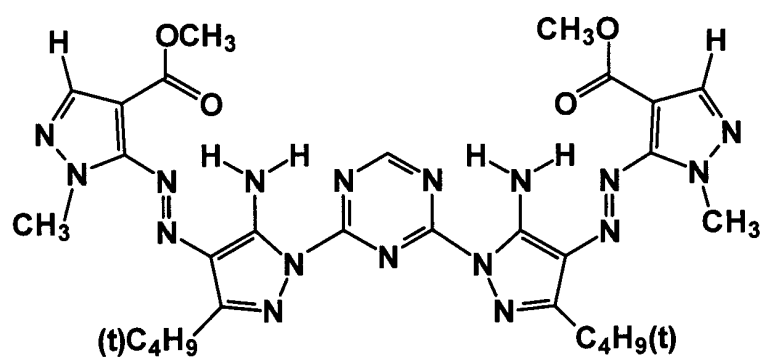
【化 1 8】

P i g . - 1 3



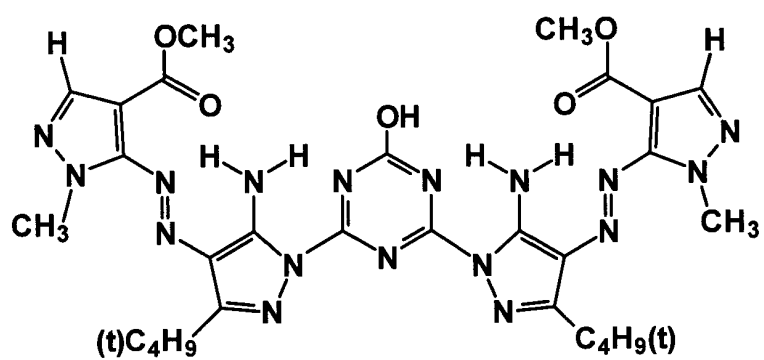
10

P i g . - 1 4



20

P i g . - 1 5

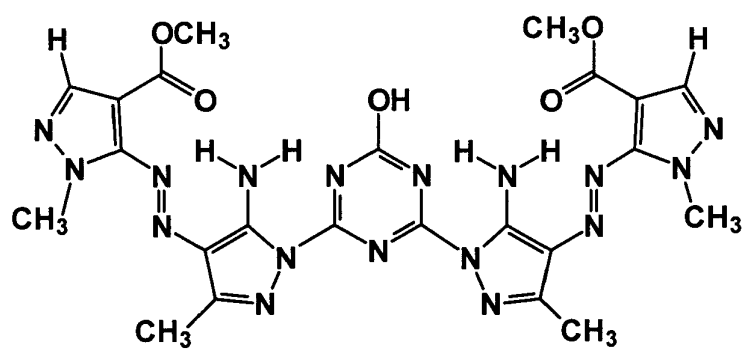


40

【 0 1 1 2】

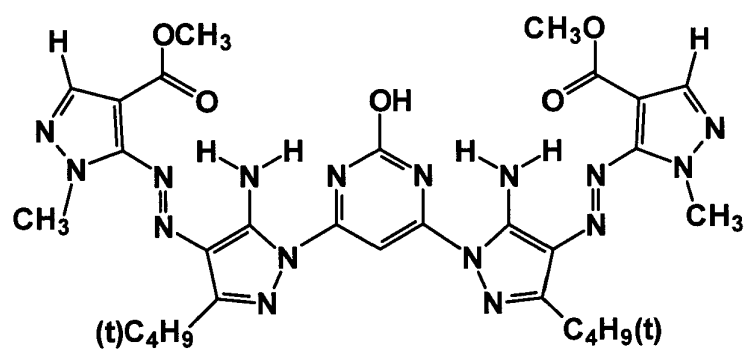
【化 19】

P i g. - 1 6



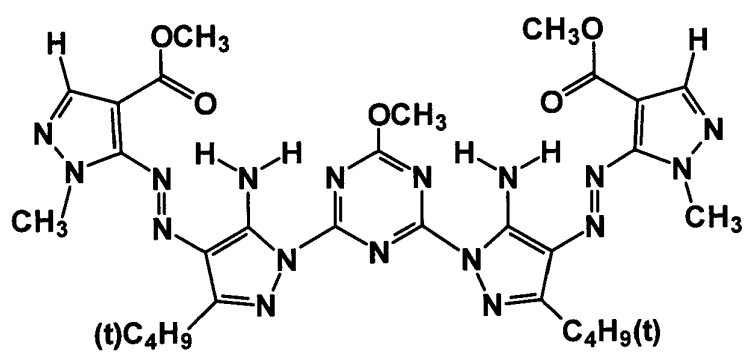
10

P i g. - 1 7



20

P i g. - 1 8



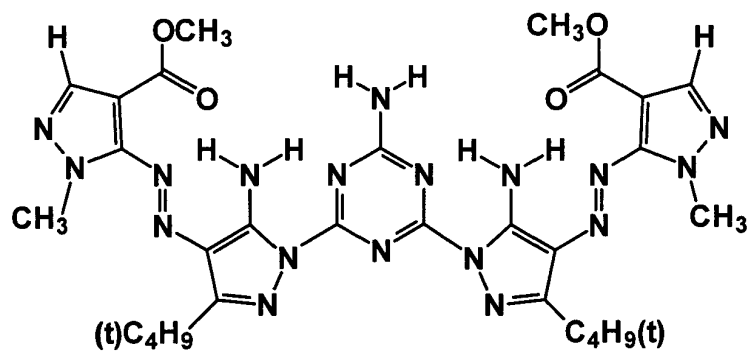
30

40

【 0 1 1 3 】

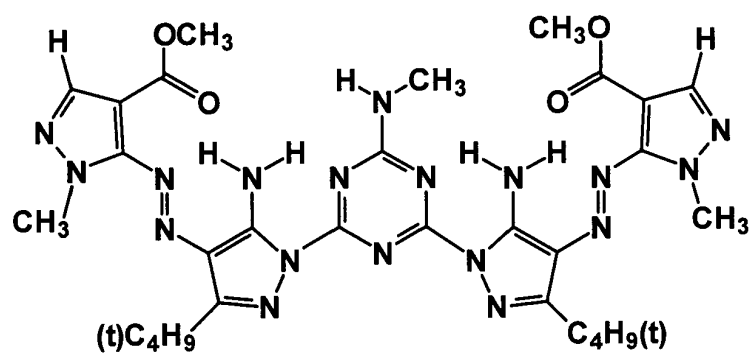
【化 20】

P i g. - 1 9



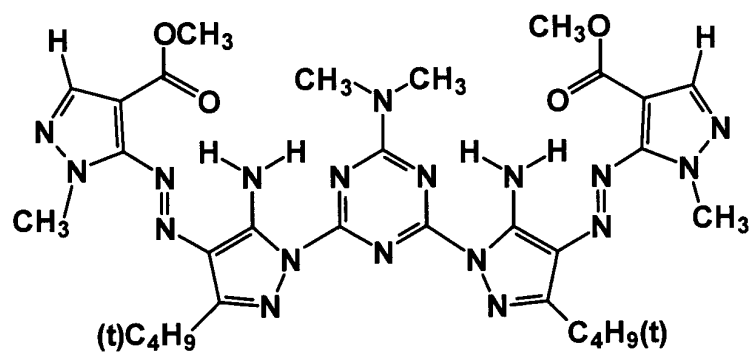
10

P i g. - 2 0



20

P i g. - 2 1

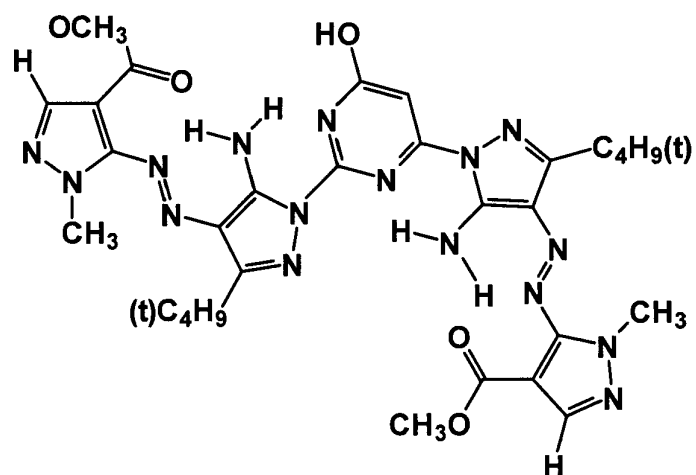


40

【 0 1 1 4 】

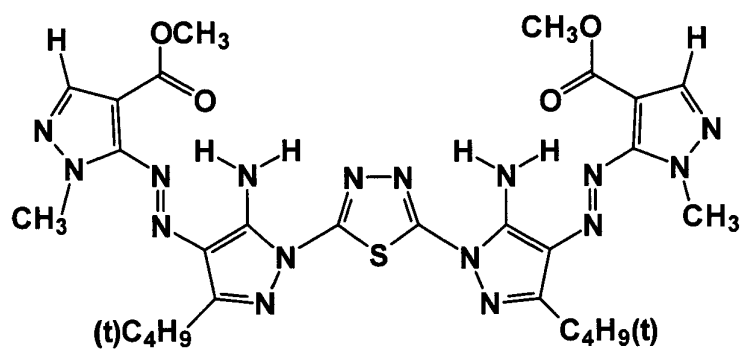
【化 2 1】

P i g. - 2 2



10

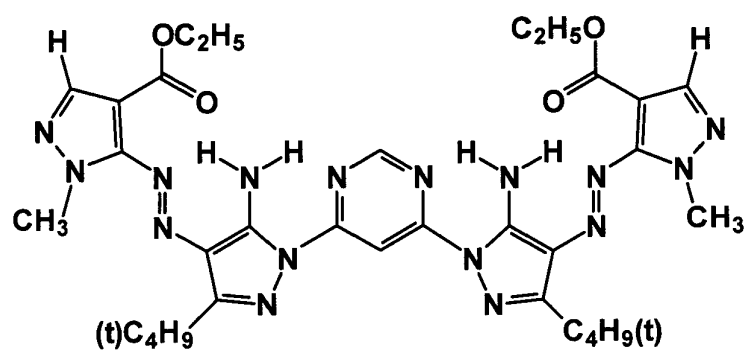
P i g. - 2 3



20

30

P i g. - 2 4

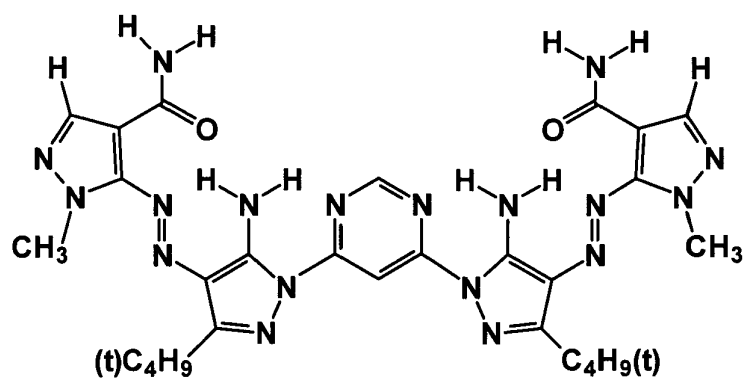


40

【 0 1 1 5 】

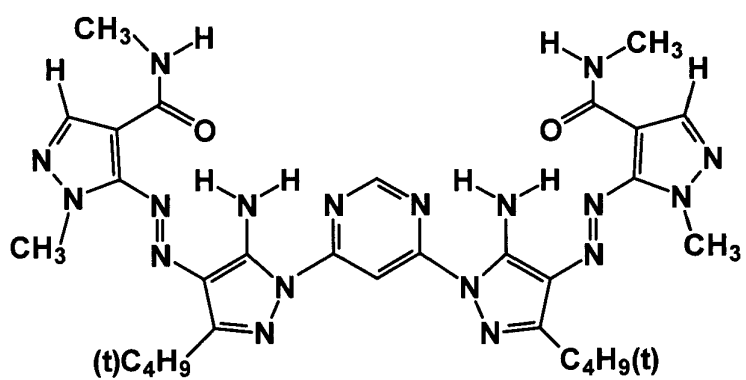
【化 2 2】

P i g. - 2 5



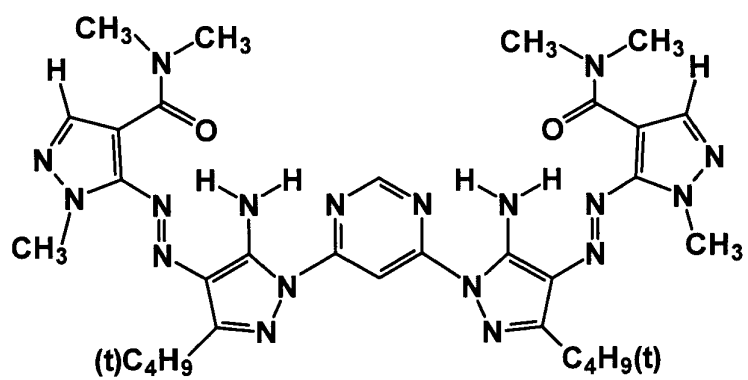
10

P i g. - 2 6



20

P i g. - 2 7

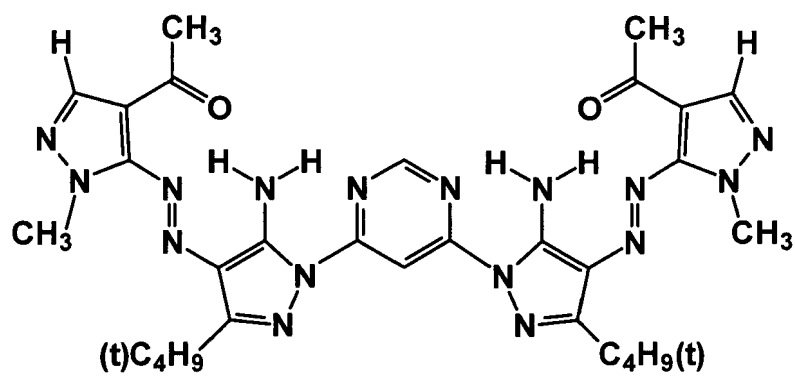


40

【 0 1 1 6】

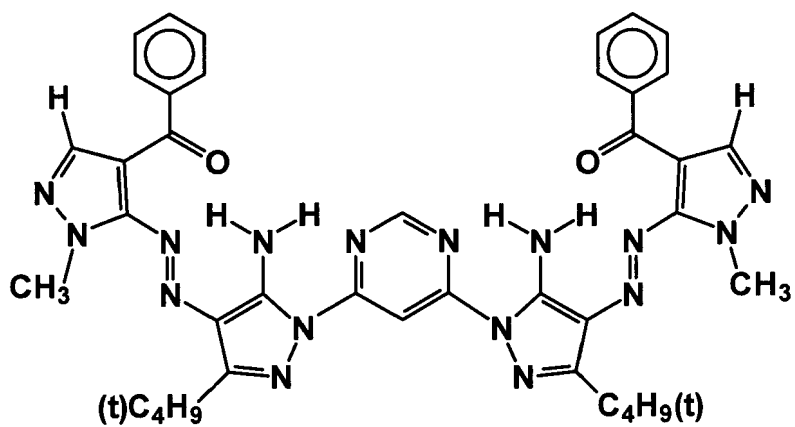
【化 2 3】

P i g. - 2 8



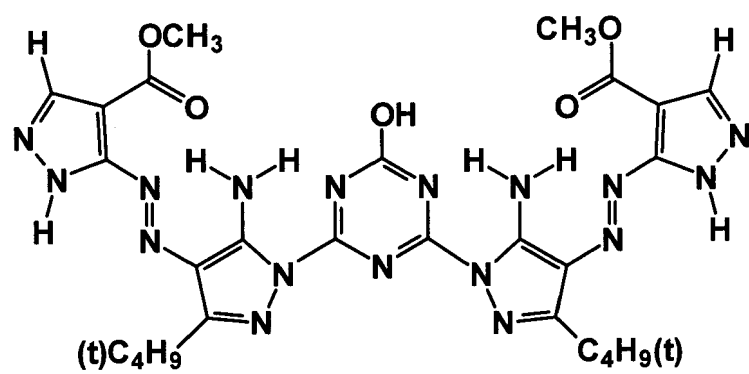
10

P i g. - 2 9



20

P i g. - 3 0

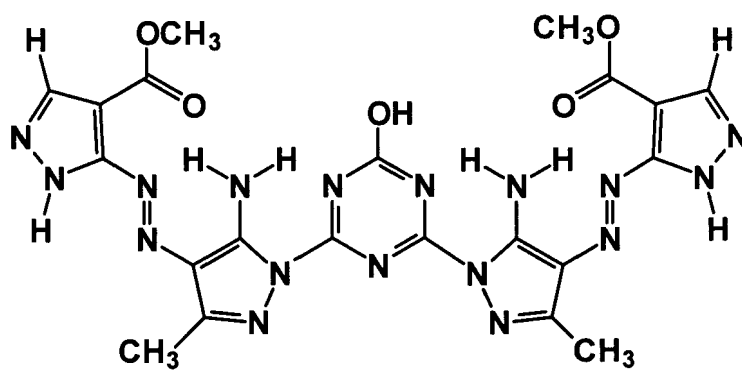


40

【 0 1 1 7 】

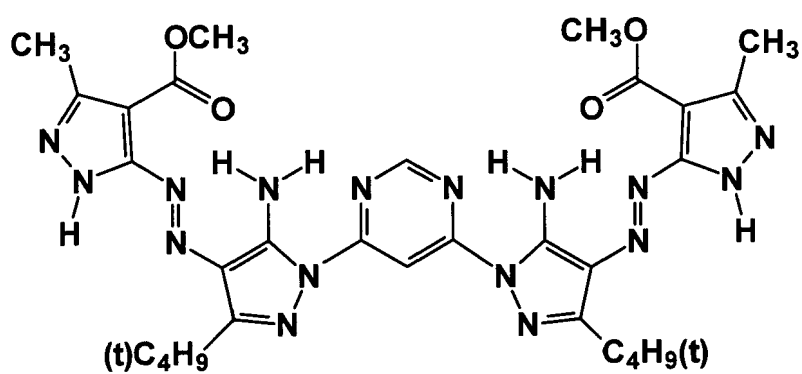
【化 2 4】

P i g. - 3 1



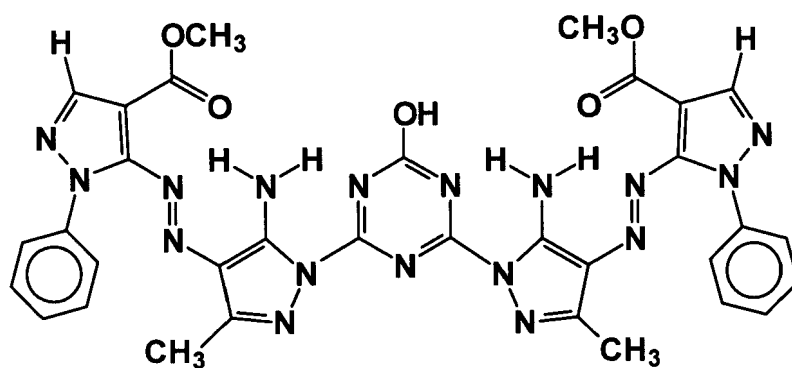
10

P i g. - 3 2



20

P i g. - 3 3

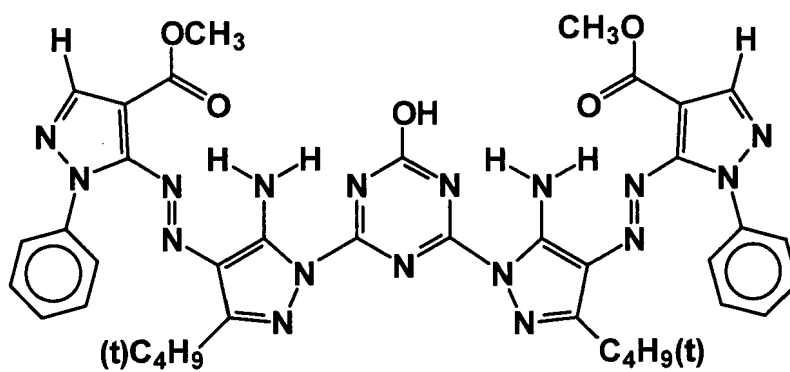


40

【 0 1 1 8】

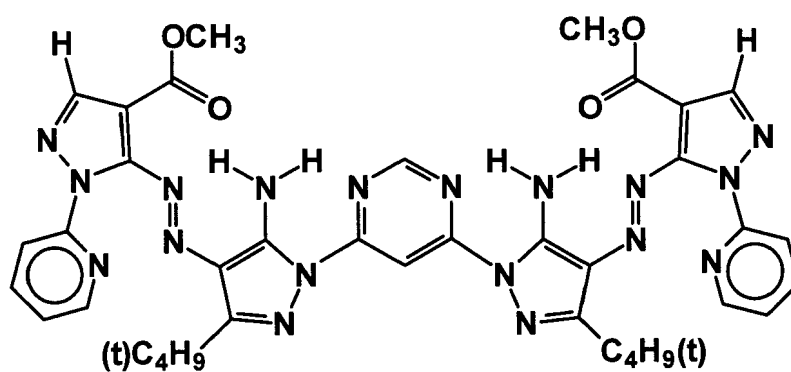
【化 2 5】

P i g . - 3 4



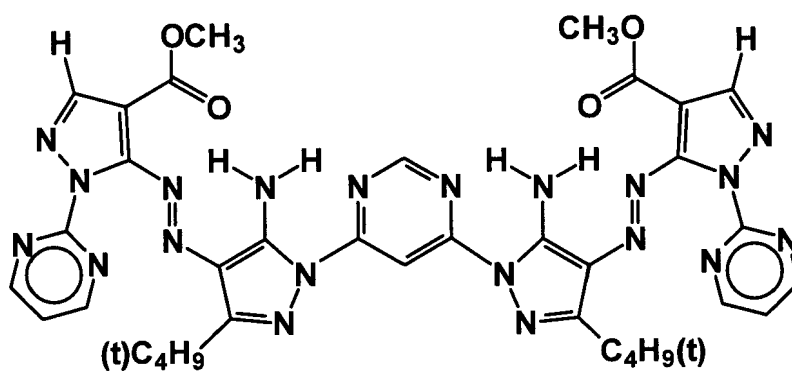
10

P i g . - 3 5



20

P i g . - 3 6



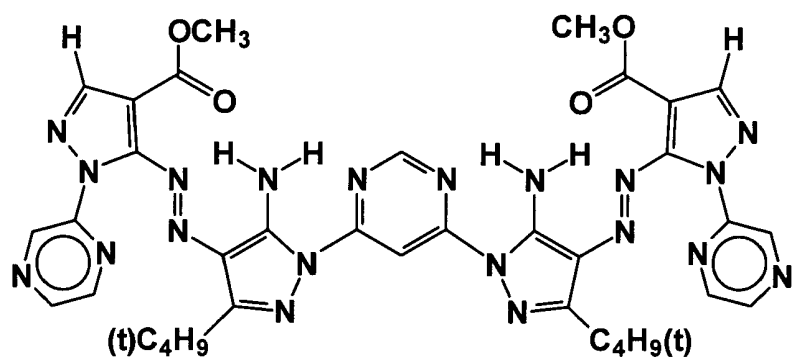
30

40

【 0 1 1 9 】

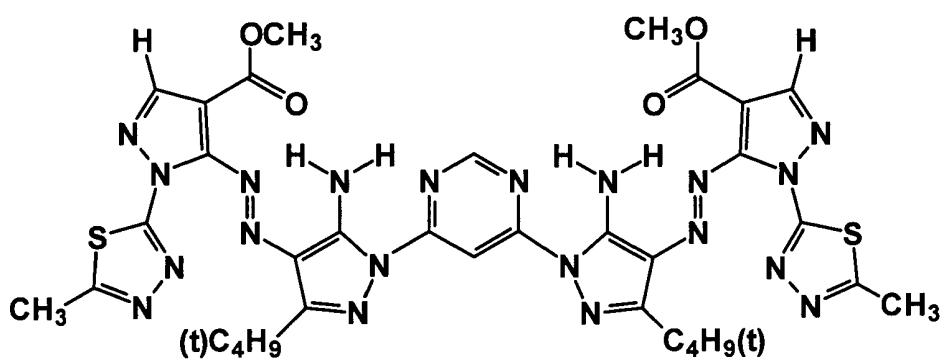
【化 2 6】

P i g. - 3 7



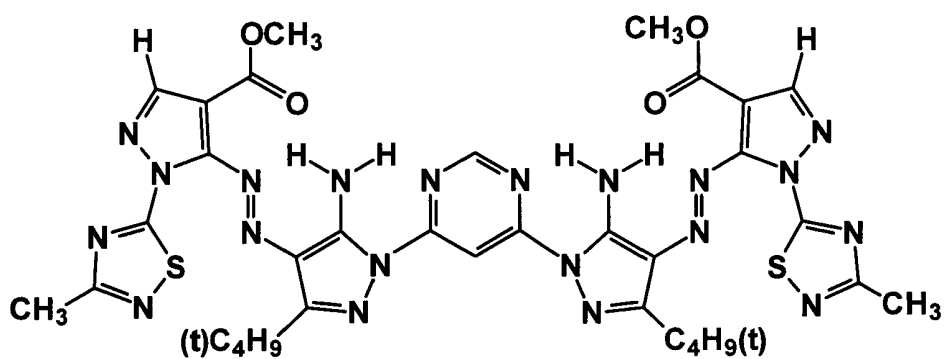
10

P i g. - 3 8



20

P i g. - 3 9



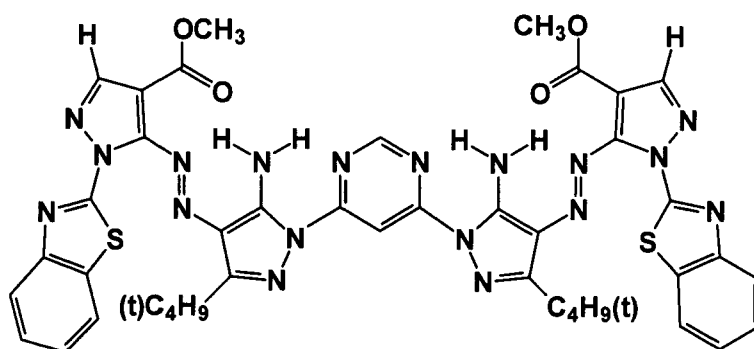
30

40

【 0 1 2 0】

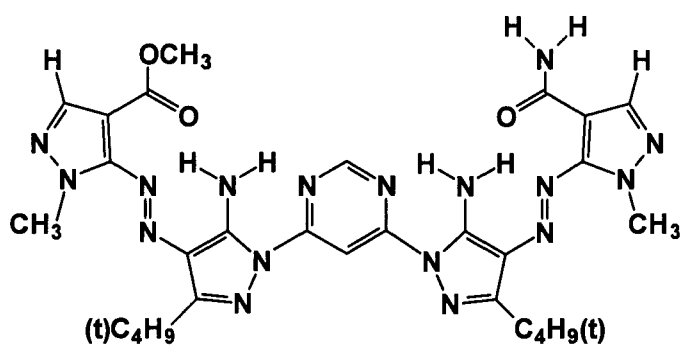
【化 2 7】

P i g . - 4 0



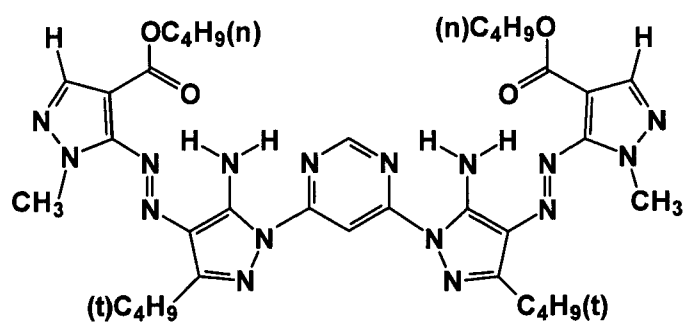
10

P i g . - 4 1



20

P i g . - 4 2



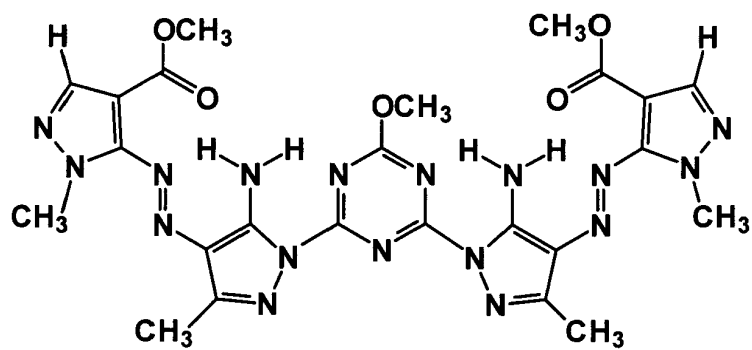
30

40

【 0 1 2 1】

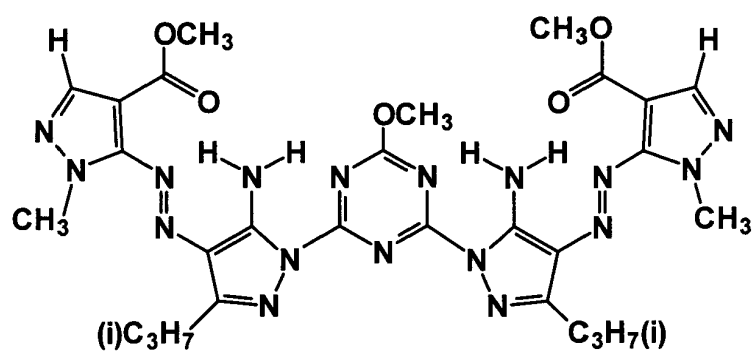
【化 2 8】

P i g. - 4 3



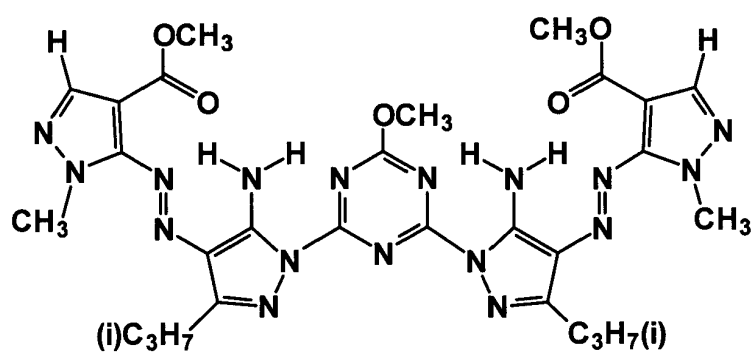
10

P i g. - 4 4



20

P i g. - 4 5



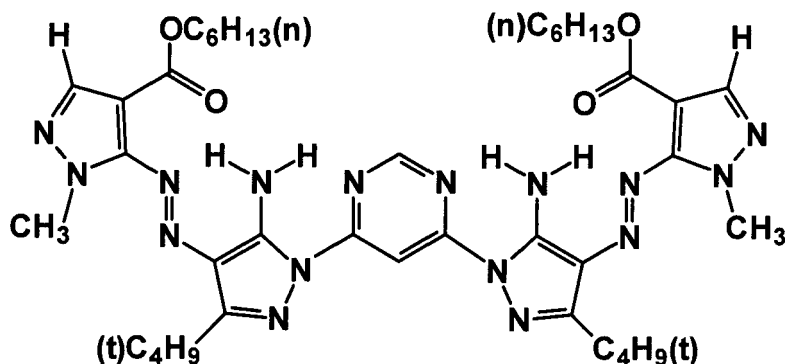
30

40

【 0 1 2 2】

【化 29】

P i g . - 4 6



10

【 0 1 2 3 】

上記の中でも、本発明の効果の点から、P i g . - 1 , P i g . - 1 8 , P i g . - 2 5 が好ましい。

本発明では、化合物の構造によって互変異性体が存在する場合においても、本発明においては代表的な形の一つで記載しているが、本発明の記述と異なる互変異性体も本発明のアゾ顔料に含まれる。また、本発明のアゾ顔料の塩、水和物も本発明のアゾ顔料に含まれる。

20

【 0 1 2 4 】

本発明の一般式(1)で表される顔料は、化学構造式が一般式(1)又はその互変異性体であれば良く、多形とも呼ばれるいかなる結晶形態の顔料であっても良い。

【 0 1 2 5 】

結晶多形は、同じ化学組成を有するが、結晶中におけるビルディングブロック(分子又はイオン)の配置が異なることを言う。結晶構造によって化学的及び物理的性質が決定され、各多形は、レオロジー、色、及び他の色特性によってそれぞれ区別することができる。また、異なる多形は、X - R a y D i f f r a c t i o n (粉末X線回折測定結果)やX - R a y A n a l y s i s (X線結晶構造解析結果)によって確認することもできる。

30

本発明の一般式(1)で表される顔料に結晶多形が存在する場合、どの多形であってもよく、また2種以上の多形の混合物であっても良いが、結晶型が単一のものを主成分とすることが好ましい。すなわち結晶多形が混入していないものが好ましく、単一の結晶型を有するアゾ顔料の含有量はアゾ顔料全体に対し70%~100%、好ましくは80%~100%、より好ましくは90%~100%、更に好ましくは95%~100%、特に好ましくは100%である。単一の結晶型を有するアゾ顔料を主成分とすることで、色素分子の配列に対して規則性が向上し、分子内・分子間相互作用が強まり高次元3次元ネットワークを形成しやすくなる。その結果として色相の向上・光堅牢性・熱堅牢性・湿度堅牢性・酸化性ガス堅牢性及び耐溶剤性等、顔料に要求される性能の点で好ましい。

40

アゾ顔料における結晶多形の混合比は、単結晶X線結晶構造解析、粉末X線回折(XRD)、結晶の顕微鏡写真(TEM)、IR(KBr法)等の固体の物理化学的測定値から確認できる。

【 0 1 2 6 】

本発明において、一般式(1)で表されるアゾ顔料は、酸基のある場合には、酸基の一部あるいは全部が塩型のものであってもよく、塩型の顔料と遊離酸型の顔料が混在していてもよい。上記の塩型の例としてNa、Li、K等のアルカリ金属の塩、アルキル基若しくはヒドロキシアルキル基で置換されていてもよいアンモニウムの塩、又は有機アミンの

50

塩が挙げられる。有機アミンの例として、低級アルキルアミン、ヒドロキシ置換低級アルキルアミン、カルボキシ置換低級アルキルアミン及び炭素数2～4のアルキレンジミン単位を2～10個有するポリアミン等が挙げられる。これらの塩型の場合、その種類は1種類に限られず複数種混在していてもよい。

【0127】

更に、本発明で使用する顔料の構造において、その1分子中に酸基が複数個含まれる場合は、その複数の酸基は塩型あるいは酸型であり互いに異なるものであってもよい。

【0128】

本発明において、前記一般式(1)で表されるアゾ顔料は、結晶中に水分子を含む水和物であってもよい。

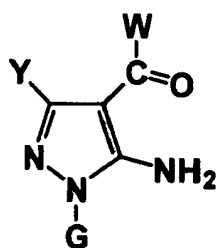
10

【0129】

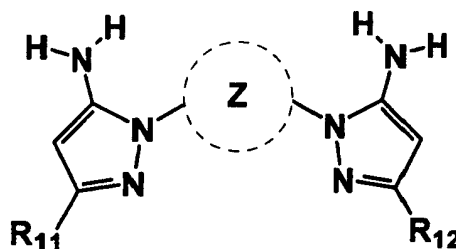
次に上記一般式(1)で表されるアゾ顔料の製造方法の一例について説明する。例えば、下記一般式(A)で表されるヘテロ環アミンを酸性条件でジアゾニウム化し、下記一般式(B)で表される化合物とカップリング反応を行い、常法による後処理を行って上記一般式(1)で表されるアゾ顔料を製造することができる。

【0130】

【化30】



(A)



(B)

20

【0131】

(一般式(A)及び(B)中、G、Y、W、 R_{11} 、 R_{12} 、Zは一般式(1)中の対応する G_1 (又は G_2)、 Y_1 (又は Y_2)、(W_1 又は W_2)、 R_{11} 、 R_{12} 、Zと同義である。)

30

【0132】

上記一般式(A)で表されるヘテロ環アミンは、一般的には公知慣用の方法、例えば、*Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, 1052～1056や*Helv. Chim. Acta*, 42, 1959, 349～352等に記載の方法、及び、それに準じた方法で製造することができる。

上記一般式(B)で表される化合物は、国際公開第06/082669号や特開2006-57076号公報に記載の方法、及び、それに準じた方法で製造することができる。

上記一般式(A)で表されるヘテロ環アミンのジアゾニウム化反応は、例えば、硫酸、リン酸、酢酸、塩酸、メタンスルホン酸などの酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸、亜硝酸イソamil等の試薬を15以下で10分～6時間程度反応させることで行うことができる。

40

カップリング反応は、上述の方法で得られたジアゾニウム塩と上記一般式(B)で表される化合物とを40以下、好ましくは、25以下で10分～12時間程度反応させることで行うことができる。

このようにして反応させたものは、結晶が析出しているものもあるが、一般的には反応液に水、あるいはアルコール系溶媒を添加し、結晶を析出させ、結晶を濾取することができる。また、反応液にアルコール系溶媒、水等を添加して結晶を析出させて、析出した結晶を濾取することができる。濾取した結晶を必要に応じて洗浄・乾燥して、一般式(1)

50

で表されるアゾ顔料を得ることができる。

【0133】

上記の製造方法によって、上記一般式(1)で表される化合物は粗アゾ顔料(クルード)として得られる。本発明の顔料として用いる場合、後処理を行うことが望ましい。この後処理の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理を行うことが好ましい。なかでもソルベントソルトミリングが好ましい。

また、その他の後処理として、溶媒加熱処理などによる顔料粒子制御工程、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理工程が挙げられる。

【0134】

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

【0135】

ソルベントソルトミリングは、例えば、アゾ顔料、その互変異性体、それらの塩及び水和物からなる群より選択される少なくとも1種(以下、「アゾ顔料等」という場合がある)と、水溶性無機塩と、水溶性有機溶剤とを含む混合物を混練機に仕込み、その中で混練する磨砕工程である。

上記水溶性無機塩としては、通常用いられる水溶性無機塩を特に制限なく用いることができる。具体的には、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、使用する水溶性無機塩の平均粒子径は、0.5~50 μmが好ましく、1~20 μmがより好ましく、1~10 μmが更に好ましい。当該無機塩の使用量は、アゾ顔料等に対して1~30質量倍とすることができ、生産性の観点から3~20質量倍とするのが好ましく、5~15質量倍とするのがより好ましい。

水溶性有機溶剤としては、水に溶解し、アゾ顔料等と上記水溶性無機塩を実質的に溶解しないものが好ましく、混練時の温度上昇により溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から高沸点溶剤が好ましい。水溶性有機溶剤は粗アゾ顔料と水溶性無機塩とを含む混合物を混練に適用可能な硬さに調整するために用いることができる。このような水溶性有機溶剤としては、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール又はこれらの混合物が挙げられる。当該水溶性有機溶剤の使用量は、アゾ顔料等に対して0.1~5質量倍が好ましい。混練温度は、20~130 が好ましく、40~110 が特に好ましい。混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等が使用できる。

【0136】

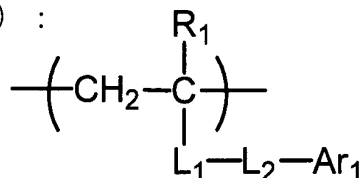
<ビニルポリマー>

本発明に用いられるビニルポリマーは、下記一般式(P-I)で表される疎水性構造単位(a)と、親水性構造単位(b)とを含む。

【 0 1 3 7 】

【 化 3 1 】

一般式 (P-I) :



10

【 0 1 3 8 】

(一般式 (P-I) 中、 R_1 は水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、 L_1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は置換若しくは無置換のフェニレン基を表し、 R_2 は水素原子、アルキル基を表す。 L_2 は単結合又は、2 価の連結基を表す。 Ar_1 は芳香環から誘導される 1 価の基を表す。)

【 0 1 3 9 】

(一般式 (P-I) で表される疎水性構造単位 (a))

一般式 (P-I) で表される疎水性構造単位 (a) (以下単に「疎水性構造単位 (a)」と称する場合がある。) の含有量は、顔料の分散安定性、吐出精度、洗浄性の観点から、前記ビニルポリマーの全質量のうち 10 質量% 以上 75 質量% 未満であることが好ましく、20 質量% 以上 70 質量% 未満であることがより好ましく、30 質量% 以上 60 質量% 未満であることが特に好ましい。

20

【 0 1 4 0 】

R_1 は水素原子、メチル基、又はハロゲン原子を表し、水素原子又はメチル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

【 0 1 4 1 】

R_2 が表すアルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソ*i*-プロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。

ここで、前記置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、水酸基等、シアノ基等が挙げられるが、特に限定されない。

30

【 0 1 4 2 】

L_1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CONR}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、又は置換若しくは無置換のフェニレン基を表し、 $-\text{COO}-$ が好ましい。

L_2 が 2 価の連結基である場合、好ましくは炭素数 1 ~ 30 の連結基であり、より好ましくは炭素数 1 ~ 25 の連結基であり、更に好ましくは炭素数 1 ~ 20 の連結基である。中でもアルキレンオキシ基及びアルキレン基より選択される少なくとも一つを含む炭素数 1 ~ 25 の 2 価の連結基であることが好ましく、 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ 、 $-(\text{CH}_2\text{O})_n-$ 又は $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ (n は平均の繰り返し単位数を表し、 $n = 1 \sim 6$ であり、 n は 1 又は 2 が好ましく、1 がより好ましい) であることが好ましい。

40

【 0 1 4 3 】

Ar_1 における芳香環としては、特に限定されないが、ベンゼン環、炭素数 8 以上炭素数 18 以下の縮環型芳香環、芳香環が縮環したヘテロ環、又は二個以上連結したベンゼン環が挙げられる。

【 0 1 4 4 】

前記炭素数 8 以上の縮環型芳香環とは、少なくとも二個以上のベンゼン環が縮環した芳香環、及び/又は、少なくとも一種以上の芳香環と該芳香環に縮環した脂環式炭化水素で環が構成される、炭素数 8 以上の芳香族化合物である。具体的な例としては、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環、アセナフテン環などが挙げられる。

50

【 0 1 4 5 】

前記芳香環が縮環したヘテロ環とは、ヘテロ原子を含まない芳香族化合物（好ましくはベンゼン環）と、ヘテロ原子を有する環状化合物とが少なくとも縮環した化合物である。ここで、ヘテロ原子を有する環状化合物は5員環又は6員環であることが好ましい。ヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子が好ましい。ヘテロ原子を有する環状化合物は複数のヘテロ原子を有していても良く、この場合、ヘテロ原子は互いに同じでも異なってもよい。芳香環が縮環したヘテロ環の具体例としては、フタルイミド環、アクリドン環、カルバゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環などが挙げられる。

【 0 1 4 6 】

10

一般式（P - I）で表される疎水性構造単位（a）はアクリレート及び（メタ）アクリレートに由来の構造単位より選択される少なくとも一つであることが好ましい。アクリレート及び（メタ）アクリレートに由来の構造単位より選択される少なくとも一つであれば、主鎖に対して芳香環をエステル結合を介して結合することができ、顔料に対して吸着性などの相互作用が期待できる芳香環が主鎖から自由度を持った立体構造をとることができる。

また、一般式（P - I）で表される疎水性構造単位（a）はベンゼン環、炭素数8以上の縮環型芳香環、芳香環が縮環したヘテロ環、又は二個以上連結したベンゼン環から誘導される1価の基を含むことが好ましい。前記の芳香環を採用することで顔料との吸着性などの相互作用が発揮できるからである。

20

【 0 1 4 7 】

Ar_1 としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、フェナントレン環、アセナフテン環、フタルイミド環、アクリドン環、カルバゾール環、ベンゾオキサゾール環又はベンゾチアゾール環が好ましく、ベンゼン環、ナフタレン環、アクリドン環がより好ましく、ベンゼン環が更に好ましい。

【 0 1 4 8 】

上記一般式（P - I）の中でも、 R_1 が水素原子又はメチル基であり、 L_1 が（主鎖側）-COO-であり、 L_2 がアルキレンオキシ基及びアルキレン基より選択される少なくとも一つを含む炭素数1～25の2価の連結基であり、 Ar_1 がアリール環である構造単位の組合せが好ましく、より好ましくは、 R_1 が水素原子又はメチル基であり、 L_1 が（主鎖側）-COO-であり、 L_2 が（主鎖側）-(CH₂-CH₂-O)_n-であり（nは平均の繰り返し単位数をあらわし、n=1～6であり、nは1又は2が好ましく、1がより好ましい）、 Ar_1 がベンゼン環である構造単位の組合せである。

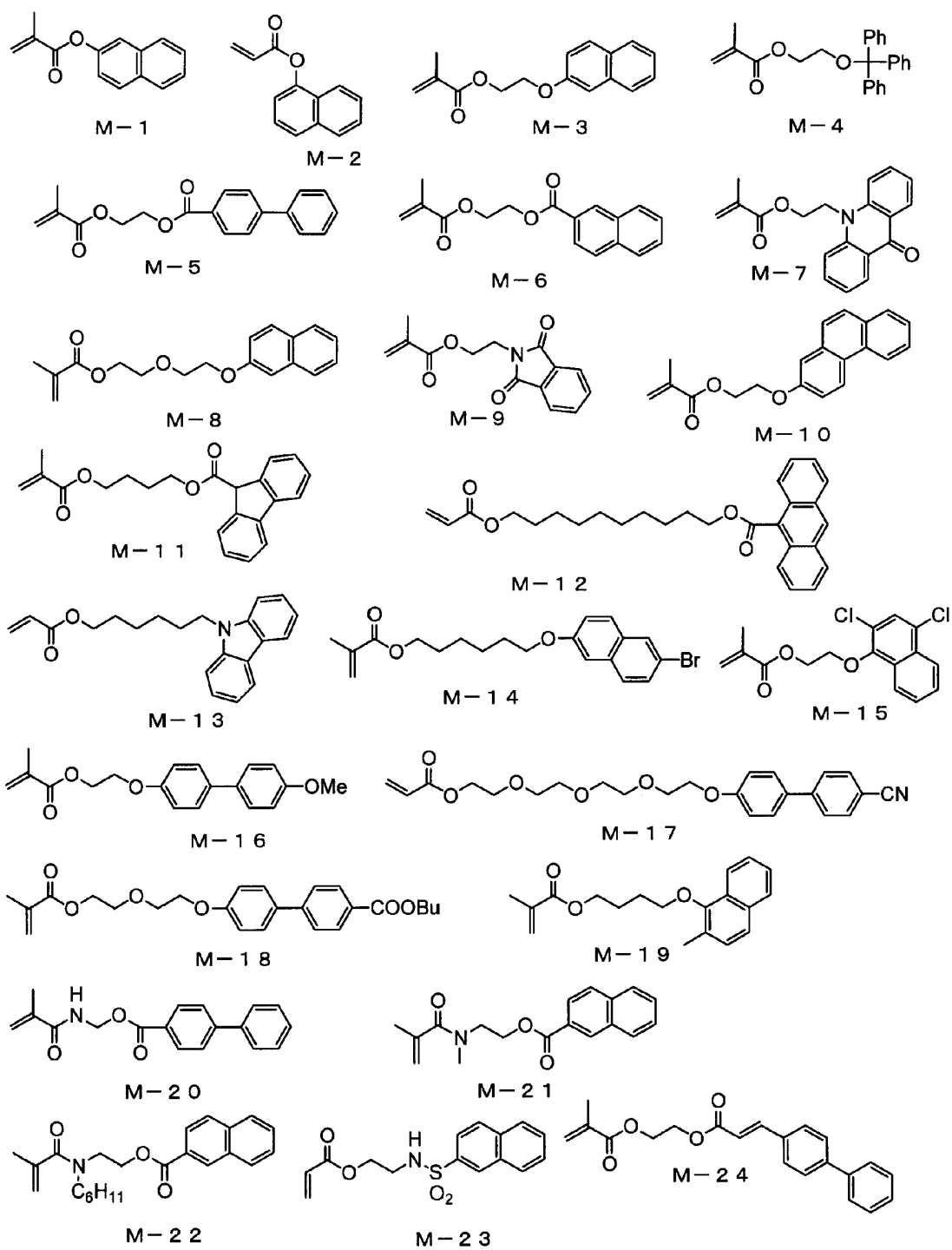
30

【 0 1 4 9 】

以下に、一般式（P - I）で表される疎水性構造単位（a）を形成しうるモノマーの具体例を挙げるが、本発明は以下の具体例に制限されるものではない。

【 0 1 5 0 】

【化 3 2】



【 0 1 5 1】

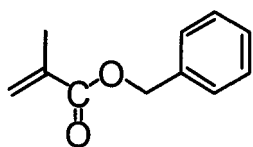
10

20

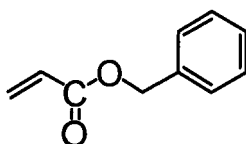
30

40

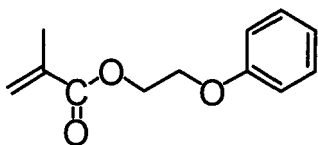
【化 3 3】



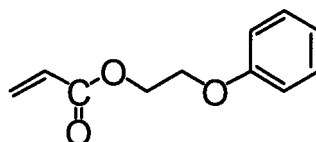
M-25



M-26



M-27



M-28

10

【0152】

本発明において、一般式（P-I）で表される疎水性構造単位（a）のなかでも、分散安定性の観点から、ベンジルアクリレート、ベンジルメタアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、及びフェノキシエチルメタアクリレートのいずれかより選択される少なくとも一つに由来する構造単位であることが好ましく、フェノキシエチルメタアクリレート、

20

ベンジルアクリレート及びベンジルメタアクリレートより選択される少なくとも一つを含むことがより好ましい。

本発明においては、前記疎水性構造単位（a）がフェノキシエチル（メタ）アクリレートに由来の構造単位を総量でビニルポリマー全質量に対して20質量%以上含むことがより好ましく、20～80質量%含むことが更に好ましい。

【0153】

（疎水性構造単位（a2））

本発明に用いられるビニルポリマーは、疎水性構造単位として、上記疎水性構造単位（a）のほかに、アクリル酸又はメタクリル酸の、アルキルエステルに由来する疎水性構造単位（a2）を含有してもよい。

30

アルキルエステルの炭素数は炭素数1～18が好ましく、炭素数1～8がより好ましく、炭素数1～4が更に好ましく、炭素数1～2が特に好ましい。

疎水性構造単位（a2）の含有量は高分子ビニルポリマー中に好ましくは5質量%以上70質量%以下、更に好ましくは、20質量%以上60質量%以下である。

疎水性構造単位（a2）の具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、（イソ又はターシャリー）ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類が挙げられる。中でもメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレートが好ましい。

40

【0154】

<親水性構造単位（b）>

本発明におけるビニルポリマーに含まれる親水性構造単位（b）について説明する。

親水性構造単位（b）の例として、カルボン酸を有するアクリル酸、メタクリル酸を挙げることができる。また、非イオン性の親水性基を含有する親水性構造単位を挙げることができる。

【0155】

前記親水性構造単位（b）の例として、親水性の官能基を有する（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリルアミド類、ビニルエステル類が挙げられる。

親水性の官能基としては、水酸基、アミノ基、（窒素原子が無置換の）アミド基及び、

50

後述するようなポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のアルキレンオキシド重合体が挙げられる。

これらのうち、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、アミノエチルアクリレート、アミノプロピルアクリレート、アルキレンオキシド重合体を含有する(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0156】

前記親水性構造単位(b)の例として、アルキレンオキシド重合体構造を有する親水性の構造単位を挙げることができる。

前記アルキレンオキシド重合体のアルキレンとしては、親水性の観点から炭素数1~6が好ましく、炭素数2~6がより好ましく、炭素数2~4が特に好ましい。

また、前記アルキレンオキシド重合体の重合度としては、1~120が好ましく、1~60がより好ましく、1~30が特に好ましい。

【0157】

前記親水性構造単位(b)の例として、水酸基を含む親水性の構造単位を挙げることができる。水酸基数としては、特に限定されず、ビニルポリマーの親水性、重合時の溶媒や他のモノマーとの相溶性の観点から、1~4が好ましく、1~3がより好ましく、1~2が特に好ましい。

【0158】

親水性構造単位(b)の好ましい例として、アクリル酸、メタクリル酸を挙げることができる。

【0159】

前記親水性構造単位(b)の含有量は、ビニルポリマー全質量に対して、4質量%以上40質量%以下が好ましく、6質量%以上25質量%以下が好ましく、8質量%以上15質量%以下がより好ましい。

【0160】

<構造単位(c)>

本発明におけるビニルポリマーは、前述の通り、前記疎水性構造単位(a)、前記疎水性構造単位(b)、及び前記親水性構造単位(b)とは異なる構造を有する構造単位(d)(以下、単に「構造単位(d)」という。)を含有することもできる。

前記構造単位(a2)の含有量は、ビニルポリマー全質量に対して、15質量%以上80質量%以下が好ましく、25質量%以上70質量%以下が好ましく、40質量%以上60質量%以下がより好ましい。

【0161】

前記構造単位(c)が疎水性の構造単位である場合のモノマーは、重合体を形成しうる官能基と疎水性の官能基とを有していれば特に制限はなく、公知の如何なるモノマー類をも用いることができる。

前記疎水性の構造単位を形成しうるモノマーとしては、入手性、取り扱い性、汎用性の観点から、ビニルモノマー類、((メタ)アクリルアミド類、スチレン類、ビニルエステル類等)が好ましい。

【0162】

(メタ)アクリルアミド類としては、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-(2-メトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジアリル(メタ)アクリルアミド、N-アリル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド類が挙げられる。

【0163】

スチレン類としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソ*i*-プロピルスチレン、*n*-ブチルスチレン、*tert*-ブチルスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、クロロメチルスチレン、ビニル安息香酸メチル、及びα-メチルスチレン、ビニルナフタレン等などが挙げられ、スチレン、α-メチ

10

20

30

40

50

ルスチレンが好ましい。

【0164】

ビニルエステル類としては、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、及び安息香酸ビニルなどのビニルエステル類が挙げられ、中でも、ビニルアセテートが好ましい。

これらは、それぞれ単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0165】

ビニルポリマーは疎水性構造単位(a)、親水性構造単位(b)のみから構成されることも可能である。

水系インクとしてより好ましくは、前記ビニルポリマーの前記疎水性構造単位(a)がフェノキシエチル(メタ)アクリレートに由来の構造単位及びベンジル(メタ)アクリレートに由来の構造単位より選択される少なくとも一つを総量でビニルポリマー全質量に対して20質量%以上(好ましくは20~80質量%)含み、前記親水性構造単位(b)がアクリル酸及びメタクリル酸に由来の構造単位より選択される少なくとも一つを総量でビニルポリマー全質量に対して30質量%以下(好ましくは8~30質量%)含むものがより好ましい。

【0166】

本発明のビニルポリマーの酸価は、顔料分散性、保存安定性の観点から、30mg KOH/g以上300mg KOH/g以下であることが好ましく、40mg KOH/g以上150mg KOH/g未満であることがより好ましく、50mg KOH/g以上100mg KOH/gであることが特に好ましい。

なお、ここでいう酸価とは、ビニルポリマーの1gを完全に中和するのに要するKOHの質量(mg)で定義され、JIS規格(JISK0070、1992)記載の方法により測定することができる。

【0167】

本発明におけるビニルポリマーは、各構造単位が不規則的に導入されたランダム共重合体であっても、規則的に導入されたブロック共重合体であっても良く、ブロック共重合体である場合の各構造単位は、如何なる導入順序で合成されたものであっても良く、同一の構成成分を2度以上用いてもよいが、ランダム共重合体であることが汎用性、製造性の点で好ましい。

【0168】

さらに、本発明で用いるビニルポリマーの分子量範囲は、質量平均分子量(Mw)で、好ましくは3万~15万であり、より好ましくは3万~10万であり、更に好ましくは3万~8万である。

前記分子量を上記範囲とすることにより、分散剤としての立体反発効果が良好な傾向となり、また立体効果により顔料への吸着に時間がかからなくなる傾向の観点から好ましい。

また、本発明で用いるビニルポリマーの分子量分布(質量平均分子量値/数平均分子量値で表される)は、1~6であることが好ましく、1~4であることがより好ましい。

前記分子量分布を上記範囲とすることは、インクの分散安定性、吐出安定性の観点から好ましい。ここで数平均分子量及び、質量平均分子量は、TSKg e l G M H x L、TSKg e l G 4 0 0 0 H x L、TSKg e l G 2 0 0 0 H x L(何れも東ソー(株)製の商品名)のカラムを使用したGPC分析装置により、溶媒THF、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用い換算して表した分子量である。

【0169】

本発明に用いられるビニルポリマーは、種々の重合方法、例えば溶液重合、沈澱重合、懸濁重合、沈殿重合、塊状重合、乳化重合により合成することができる。重合反応は回分式、半連続式、連続式等の公知の操作で行うことができる。

重合の開始方法はラジカル開始剤を用いる方法、光又は放射線を照射する方法等がある。これらの重合方法、重合の開始方法は、例えば鶴田禎二「高分子合成方法」改定版(日

10

20

30

40

50

刊工業新聞社刊、1971)や大津隆行、木下雅悦共著「高分子合成の実験法」化学同人、昭和47年刊、124~154頁に記載されている。

上記重合方法のうち、特にラジカル開始剤を用いた溶液重合が好ましい。溶液重合法で用いられる溶剤は、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノールのような種々の有機溶剤の単独あるいは2種以上の混合物でも良いし、水との混合溶媒としても良い。

重合温度は生成するポリマーの分子量、開始剤の種類などに関連して設定する必要があるが、通常、0~100程度であるが、50~100の範囲で重合を行うことが好ましい。

10

反応圧力は、適宜選定可能であるが、通常は、1~100kg/cm²、特に、1~30kg/cm²程度が好ましい。反応時間は、5~30時間程度である。得られた樹脂は再沈殿などの精製を行っても良い。

【0170】

本発明における前記ビニルポリマーの添加量比率は、分散安定性の観点から、顔料に対して質量基準で、10%以上100%以下の範囲が好ましく、30%以上60%以下がより好ましい。

【0171】

20

<着色剤>

本発明における着色剤は、(A)前記一般式(1)で表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物及び(B)前記一般式(P-I)で表される疎水性構造単位(a)と、親水性構造単位(b)とを含むビニルポリマー(以下「樹脂」又は「特定樹脂」ともいう)を含有する。好ましくは、前記(A)及び(B)を含有するビニルポリマー粒子である。

本発明における顔料を含有するビニルポリマー粒子は、特定樹脂及び顔料等を用いて従来の物理的、化学的方法によって製造することができる。例えば、特開平9-151342号、特開平10-140065号、特開平11-209672号、特開平11-172180号、特開平10-25440号、又は特開平11-43636号の各公報に記載の方法により製造することができる。具体的には、特開平9-151342号及び特開平10-140065号の各公報に記載の転相法と酸析法等が挙げられ、中でも、分散安定性の点で転相法が好ましい。

30

特定樹脂が疎水性構造単位(a)と、親水性構造単位(b)とを含むことが好ましい。

【0172】

a) 転相法

転相法は、基本的には、自己分散能又は溶解能を有する樹脂と顔料との混合溶融物を水に分散させる自己分散(転相乳化)させる方法であり、顔料を含有するビニルポリマー粒子を得ることができる。ここで、混合溶融物とは、溶解せず混合した状態、溶解して混合した状態、又はこれら両者の状態のいずれの状態を含むものをいう。「転相法」のより具体的な製造方法は、特開平10-140065号に記載の方法が挙げられる。

40

b) 酸析法

酸析法は、樹脂と顔料とからなる含水ケーキを用意し、その含水ケーキ中の、樹脂が有するアニオン性基の一部又は全部を、塩基性化合物を用いて中和することによって、顔料を含有するビニルポリマー粒子を製造する方法である。

酸析法は、具体的には、(1)樹脂と顔料とをアルカリ性水性媒体中に分散し、必要に応じて加熱処理を行なって樹脂のゲル化を図る工程と、(2)pHを中性又は酸性にすることによって樹脂を疎水化して、樹脂を顔料に強く固着する工程と、(3)必要に応じて、濾過及び水洗を行って含水ケーキを得る工程と、(4)含水ケーキを中の、樹脂が有するアニオン性基の一部又は全部を、塩基性化合物を用いて中和し、その後、水性媒体中に

50

再分散する工程と、(5) 必要に応じて加熱処理を行い、樹脂のゲル化を図る工程と、を含む方法がある。

【0173】

上記の転相法及び酸析法により具体的な製造方法は、特開平9-151342号、特開平10-140065号の各公報に記載の方法が挙げられる。

【0174】

本発明の水系インクにおいて、顔料を含有するビニルポリマー粒子は、特定樹脂を水性分散物として得る工程、具体的には下記の工程(1)及び工程(2)を含む方法により顔料を含有するビニルポリマー粒子の分散物を調製する調製工程を設けて得ることができ、また、本発明の水系インクの製造は、この調製工程を設け、得られた顔料を含有するビニルポリマー粒子の分散物を水と水溶性有機溶媒と共に用いて水性インクとする方法により好適に行なえる。

工程(1)：既述の本発明における特定樹脂、有機溶媒、中和剤、顔料、及び水を含有する混合物を攪拌等により分散して分散物を得る工程

工程(2)：前記分散物から前記有機溶媒を除去する工程

【0175】

攪拌方法には特に制限はなく、一般に用いられる混合攪拌装置や、必要に応じて超音波分散機や高圧ホモジナイザー、ビーズミル等の分散機を用いることができる。本発明において、分散処理は、例えば、ボールミル、ローミル、ビーズミル、高圧ホモジナイザー、高速攪拌型分散機、超音波ホモジナイザーなどを用いて行なうことができる。

分散方法としては、メディアレス分散及びメディア分散のいずれでも構わないが、メディアレス分散が好ましい。

【0176】

メディアレス分散としては、高圧ホモジナイザーによる分散処理が好ましい。

高圧ホモジナイザー処理について、従来の顔料を用いた高圧ホモジナイザーによる分散処理では、分散性を上げるために最初にジルコニアビーズ等の分散メディアを用いたビーズミルなどによる分散が行われてきた。通常の顔料の分散適性では所望の粒度分布を有する顔料分散体を得るために、強いせん断力を必要とするからである。

一方、本発明で使用する一般式(1)で表されるアゾ顔料は、分散性に優れるため、分散メディアを使用しない高圧ホモジナイザーによる分散で、所望の粒度分布と粗大粒子数を有する顔料分散体を得ることができる。

本発明において使用される高圧ホモジナイザーとしては、特に制限はないが、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、スターバースト、DeBEE2000等を挙げることができる。

【0177】

高圧ホモジナイザーの処理圧力は100～150Mpaであることが好ましく、120～150Mpaであることがより好ましい。また高圧ホモジナイザー処理のパス回数は1～10パスであることが好ましく、2～6パスであることがより好ましく、2～4パスであることが更に好ましい。高圧ホモジナイザーを用いた従来の顔料の分散では、事前に分散メディア分散処理を行った場合であっても、処理圧力は150Mpa以上必要であり、パス回数も6パス以上必要であるところ、本発明においては、処理圧力もパス回数も小さい値に抑えることができるので、製造工程を簡略化できるという付随効果を有する。

【0178】

上記工程(1)において用いる有機溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、及びエーテル系溶媒が好ましく挙げられる。

前記アルコール系溶媒としては、イソ*i*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、エタノール等が挙げられる。前記ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。前記エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。これらの溶媒の中では、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒とイソ*i*-プロピルアルコール等のアルコール系

溶媒が好ましく、メチルエチルケトンが最も好ましい。

【0179】

上記工程(1)において用いる中和剤は、解離性基の一部又は全部が中和され、特定樹脂が水中で安定した乳化又は分散状態を形成するために用いられる。特定樹脂が解離性基としてアニオン性の解離基を有する場合、用いられる中和剤としては有機アミン化合物、アンモニア、アルカリ金属の水酸化物等の塩基性化合物が挙げられる。前記有機アミン化合物の例としては、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチル-エタノールアミン、N,N-ジエチル-エタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、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、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。前記アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。中でも、水中での分散安定化の観点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエチルアミン、トリエタノールアミンが好ましく、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。

10

【0180】

前記塩基性化合物の含有量は、解離性基100モル%に対して、5~120モル%の範囲が好ましく、10~120モル%の範囲がより好ましく、80~120モル%の範囲が更に好ましい。該含有量は、5モル%以上であると水中での分散安定化に効果的であり、120モル%以下であると水溶性成分を低下させる効果がある。

20

【0181】

前記工程(2)では、前記工程(1)で得られた分散物から、減圧蒸留等の常法により有機溶剤を留去して水系へと転相することで、顔料の粒子表面が前記樹脂で被覆された顔料を含有するビニルポリマー粒子の分散物を得ることができる。得られた分散物中の有機溶媒は実質的に除去されており、ここでの有機溶媒の量は、好ましくは0.2質量%以下であり、更に好ましくは0.1質量%以下である。

【0182】

より具体的には、例えば、(1)アニオン性基を有する、本発明における特定樹脂を有機溶剤に溶解した溶液と塩基性化合物(中和剤)と水とを混合して中和する工程と、(2)得られた混合液に顔料を混合して懸濁液とした後に、分散機等で顔料を分散して顔料分散液を得る工程と、(3)有機溶剤を例えば蒸留して除去することによって、顔料を、アニオン性基を有する特定樹脂で被覆し、水性媒体中に分散させて水性分散体とする工程と、を設けて、水系インクを製造することができる。

30

なお、より具体的には、特開平11-2096722号公報及び特開平11-172180号の記載を参照することができる。

【0183】

本発明の水系インク中に含まれる顔料を含有するビニルポリマー粒子の平均粒子径は、10~400nmの範囲であることが好ましく、10~200nmの範囲がより好ましく、50~150nmの範囲が更に好ましい。平均粒子径は、10nm以上であると製造適性が向上し、400nm以下であると保存安定性が良好になる。なお、顔料を含有するビニルポリマー粒子の粒径分布に関しては、特に制限はなく、広い粒径分布を持つもの、又は単分散の粒径分布を持つもののいずれでもよい。

40

顔料を含有するビニルポリマー粒子の平均粒子径及び粒径分布は、ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150(日機装(株)製)を用いて、動的光散乱法により体積平均粒径を測定することにより求められるものである。

【0184】

本発明におけるビニルポリマー粒子の水系インク中における含有量としては、インクジェット記録用水性インクの分散安定性、濃度の観点から、1~15質量%が好ましく、2

50

～ 8 質量 % がより好ましく、3 ～ 7 質量 % が特に好ましい。

また、インク組成物中、前記一般式 (1) で表されるアゾ顔料の含有量が、0 . 1 ～ 2 0 質量 % であることが好ましく、0 . 2 ～ 1 0 質量 % であることがより好ましい。

【 0 1 8 5 】

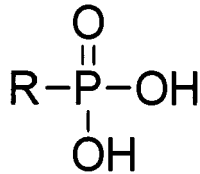
< 有機モノホスホン酸化合物 >

本発明の水系インクは下記一般式 (2) で表される化合物を含有する。

【 0 1 8 6 】

【 化 3 4 】

一般式 (2) :



10

【 0 1 8 7 】

(一般式 (2) 中、R は、下記 1) 又は 2) を表す。

1) 無置換、又は、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基もしくはカルボキシル基が置換した、アルキル基、

20

2) 無置換、又は、アミノ基、アルキル基もしくはヒドロキシル基で置換されたフェニル基。)

【 0 1 8 8 】

本発明の水系インクは、一般式 (2) で表される化合物を含有することにより、紙上でインク皮膜の乾燥収縮が抑制され、インク皮膜表面で光の拡散反射を抑制できるため、印画物の光沢度を向上させることができる。

【 0 1 8 9 】

前記一般式 (2) で表される化合物における R について説明する。

R が 1) 無置換、又は、ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基もしくはカルボキシル基が置換した、アルキル基を表す場合の表す場合、無置換のアルキル基としては、直鎖もしくは分岐した鎖状又は環状のアルキル基のいずれでもよく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が好ましく、炭素数 2 ～ 4 のアルキル基がより好ましい。

30

直鎖又は分岐した鎖状のアルキル基としては、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、イソブチル基、tert - ブチル基、sec - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、tert - ペンチル基、sec - ペンチル基、n - ヘキシル基、1 - メチルペンチル基、2 - メチルペンチル基、3 - メチルペンチル基、4 - メチルペンチル基、1, 1 - ジメチルブチル基、1, 2 - ジメチルブチル基、1, 3 - ジメチルブチル基、2, 3 - ジメチルブチル基、1, 1, 2 - トリメチルプロピル基、1, 2, 2 - トリメチルプロピル基、1 - エチルブチル基、2 - エチルブチル基、1 - エチル - 2 - メチルプロピル基等が挙げられる。

40

環状のアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

R が 1) の場合、無置換、ヒドロキシル基、もしくはカルボキシル基が置換したアルキル基が好ましい。この場合、アルキル基が有する置換基としては、ヒドロキシル基 又はカルボキシル基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。

【 0 1 9 0 】

R が 2) 無置換、又は、アミノ基、アルキル基もしくはヒドロキシル基で置換されたフェニル基である場合、フェニル基に置換するアルキル基としては、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が好ましく、炭素数 2 ～ 4 のアルキル基がより好ましい。具体的には、上記 R が 1) の場合のアルキル基として例示したものが挙げられる。

50

フェニル基に置換する置換基としては、アルキル基が好ましい。

R が 2) の場合の一般式 (2) で表される化合物の具体例としては、フェニルホスホン酸、メチルフェニルホスホン酸、エチルフェニルホスホン酸、ブチルフェニルホスホン酸、ヒドロキシフェニルホスホン酸、アミノフェニルホスホン酸等が挙げられる。

【 0 1 9 1 】

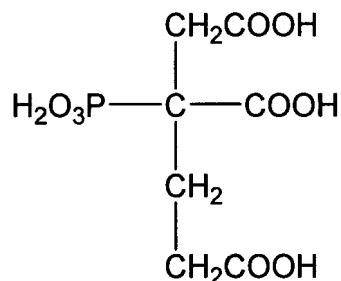
前記一般式 (2) で表される化合物の中でも、R がカルボキシル基で置換された、または無置換のアルキル基、又はフェニル基である化合物が好ましい。

【 0 1 9 2 】

前記一般式 (2) で表される化合物の具体例としては、エチルホスホン酸、n - プロピルホスホン酸、i - プロピルホスホン酸、n - ブチルホスホン酸、t - ブチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、o - メチル - フェニルホスホン酸、m - メチル - フェニルホスホン酸、p - メチル - フェニルホスホン酸、o - エチル - フェニルホスホン酸、m - エチル - フェニルホスホン酸、p - エチル - フェニルホスホン酸、o - t - ブチル - フェニルホスホン酸、m - t - ブチル - フェニルホスホン酸、p - t - ブチル - フェニルホスホン酸、p - ヒドロキシ - フェニルホスホン酸、m - ヒドロキシ - フェニルホスホン酸、o - ヒドロキシ - フェニルホスホン酸、2 , 2 - ジメチルプロピルホスホン酸、シクロヘキシルホスホン酸、n - ヘキシルホスホン酸、o - アミノフェニルホスホン酸、m - アミノフェニルホスホン酸、p - アミノフェニルホスホン酸、及び下記構造のものが挙げられる。その中でも、フェニルホスホン酸、エチルホスホン酸、n - プロピルホスホン酸又は n - ブチルホスホン酸が好ましく、フェニルホスホン酸がより好ましい。

【 0 1 9 3 】

【 化 3 5 】



【 0 1 9 4 】

本発明の水系インクにおいて、前記一般式 (2) で表される化合物の含有量は、水系インク中、0 . 0 1 ~ 0 . 2 5 質量 % であり、0 . 0 5 ~ 0 . 2 質量 % が好ましく、0 . 1 ~ 0 . 2 質量 % がさらに好ましい。この範囲であれば、インクの吐出精度に優れ、また光沢度の良い印画物を得ることができる。

【 0 1 9 5 】

本発明の水系インクにおいて、前記一般式 (2) で表される化合物は一種類のみを用いても良いし、複数種類を混合して用いることもできる。

【 0 1 9 6 】

< 水溶性溶媒 >

本発明の水系インクは水溶性溶媒を含む。水溶性溶媒としては、水溶性有機溶剤が挙げられる。水溶性有機溶剤は乾燥防止剤、湿潤剤あるいは浸透促進剤の目的で使用される。該水系インクをインクジェット用インクとして用いる場合、ノズルのインク噴射口において該水系インク (以下、インクジェット用インクとも称する) が乾燥することによる目詰まりを防止する目的で乾燥防止剤が用いられ、乾燥防止剤や湿潤剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。また、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浸透促進剤として、水溶性有機溶剤が好適に使用される。

【 0 1 9 7 】

水溶性有機溶媒の例として、グリセリン、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、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、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ジブプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテル、2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサンジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、1, 2 - オクタンジオール、1, 2 - ヘキサンジオール、1, 2 - ペンタンジオール、4 - メチル - 1, 2 - ペンタンジオール等のアルカンジオール（多価アルコール類）；ヴルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の糖類；糖アルコール類；ピアルロン酸類；尿素類等のいわゆる固体湿潤剤；エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの炭素数1 ~ 4のアルキルアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - i s o - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - i s o - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、エチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - t - 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エチルエーテル、プロピレングリコールモノ - t - ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - i s o - プロピルエーテル、ジブプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジブプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジブプロピレングリコールモノ - i s o - プロピルエーテルなどのグリコールエーテル類；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、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルボキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホラン等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0198】

乾燥防止剤や湿潤剤の目的としては、ポリオール化合物が有用であり、例えば、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、3 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、テトラエチレングリコール、1, 6 - ヘキサンジオール、2 - メチル - 2, 4 - ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、1, 2, 4 - ブタントリオール、1, 2, 6 - ヘキサントリオール、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0199】

浸透剤の目的としては、ポリオール化合物が好ましく、脂肪族ジオールとしては、例えば、2 - エチル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、3, 3 - ジメチル - 1, 2 - ブタンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - プロピル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 4 - ジメチル - 2, 4 - ペンタンジオール、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ヘキサンジオール、5 - ヘキセン - 1, 2 - ジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサンジオールなどが挙げられる。これらの中でも、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオールが好ましい例として挙げる事ができる。

【0200】

本発明に使用される水溶性溶媒は、単独で使用しても、2種類以上混合して使用しても構わない。水溶性溶媒の好ましい例として、グリセリン、ジブプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリセリルエーテル、ポリオキシプロピレングリセリルエーテルを挙げる

ことができる。

水溶性有機溶媒の含有量としては、インク的全質量に対して5質量%以上60質量%以下、好ましくは、10質量%以上40質量%以下で使用される。

本発明に使用される水の添加量は特に制限は無いが、インク的全質量に対して好ましくは、10質量%以上99質量%以下であり、より好ましくは、30質量%以上80質量%以下である。更に好ましくは、50質量%以上70質量%以下である。

【0201】

<界面活性剤>

本発明のインクには、表面張力調整剤を含有することが好ましい。表面張力調整剤としてはノニオン、カチオン、アニオン、ベタイン界面活性剤が挙げられる。表面張力の調整剤の添加量は、インクジェットで良好に打滴するために、本発明のインクの表面張力を20~60mN/mに調整する量が好ましく、より好ましくは20~45mN/m、更に好ましくは25~40mN/mに調整できる量である。

本発明における界面活性剤としては、分子内に親水部と疎水部を合わせ持つ構造を有する化合物等が有効に使用することができ、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれも使用することができる。更には、上記高分子物質(高分子分散剤)を界面活性剤としても使用することもできる。

【0202】

アニオン系界面活性剤の具体例としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ジアルキルスルボコハク酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、*t*-オクチルフェノキシエトキシポリエトキシエチル硫酸ナトリウム塩等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

ノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、*t*-オクチルフェノキシエチルポリエトキシエタノール、ノニルフェノキシエチルポリエトキシエタノール等が挙げられ、これらの1種、又は2種以上を選択することができる。

カチオン性界面活性剤としては、テトラアルキルアンモニウム塩、アルキルアミン塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられ、具体的には、例えば、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ステアラミドメチルピリジウムクロライド等が挙げられる。

これらの界面活性剤の中でも、インクの表面張力や粘度等のインクの液物性を好適に調整できるという観点から、アセチレン系界面活性剤が特に好ましい。アセチレン系界面活性剤としては、具体的に、サーフィノール465(日信化学工業(株)社製)、オルフィンE1010(日信化学工業(株)社製)、アセチレノールE100(川研ファインケミカル(株)社製)等が挙げられる。これらのアセチレン系界面活性剤を用いることで、インク滴の着弾形状が安定し、インクの吸収が速やかに行なわれる。

本発明におけるインクジェット用液体組成物に添加する界面活性剤の量は、特に限定されるものではないが、1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは1~10質量%、更に好ましくは1~3質量%である。

【0203】

<その他成分>

本発明のインクには、その他の添加剤を含有してもよい。その他の添加剤としては、例

10

20

30

40

50

えば、紫外線吸収剤、褪色防止剤、防黴剤、pH調整剤、防錆剤、酸化防止剤、乳化安定剤、防腐剤、消泡剤、粘度調整剤、分散安定剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。

【0204】

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤、などが挙げられる。

【0205】

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。

10

【0206】

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、ソルビン酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウムなどが挙げられる。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。

【0207】

pH調整剤としては、調合される記録用インクに悪影響を及ぼさずにpHを所望の値に調整できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルコールアミン類（例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオールなど）、アルカリ金属水酸化物（例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど）、アンモニウム水酸化物（例えば、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物）、ホスホニウム水酸化物、アルカリ金属炭酸塩などが挙げられる。

20

【0208】

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジ-プロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライトなどが挙げられる。

30

【0209】

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤（ヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む）、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、りん系酸化防止剤などが挙げられる。

【0210】

キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラミル二酢酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0211】

<樹脂微粒子>

40

本発明のインクには樹脂微粒子あるいはポリマーラテックスを含有してもよい。樹脂微粒子あるいはポリマーラテックスとしては、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン系樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン系樹脂、パラフィン系樹脂、フッ素系樹脂等を用いることができる。アクリル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、スチレン系樹脂、架橋アクリル樹脂、架橋スチレン系樹脂を好ましい例として挙げるができる。

樹脂微粒子の好ましい例として、自己分散性ポリマー微粒子を挙げることができる。自己分散性ポリマー微粒子とは、他の界面活性剤の不存在下に、ポリマー自身が有する官能

50

基（特に、酸性基又はその塩）によって、水性媒体中で分散状態となりうる高分子ポリマーであって、遊離の乳化剤を含有しない高分子ポリマーの微粒子を意味する。ここで分散状態とは、水性媒体中に高分子ポリマーが液体状態で分散された乳化状態（エマルジョン）、及び、水性媒体中に高分子ポリマーが固体状態で分散された分散状態（サスペンション）の両方の状態を含むものである。本発明では高分子ポリマーが固体状態で分散された分散状態となりうる高分子ポリマーであることが好ましい。

本発明で好ましく用いられる自己分散性ポリマー微粒子は、自己分散性の観点から、親水性の構成単位と芳香族基含有モノマーに由来する構成単位とを含む高分子ポリマーを含むことが好ましい。

【0212】

前記親水性の構成単位は、親水性基含有モノマーに由来するものであれば特に制限はなく、1種の親水性基含有モノマーに由来するものであっても、2種以上の親水性基含有モノマーに由来するものであってもよい。前記親水性基としては、特に制限はなく、解離性基であってもノニオン性親水性基であってもよい。前記親水性基は、自己分散促進の観点、形成された乳化又は分散状態の安定性の観点から、解離性基であることが好ましく、アニオン性の解離基であることがより好ましい。前記解離性基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基などが挙げられ、中でも、インク組成物を構成した場合の定着性の観点から、カルボキシル基が好ましい。解離性基含有モノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸モノマー、不飽和スルホン酸モノマー、不飽和リン酸モノマー等が挙げられる。

不飽和カルボン酸モノマーとして具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、2-メタクリロイルオキシメチルコハク酸等が挙げられる。不飽和スルホン酸モノマーとして具体的には、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-スルホプロピル（メタ）アクリレート、ビス-（3-スルホプロピル）-イタコン酸エステル等が挙げられる。不飽和リン酸モノマーとして具体的には、ビニルホスホン酸、ビニルホスフェート、ビス（メタクリロキシエチル）ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート等が挙げられる。分散安定性、吐出安定性の観点から、不飽和カルボン酸モノマーが好ましく、アクリル酸及びメタクリル酸がより好ましい。

【0213】

前記芳香族基含有モノマーは、芳香族基と重合性基とを含む化合物であれば特に制限はない。前記芳香族基は芳香族炭化水素に由来する基であっても、芳香族複素環に由来する基であってもよい。水性媒体中での粒子形状安定性の観点から、芳香族炭化水素に由来する芳香族基であることが好ましい。また前記重合性基は、縮重合性の重合性基であっても、付加重合性の重合性基であってもよい。本発明においては水性媒体中での粒子形状安定性の観点から、付加重合性の重合性基であることが好ましく、エチレン性不飽和結合を含む基であることがより好ましい。

芳香族基含有モノマーは、芳香族炭化水素に由来する芳香族基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマーであることが好ましく、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーであることがより好ましい。前記芳香族基含有モノマーとしては、例えば、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、スチレン系モノマー等が挙げられる。中でも、ポリマー鎖の親水性と疎水性のバランスとインク定着性の観点から、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及びフェニル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、フェノキシエチル（メタ）アクリレートであることがより好ましく、フェノキシエチルアクリレートであることが特に好ましい。

【0214】

尚、「（メタ）アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味する。自己分散性ポリマー微粒子は、芳香族基含有（メタ）アクリレートモノマーに由来する構成単

10

20

30

40

50

位を含み、その含有量が10質量%～95質量%であることが好ましい。芳香族基含有(メタ)アクリレートモノマーの含有量が10質量%～95質量%であることで、自己乳化又は分散状態の安定性が向上し、更にインク粘度の上昇を抑制することができる。自己分散状態の安定性、芳香環同士の疎水性相互作用による水性媒体中での粒子形状の安定化、粒子の適度な疎水化による水溶性成分量の低下の観点から、15質量%～90質量%であることがより好ましく、15質量%～80質量%であることがより好ましく、25質量%～70質量%であることが特に好ましい。

自己分散性ポリマー微粒子は、例えば、芳香族基含有モノマーからなる構成単位と、解離性基含有モノマーからなる構成単位とから構成することができるが、必要に応じて、その他の構成単位を更に含んで構成することができる。

10

【0215】

前記その他の構成単位を形成するモノマーとしては、前記芳香族基含有モノマーと解離性基含有モノマーと共重合可能なモノマーであれば特に制限はない。中でも、ポリマー骨格の柔軟性やガラス転移温度(T_g)制御の容易さの観点から、アルキル基含有モノマーであることが好ましい。

前記アルキル基含有モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソ*i*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するエチレン性不飽和モノマー；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；*N*-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ヒドロキシブチル(メタ)アクリルアミド等の*N*-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミド；*N*-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-(*n*-、イソ)ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、*N*-(*n*-、イソ)ブトキシエチル(メタ)アクリルアミド等の*N*-アルコキシアルキル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

20

30

本発明における自己分散性ポリマー微粒子を構成する高分子ポリマーの分子量範囲は、質量平均分子量で、3000～20万であることが好ましく、5000～15万であることがより好ましく、10000～10万であることが更に好ましい。質量平均分子量を3000以上とすることで水溶性成分量を効果的に抑制することができる。また、質量平均分子量を20万以下とすることで、自己分散安定性を高めることができる。

【0216】

尚、質量平均分子量は、ゲル透過クロマトグラフ(GPC)によって測定することができる。

40

自己分散性ポリマー微粒子を構成する高分子ポリマーは、ポリマーの親疎水性制御の観点から、芳香族基含有(メタ)アクリレートモノマーを共重合比率として15～90質量%とカルボキシル基含有モノマーとアルキル基含有モノマーとを含み、酸価が25～100であって、質量平均分子量が3000～20万であることが好ましく、芳香族基含有(メタ)アクリレートモノマーを共重合比率として15～80質量%とカルボキシル基含有モノマーとアルキル基含有モノマーとを含み、酸価が25～95であって、質量平均分子量が5000～15万であることがより好ましい。

自己分散性ポリマー微粒子の平均粒径は、10nm～1μmの範囲が好ましく、10～200nmの範囲がより好ましく、20～100nmの範囲が更に好ましく、20～50nmの範囲が特に好ましい。

50

自己分散性ポリマー微粒子の添加量はインクに対して、0.5～20質量%が好ましく、3～20質量%がより好ましく、5～15質量%が更に好ましい。

自己分散性ポリマー微粒子のガラス転移温度 T_g は30以上であることが好ましく、40以上がより好ましく、50以上が更に好ましい。また、ポリマー粒子の粒径分布に関しては、特に制限は無く、広い粒径分布を持つもの、又は単分散の粒径分布を持つもの、いずれでもよい。また、単分散の粒径分布を持つポリマー微粒子を、2種以上混合して使用してもよい。

【0217】

<プリント性を向上させる液体組成物>

本発明には、プリント性を向上させる液体組成物を印字媒体に付与することが好ましい例として挙げることができる。

本発明に用いることができるプリント性を向上させる液体組成物の好ましい一例として、インクのpHを変化させることにより凝集物を生じさせる液体組成物を挙げることができる。このとき、液体組成物のpHは1～6であることが好ましく、pHは2～5であることがより好ましく、pHは3～5であることが更に好ましい。液体組成物の成分として、ポリアクリル酸、酢酸、グリコール酸、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、アスコルビン酸、コハク酸、グルタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、乳酸、スルホン酸、オルトリン酸、ピロリドンカルボン酸、ピロンカルボン酸、ピロールカルボン酸、フランカルボン酸、ビリジンカルボン酸、クマリン酸、チオフェンカルボン酸、ニコチン酸、若しくはこれらの化合物の誘導体、又はこれらの塩等の中から選ばれることが好ましい。これらの化合物は、1種類で使用されてもよく、2種類以上併用されてもよい。

【0218】

また、本発明に用いることができるプリント性を向上させる液体組成物の好ましい一例として、多価金属塩あるいはポリアリルアミンを添加した処理液を挙げることができる。液体組成物の成分として、多価金属塩として周期表の2A属のアルカリ土類金属（例えば、マグネシウムとカルシウム）；周期表の3B属の遷移金属（例えば、ランタン）；周期表の3A属からのカチオン（例えば、アルミニウム）；ランタニド類（例えば、ネオジム）；及びポリアリルアミン、ポリアリルアミン誘導体、を挙げることができる。好ましい例として、カルシウムとマグネシウムを挙げることができる。カルシウム又はマグネシウムの対塩として好ましく採用されるアニオンは、カルボン酸塩（蟻酸、酢酸、安息香酸塩など）、硝酸塩、塩化物、及びチオシアン酸塩を挙げることができる。処理液への添加量として、当該塩は約1～約10質量%、好ましくは約1.5～約7質量%、より好ましくは約2～約6質量%の範囲の量で処理液中に存在させることができる。

【0219】

<インク物性>

本発明のインクの表面張力は、20mN/m以上60mN/m以下であることが好ましい。より好ましくは、20mN以上45mN/m以下であり、更に好ましくは、25mN/m以上40mN/m以下である。

本発明のインクの20での粘度は、1.2mPa・s以上15.0mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは2mPa・s以上13mPa・s未満、更に好ましくは2.5mPa・s以上10mPa・s未満である。

【0220】

<インクジェット記録方法>

本発明に好ましいインクジェット記録方法として、インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、

金属、陶磁器等に画像を形成する。なお、本発明に好ましいインクジェット記録方法として特開 2 0 0 3 - 3 0 6 6 2 3 号公報の段落番号 0 0 9 3 ~ 0 1 0 5 の記載が適用できる。

特に、本発明の水系インクは、サーマルインクジェット記録用として用いられることが、本願発明の効果を十分に発揮する上で好ましい。

【 0 2 2 1 】

画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがって添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特開 2 0 0 2 - 1 6 6 6 3 8 (特願 2 0 0 0 - 3 6 3 0 9 0)、特開 2 0 0 2 - 1 2 1 4 4 0 (特願 2 0 0 0 - 3 1 5 2 3 1)、特開 2 0 0 2 - 1 5 4 2 0 1 (特願 2 0 0 0 - 3 5 4 3 8 0)、特開 2 0 0 2 - 1 4 4 6 9 6 (特願 2 0 0 0 - 3 4 3 9 4 4)、特開 2 0 0 2 - 0 8 0 7 5 9 (特願 2 0 0 0 - 2 6 8 9 5 2) に記載された方法を好ましく用いることができる。

10

【 0 2 2 2 】

本発明に好ましい画像形成方式の一例として、

第一の工程：プリント性を向上させる液体組成物を記録媒体に付与する工程。

第二の工程：前記液体組成物が付与された記録媒体にインク組成物を付与する工程。

その他の工程：その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、乾燥除去工程、加熱定着工程等が挙げられる。前記乾燥除去工程としては、記録媒体に付与されたインク組成物におけるインク溶媒を乾燥除去する以外は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記加熱定着工程としては、前記インクジェット記録方法で用いられるインク中に含まれるラテックス粒子を溶融定着する以外は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

20

【 0 2 2 3 】

本発明に好ましい画像形成方式のもう一つの例として、

第一の工程：プリント性を向上させる液体組成物を中間転写体に付与する工程。

第二の工程：前記液体組成物が付与された中間転写体にインク組成物を付与する工程。

第三の工程：前記中間転写体に形成されたインク画像を記録媒体に転写する工程。

その他の工程：その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、乾燥除去工程、加熱定着工程等が挙げられる。

30

【 実施例 】

【 0 2 2 4 】

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

本発明のアゾ顔料は、下記顔料の合成例 1 で説明する P i g . - 1 の合成方法に準じて合成することが可能である。

【 0 2 2 5 】

[合成例 1]

(顔料の合成)

例示化合物 (P i g . - 1) の合成

例示化合物 (P i g . - 1) の合成スキームを下記に示す。

40

【 0 2 2 6 】

【化 3 6】

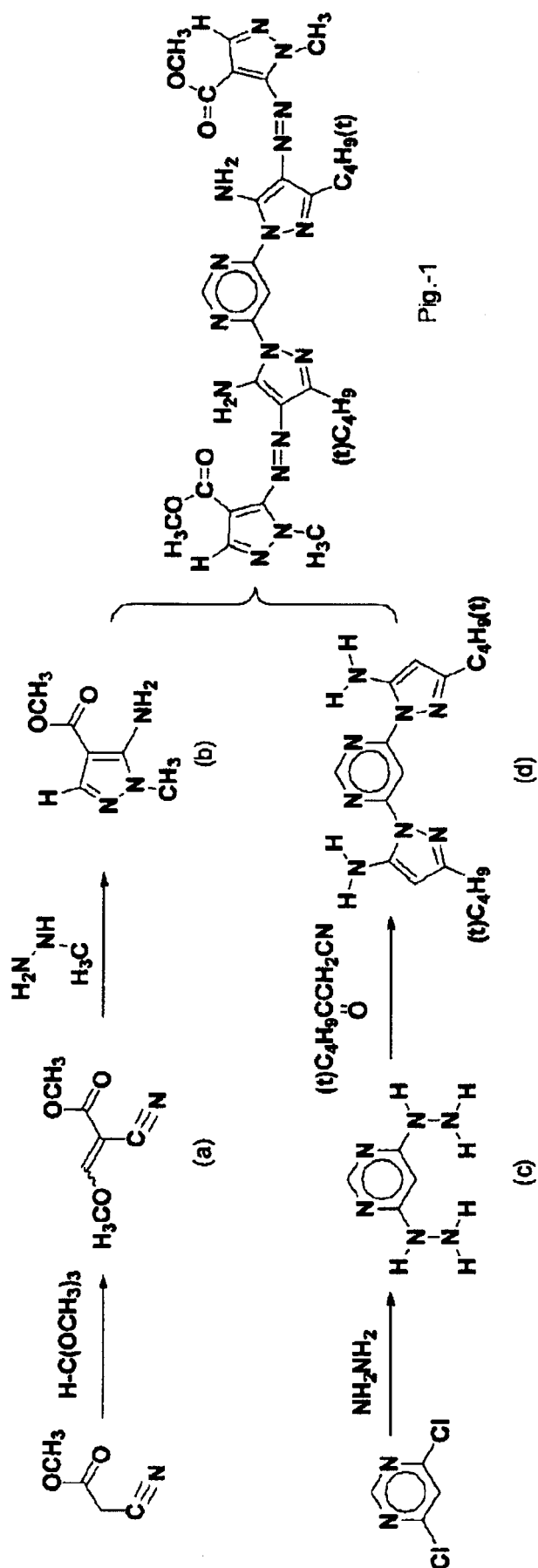


Fig. 1

【 0 2 2 7 】

(1) 中間体 (a) の合成

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

^1H -NMR (300 MHz、 CDCl_3) 7.96 (s, 1H), 4.15 (s, 3H), 3.81 (s, 3H)

【0228】

10

(2) 中間体 (b) の合成

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

^1H -NMR (300 MHz、 CDCl_3) 7.60 (s, 1H), 4.95 (brs, 2H), 3.80 (s, 3H) 3.60 (s, 3H)

【0229】

20

(3) 中間体 (c) の合成

ヒドラジン 1 水和物 130 mL に メタノール 100 mL を加えて 10 (内温) に冷却し、この混合液に 4, 6 - ジクロロピリミジン 50.0 g (336 ミリモル) を徐々に添加 (内温 20 以下) した後、50 に加熱して 4 時間 30 分撹拌した。反応液から析出した結晶をろ取、イソプロパノールでかけ洗い後、乾燥を行い前記中間体 (c) を 43.1 g (白色粉末、収率 92%) で得た。得られた中間体 (c) の NMR 測定結果は以下の通りである。

^1H -NMR (300 MHz、d - DMSO) 7.82 (s, 1H), 7.55 (s, 2H), 5.96 (s, 1H), 4.12 (s, 4H)

【0230】

30

(4) 中間体 (d) の合成

中間体 (c) 35.0 g (0.25 モル)、ピバロイルアセトニトリル 68.8 g (0.55 モル) に水 900 mL を加えて室温で撹拌した。この懸濁液に 1 M 塩酸水を pH 3 になるように滴下した後、50 に加熱して 8 時間撹拌した。この反応液に 8 M 水酸化カリウム水溶液を滴下して pH 8 に調整して、更に 1 M 塩酸水を滴下して pH 6 に調整して析出した結晶をろ取、イソプロパノールでかけ洗い後、乾燥を行い前記中間体 (d) を 83.0 g (白色粉末、収率 94%) で得た。得られた中間体 (d) の NMR 測定結果は以下の通りである。

^1H -NMR (300 MHz、d - DMSO) 8.73 (s, 1H), 7.97 (s, 1H), 6.88 (s, 4H), 5.35 (s, 2H), 1.22 (s, 18H)

【0231】

40

(5) 例示化合物 (Fig. - 1) の合成

濃硫酸 4.1 mL に酢酸 18.5 mL を加えて氷冷で撹拌し、40% ニトロシル硫酸 3.85 g (12.1 ミリモル) を滴下した。この混合液に中間体 (b) 1.71 g (11.0 ミリモル) を徐々に添加 (内温 0 以下) した後、0 で 2 時間撹拌した。この反応液に尿素 150 mg を添加し、更に 0 で 15 分撹拌して、ジアゾ液 A を調製した。

中間体 (d) にメタノール 50 mL を加えて加熱溶解させた後、氷冷で撹拌した混合液に前記ジアゾ液 A をゆっくり滴下した (内温 10 以下)。この反応液を室温で 2 時間撹拌した後、析出した結晶をろ取、メタノールでかけ洗いして前記例示化合物 (Fig. - 1) の粗結晶を得た。更に前記粗結晶に水を加えて撹拌した後、この懸濁液を水酸化ナトリウム水溶液で pH 7 に調整し、更にジメチルアセトアミド 20 mL を加えて、80 で

50

2時間攪拌した。析出した結晶をろ取、更にメタノールで懸濁洗浄し得られた結晶をろ取、乾燥して例示化合物（P i g . - 1）を2.0g（黄色粉末、収率79%）で得た。

【0232】

[合成例2]

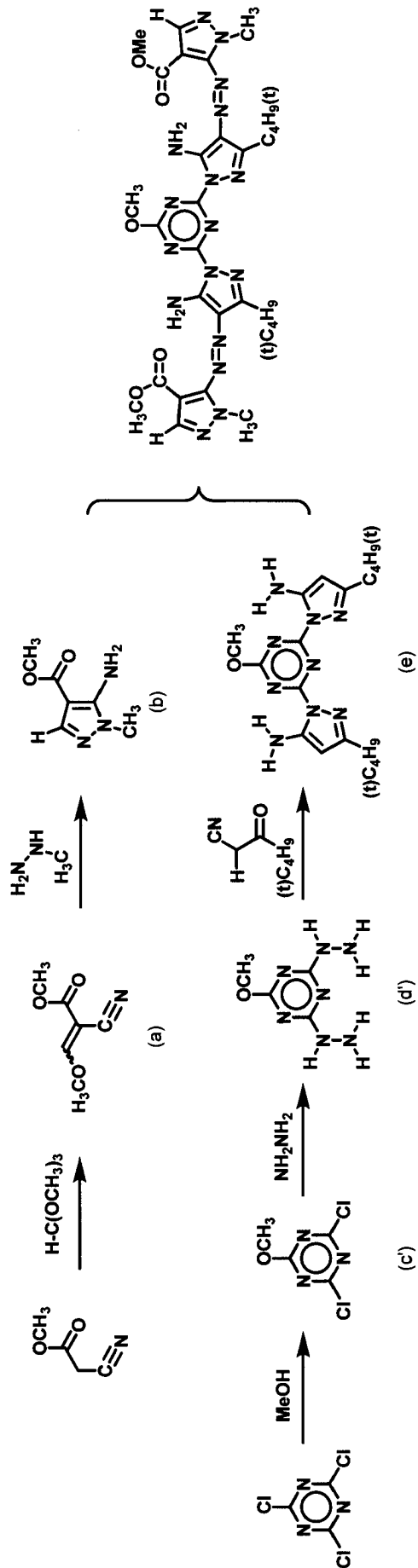
（顔料の合成）

（例示化合物（P i g . - 18）の合成）

例示化合物（P i g . - 18）の合成スキームを下記に示す。

【0233】

【化 3 7】



【 0 2 3 4 】

10

20

30

40

50

(1) 中間体 (a) の合成

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

^1H -NMR (300 MHz、 CDCl_3) 7.96 (s, 1H), 4.15 (s, 3H), 3.81 (s, 3H)

【0235】

10

(2) 中間体 (b) の合成

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

^1H -NMR (300 MHz、 CDCl_3) 7.60 (s, 1H), 4.95 (br s, 2H), 3.80 (s, 3H), 3.60 (s, 3H)

【0236】

20

(3) 中間体 (c') の合成

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

^1H -NMR (300 MHz、 CDCl_3) 4.14 (s, 3H)

【0237】

(4) 中間体 (d') の合成

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

【0238】

30

(5) 中間体 (e) の合成

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

^1H -NMR (300 MHz、d-DMSO) 7.00 (s, 4H), 5.35 (s, 2H), 4.05 (s, 3H), 5.35 (s, 2H), 1.22 (s, 18H)

【0239】

40

(6) 例示化合物 (Pig. - 18) の合成

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

50

加し、同温度にて15分間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に、中間体(e)11.6gをメタノール405mLに室温にて完溶させ、氷冷して内温を-3℃に冷却した。同温にて、上述のジアゾニウム塩溶液を内温が3℃以下になるように分割添加し、添加終了後、2時間攪拌した。氷浴をはずし、室温にて10分間攪拌した後、析出した結晶を濾別し、メタノール150mLでかけ洗いし、更に水100mLでかけ洗いした。得られた結晶を乾燥せずに水750mLに懸濁させ、8規定の水酸化カリウム水溶液を添加して、pHを5.7にした。室温にて20分間攪拌した後、得られた結晶を濾別し、水で十分にかき洗いしたのち、メタノール80mLでかけ洗いした。得られた結晶を室温にて、12時間乾燥させ、例示化合物(Pig.-18)を20.3g得た。収率94.0%

【0240】

10

[合成例3]

(ビニルポリマー(P-1)の合成)

(ビニルポリマーの合成)

下記モノマー組成の成分を全量が100質量部になるように混合し、更に重合開始剤として2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1質量部添加し、窒素ガス置換を十分に行い、合成混合液を得た。

【0241】

フェノキシエチルメタクリレート	55質量部	
メチルメタクリレート	35質量部	
メタクリル酸	10質量部	20
2-メルカプトエタノール	0.1質量部	

【0242】

次に、メチルエチルケトン100質量部を窒素雰囲気下で攪拌しながら75℃まで昇温させた。75℃、攪拌状態で上記合成混合液を3時間にわたって滴下した。更に75℃、攪拌状態で5時間反応を続けた。その後、反応合成物を25℃まで自然冷却した後、固形分が50%になるようにメチルエチルケトンを加えて希釈し、質量平均分子量41000のビニルポリマー溶液を得た。

【0243】

[合成例4]

(ビニルポリマー(P-2)の合成)

上記ビニルポリマー(P-1)の合成において、モノマー組成の成分を下記組成に変更した以外は、同様にしてビニルポリマー(P-2)を合成した。質量平均分子量は36000であった。

【0244】

フェノキシエチルメタクリレート	52質量部	
メチルメタクリレート	33質量部	
メタクリル酸	15質量部	
2-メルカプトエタノール	0.1質量部	

【0245】

[実施例1]

40

(例示化合物Pig.-18のソルベントソルトミリング処理)

以下の組成となるように、スーパーミキサーに粗アゾ顔料及び食塩を投入して混合した。スーパーミキサーを回転させながらジエチレングリコールを少しずつ添加して以下の組成のPig.-18の混合物(以下、「予備混合物」ということがある)を調製した。

<微細化黄色顔料(Pig.-Y18)の組成>

例示化合物(Pig.-18)	100質量部
食塩(ナクルUM-5、ナйка塩業(株)製、粒子径5μm)	1500質量部
ジエチレングリコール(DEG)	300質量部

【0246】

続いて、連続式1軸混練機(浅田鉄工(株)製、ミラクルCKK-L)の磨砕部及び押

50

出部の5箇所の温度を15～20 に、軸回転数40rpmに設定し、上記で得られた予備混合物を投入し、混練物を得た。この時、電流値(負荷)は約5Aで、吐出量は45g/分、吐出物の温度は17 であつた。

こうして得られた混練物1,000質量部を80 に加温した純水5,000質量部へ投入してクリアミックスを用いて攪拌処理を行った後、濾過及び十分に水洗をして食塩及びジエチレングリコールを除去し、固形分量が25質量%になるように調製した微細化黄色顔料のウェットケーキ(Pig-Y18、アゾ顔料磨砕物)を得た。

(15質量%の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)の調製)

上記のソルベントソルトミリング処理後の微細化黄色顔料のウェットケーキ(Pig-Y18、アゾ顔料磨砕物)を用い、以下の組成となるように混合し、クレアミックス(MTECHNIQUE社製;CLM-0.8S、15000rpm)で15分間予備分散し、さらに高圧ホモジナイザー(みづほ工業(株)製;マイクロフルイダイザーM-140K、150MPa)で3パス分散処理した。続いて、得られた分散物を減圧下、56 でメチルエチルケトンを除去し、イオン交換水を加え、例示化合物(Pig.-18)の濃度が15.0質量%となるよう顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体を調製した。

得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)について、ナノトラック粒度分布測定装置UPA-EX150(日機装(株)製)を用い、動的光散乱法により平均粒子径を測定した。測定は、顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体30μlに対してイオン交換水10mlを加えて測定用サンプル液を調製し、これを25 に調温して行ない、体積平均粒子径Mvが84nmであつた。

得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)について、R100型粘度計(東機産業社製)を用い、25 、コーンの回転数100rpmの条件により測定し、粘度が2.4mPasであつた。

得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)について、東亜DKK(株)製pHメータ-WM-50EGを用い、25 で測定したところ、9.1であつた。

【0247】

<顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)の組成>

アゾ顔料磨砕物(Pig.-Y18)	60.0質量部
ビニルポリマー(P-1)	4.5質量部
メチルエチルケトン	9.4質量部
1mol/L NaOH水溶液	5.5質量部
イオン交換水	20.6質量部

【0248】

(インクジェット記録用水性インク組成物(1)の調製)

次に、得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)を用い、以下の組成にて水性インク組成物(1)を調製した。東亜DKK(株)製pHメータ-WM-50EGにて、水性インク組成物(1)のpHを25 で測定したところ、7.6であつた。

【0249】

(水性インク組成物(1)の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)	35質量部
1,2-ヘキサンジオール	4質量部
グリセリン	8質量部
2-ピロリドン	4質量部
オルフィンE1010(日信化学工業(株)製)	1質量部
フェニルホスホン酸	0.1質量部
イオン交換水	残部(組成物の合計が100質量部となる量)

【0250】

[実施例2]

以下に示す組成にて水性インク組成物(2)を調製した。実施例1と同様に水性インク組成物(2)のpHを25 で測定したところ、7.8であつた。

【 0 2 5 1 】

(水性インク組成物(2)の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)	35質量部
1,2-ヘキサンジオール	4質量部
グリセリン	8質量部
2-ピロリドン	4質量部
オルフィンE1010(日信化学工業(株)製)	1質量部
エチルホスホン酸	0.1質量部
イオン交換水	残部(組成物の合計が100質量部となる量)

【 0 2 5 2 】

10

[実施例3]

以下に示す組成にて水性インク組成物(3)を調製した。実施例1と同様に水性インク組成物(3)のpHを25で測定したところ、8.7であった。

(水性インク組成物(3)の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)	35質量部
1,2-ヘキサンジオール	4質量部
グリセリン	8質量部
2-ピロリドン	4質量部
トリエタノールアミン	1質量部
オルフィンE1010(日信化学工業(株)製)	1質量部
化合物(A)	0.1質量部
イオン交換水	残部(組成物の合計が100質量部となる量)

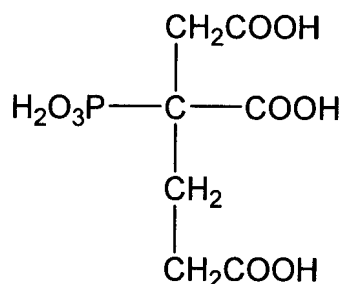
20

【 0 2 5 3 】

なお、化合物(A)は、以下の構造の化合物を指す。

【 0 2 5 4 】

【化38】



30

【 0 2 5 5 】

[実施例4]

以下に示す組成にて水性インク組成物(4)を調製した。実施例1と同様に水性インク組成物(4)のpHを25で測定したところ、7.7であった。

40

【 0 2 5 6 】

(水性インク組成物(4)の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)	35質量部
グリセリン	8質量部
エチレングリコール	8質量部
オルフィンE1010(日信化学工業(株)製)	1質量部
フェニルホスホン酸	0.1質量部
イオン交換水	残部(成物の合計が100質量部となる量)

【 0 2 5 7 】

[実施例5]

50

以下に示す組成にて水性インク組成物(5)を調製した。実施例1と同様に水性インク組成物(5)のpHを25で測定したところ、7.7であった。

【0258】

(水性インク組成物(5)の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)	35質量部	
グリセリン	8質量部	
エチレングリコール	8質量部	
オルフィンE1010(日信化学工業(株)製)	1質量部	
エチルホスホン酸	0.1質量部	
イオン交換水	残部(組成物の合計が100質量部となる量)	10

【0259】

[実施例6]

以下に示す組成にて水性インク組成物(6)を調製した。実施例1と同様に水性インク組成物(6)のpHを25で測定したところ、7.8であった。

【0260】

(水性インク組成物(6)の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)	35質量部	
グリセリン	8質量部	
ジエチレングリコール	4質量部	
イソプロピルアルコール	4質量部	20
オルフィンE1010(日信化学工業(株)製)	1質量部	
フェニルホスホン酸	0.1質量部	
イオン交換水	残部(組成物の合計が100質量部となる量)	

【0261】

[実施例7]

以下に示す組成にて水性インク組成物(7)を調製した。実施例1と同様に水性インク組成物(7)のpHを25で測定したところ、7.7であった。

【0262】

(水性インク組成物(7)の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)	35質量部	30
グリセリン	10質量部	
トリエチレングリコール	4質量部	
PEG(300)	2質量部	
オルフィンE1010(日信化学工業(株)製)	1質量部	
フェニルホスホン酸	0.1質量部	
イオン交換水	残部(組成物の合計が100質量部となる量)	

【0263】

[実施例8]

以下に示す組成にて水性インク組成物(8)を調製した。実施例1と同様に水性インク組成物(8)のpHを25で測定したところ、8.9であった。

【0264】

(水性インク組成物(8)の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体(1)	35質量部	
グリセリン	8質量部	
2-ピロリドン	4質量部	
1,2-ヘキサンジオール	4質量部	
トリエタノールアミン	1質量部	
オルフィンE1010(日信化学工業(株)製)	1質量部	
フェニルホスホン酸	0.1質量部	
イオン交換水	残部(組成物の合計が100質量部となる量)	50

【 0 2 6 5 】

[実施例 9]

(1 5 質量 % の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (2) の調製)

実施例 1 のソルベントソルトミリング処理後の微細化黄色顔料のウェットケーキ (P i g - Y 1 8 、アゾ顔料磨砕物) を用い、以下の組成となるように混合し、ビーズミルで 0 . 1 m m φ ジルコニアビーズを用いて 6 時間分散した。続いて、得られた分散物を減圧下、 5 6 でメチルエチルケトンを除去し、イオン交換水を加え、例示化合物 (P i g . - 1 8) の濃度が 1 5 . 0 質量 % となるよう顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体を調製した。得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (2) について、東亜 D K K (株) 社製 p H メーター W M - 5 0 E G を用い、 2 5 で測定したところ、 8 . 7 であった。

10

【 0 2 6 6 】

< 顔料含有ビニルポリマーの水分散体 (2) の組成 >

アゾ顔料磨砕物 (P i g . - Y 1 8)	: 6 0 . 0 質量部
ビニルポリマー (P - 1)	: 4 . 5 質量部
メチルエチルケトン	: 9 . 4 質量部
1 m o l / L N a O H 水溶液	: 5 . 5 質量部
イオン交換水	: 2 0 . 6 質量部

【 0 2 6 7 】

次に、得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (2) を用い、以下に示す組成にて水性インク組成物 (9) を調製した。東亜 D K K (株) 社製 p H メーター W M - 5 0 E G をにて、水性インク組成物 (9) の p H を 2 5 で測定したところ、 7 . 7 であった。

20

【 0 2 6 8 】

(水性インク組成物 (9) の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (2)	3 5 質量部
1 , 2 - ヘキサンジオール	4 質量部
グリセリン	8 質量部
2 - ピロリドン	4 質量部
オルフィン E 1 0 1 0 (日信化学工業 (株) 製)	1 質量部
フェニルホスホン酸	0 . 1 質量部
イオン交換水	残部 (組成物の合計が 1 0 0 質量部となる量)

30

【 0 2 6 9 】

[実施例 1 0]

以下に示す組成にて水性インク組成物 (1 0) を調製した。実施例 1 と同様に水性インク組成物 (1 0) の p H を 2 5 で測定したところ、 8 . 0 であった。

【 0 2 7 0 】

(水性インク組成物 (1 0) の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (1)	3 5 質量部
1 , 2 - ヘキサンジオール	4 質量部
グリセリン	8 質量部
2 - ピロリドン	4 質量部
オルフィン E 1 0 1 0 (日信化学工業 (株) 製)	1 質量部
フェニルホスホン酸	0 . 0 5 質量部
イオン交換水	残部 (組成物の合計が 1 0 0 質量部となる量)

40

【 0 2 7 1 】

[実施例 1 1]

実施例 1 の 1 5 質量 % の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (1) の調製と同様に、以下の組成の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (3) を作製した。得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (3) について、東亜 D K K (株) 社製 p H メーター W M - 5 0 E G を用い、 2 5 で測定したところ、 8 . 8 であった。

50

【 0 2 7 2 】

(顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (3) の組成)

例示化合物 (P i g . - 1)	1 5 . 0 質量部
ビニルポリマー (P - 1)	4 . 5 質量部
メチルエチルケトン	9 . 4 質量部
1 m o l / L N a O H 水溶液	5 . 5 質量部
イオン交換水	6 5 . 6 質量部

【 0 2 7 3 】

次に、得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (3) を用い、以下に示す組成にて水性インク組成物 (1 1) を調製した。東亜 D K K (株) 社製 p H メーター W M - 5 0 E G をにて、水性インク組成物 (1 1) の p H を 2 5 で測定したところ、 7 . 7 であった。

10

【 0 2 7 4 】

(水性インク組成物 (1 1) の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (3)	3 5 質量部
1 , 2 - ヘキサンジオール	4 質量部
グリセリン	8 質量部
2 - ピロリドン	4 質量部
オルフィン E 1 0 1 0 (日信化学工業 (株) 製)	1 質量部
フェニルホスホン酸	0 . 1 質量部
イオン交換水	残部 (組成物の合計が 1 0 0 質量部となる量)

20

【 0 2 7 5 】

[実施例 1 2]

実施例 1 の 1 5 質量 % の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (1) の調製と同様に、以下の組成の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (4) を作製した。得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (4) について、東亜 D K K (株) 社製 p H メーター W M - 5 0 E G を用い、 2 5 で測定したところ、 8 . 6 であった。

【 0 2 7 6 】

(顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (4) の組成)

例示化合物 (P i g . - 1 8)	1 5 . 0 質量部
ビニルポリマー (P - 2)	4 . 5 質量部
メチルエチルケトン	9 . 4 質量部
1 m o l / L N a O H 水溶液	5 . 5 質量部
イオン交換水	6 5 . 6 質量部

30

【 0 2 7 7 】

次に、得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (4) を用い、以下に示す組成にて水性インク組成物 (1 2) を調製した。東亜 D K K (株) 社製 p H メーター W M - 5 0 E G をにて、水性インク組成物 (1 2) の p H を 2 5 で測定したところ、 7 . 4 であった。

【 0 2 7 8 】

(水性インク組成物 (1 2) の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (4)	3 5 質量部
1 , 2 - ヘキサンジオール	4 質量部
グリセリン	8 質量部
2 - ピロリドン	4 質量部
オルフィン E 1 0 1 0 (日信化学工業 (株) 製)	1 質量部
フェニルホスホン酸	0 . 1 質量部
イオン交換水	残部 (組成物の合計が 1 0 0 質量部となる量)

40

【 0 2 7 9 】

[実施例 1 3]

50

(1 5 質量%の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (5) の調製)

実施例 9 の顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (2) の調製において、ソルベントソルトミリング処理を行っていない例示化合物 P i g . - 1 8 を用いた以外は実施例 9 と同様に、例示化合物 (P i g . - 1 8) の濃度が 1 5 . 0 質量%となるよう顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (5) を調製した。

【 0 2 8 0 】

次に、得られた顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (5) を用い、以下に示す組成にて水性インク組成物 (1 3) を調製した。東亜 D K K (株) 社製 p H メーター W M - 5 0 E G をにて、水性インク組成物 (1 3) の p H を 2 5 で測定したところ、 7 . 7 であった。

10

【 0 2 8 1 】

(水性インク組成物 (1 3) の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (5)	3 5 質量部
1 , 2 - ヘキサンジオール	5 質量部
グリセリン	1 0 質量部
2 - ピロリドン	5 質量部
トリエタノールアミン	0 . 5 質量部
オルフィン E 1 0 1 0 (日信化学工業 (株) 製)	1 質量部
フェニルホスホン酸	0 . 1 質量部
イオン交換水	残部 (組成物の合計が 1 0 0 質量部となる量)

20

【 0 2 8 2 】

[比較例 1]

顔料として C . I . ピグメントイエロー 7 4 顔料を用い、特開 2 0 0 0 - 2 3 9 5 9 4 号公報の段落番号 [0 0 5 3] ~ [0 0 5 9] に記載の合成例にしたがってビニルポリマーを合成して顔料含有分散液を作製し、本発明の実施例 1 の方法に従ってこれを含有する以下の組成の水性インク組成物 (1 4) を調製した。東亜 D K K (株) 社製 p H メーター W M - 5 0 E G をにて、水性インク組成物 (1 4) の p H を 2 5 で測定したところ、 8 . 7 であった。

【 0 2 8 3 】

(水性インク組成物 (1 4) の組成)

顔料含有分散液 (顔料濃度 1 5 質量%)	3 5 質量部
1 , 2 - ヘキサンジオール	4 質量部
グリセリン	8 質量部
2 - ピロリドン	4 質量部
オルフィン E 1 0 1 0 (日信化学工業 (株) 製)	1 質量部
フェニルホスホン酸	0 . 1 質量部
イオン交換水	残部 (組成物の合計が 1 0 0 質量部となる量)

30

【 0 2 8 4 】

[比較例 2]

顔料として本発明の顔料例示化合物 (P i g . - 1 8) を用い、ビニルポリマーとして D i s p e r b y k 1 8 7 (ビックケミー・ジャパン (株) 製、水溶性高分子分散剤 (多官能ポリマー)) を用いて分散液を作製し、本発明の実施例 1 の方法に従ってこれを含有する以下の組成の水性インク組成物 (1 5) を調製した。東亜 D K K (株) 社製 p H メーター W M - 5 0 E G をにて、水性インク組成物 (1 5) の p H を 2 5 で測定したところ、 8 . 4 であった。D i s p e r b y k 1 8 7 は、本発明に係る B 成分に該当しない。

40

【 0 2 8 5 】

(水性インク組成物 (1 5) の組成)

顔料含有分散液 (顔料濃度 1 5 質量%)	3 5 質量部
1 , 2 - ヘキサンジオール	4 質量部
グリセリン	8 質量部

50

2 - ピロリドン	4 質量部
オルフィン E 1 0 1 0 (日信化学工業 (株) 製)	1 質量部
フェニルホスホン酸	0 . 1 質量部
イオン交換水	残部 (組成物の合計が 1 0 0 質量部となる量)

【 0 2 8 6 】

[比較例 3]

以下の組成で、実施例 1 の方法に従って水性インク組成物 (1 6) を調製した。東亜 D K K (株) 社製 pH メーター WM - 5 0 E G をにて、水性インク組成物 (1 6) の pH を 2 5 で測定したところ、 8 . 5 であった。

【 0 2 8 7 】

10

(水性インク組成物 (1 6) の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (1)	3 5 質量部
グリセリン	8 質量部
ジエチレングリコール	4 質量部
イソプロピルアルコール	4 質量部
オルフィン E 1 0 1 0 (日信化学工業 (株) 製)	1 質量部
イオン交換水	残部 (組成物の合計が 1 0 0 質量部となる量)

【 0 2 8 8 】

[比較例 4]

以下の組成で、実施例 1 の方法に従って水性インク組成物 (1 7) を調製した。東亜 D K K (株) 社製 pH メーター WM - 5 0 E G をにて、水性インク組成物 (1 7) の pH を 2 5 で測定したところ、 6 . 4 であった。

【 0 2 8 9 】

20

(水性インク組成物 (1 7) の組成)

顔料含有ビニルポリマー粒子の水分散体 (1)	3 5 質量部
1 , 2 - ヘキサンジオール	4 質量部
グリセリン	8 質量部
2 - ピロリドン	4 質量部
オルフィン E 1 0 1 0 (日信化学工業 (株) 製)	1 質量部
フェニルホスホン酸	0 . 4 質量部
イオン交換水	残部 (組成物の合計が 1 0 0 質量部となる量)

30

【 0 2 9 0 】

水性インク組成物 (1) ~ (1 7) 中の顔料濃度は、いずれも 5 質量 % であった。

【 0 2 9 1 】

(吐出精度評価)

作製した水性インク組成物 (1) ~ (1 7) について、インクジェット記録装置としてインクジェットプリンター B J - F 8 5 0 (キヤノン (株) 社製) を用い、イエロー単色ベタ画像を印字した 3 0 環境にてベタ及び罫線パターンの連続印字を行った。連続印字前にノズルチェックを行い、充填性を確認したあとに評価を開始した。記録媒体として富士ゼロックス社製 X e r o x 4 0 2 4 を用いた。印字中にドット抜けまたはインクの飛び散りや曲がり等による乱れが生じた際、回復動作としてクリーニングを都度行った。A 4 サイズで連続印刷 1 0 0 ページ中に要したクリーニング回数を結果とし、下記の基準に従って評価した。評価結果を表 1 に示す。

40

【 0 2 9 2 】

< 評価基準 >

A : クリーニング回数ゼロ。
 B : クリーニング回数 1 ~ 3 回。
 C : クリーニング回数 4 回以上。

【 0 2 9 3 】

(光沢度)

50

作製した顔料インク組成物を用い、イエロー単色ベタ画像を印字した。記録媒体として富士フイルム社製画彩写真仕上げProを用いた。イエロー単色ベタ画像部それぞれについて、JIS Z 8741 (1997年)に従い、デジタル変角光度計(商品名:UGV-5D、スガ試験機(株)製)を用いて、光学濃度1.0付近の画像の、入射角45°、受光角45°での光沢度を測定し、下記の基準に従って評価した。

<評価基準>

A・・・45°光沢度が、70%以上。

B・・・45°光沢度が、70%未満。

【0294】

(光沢度変化)

作製した顔料インク組成物をPET製容器に入れて密栓し65℃恒温槽中で21日間保存し、保存前後の顔料インク組成物を用い、Dmaxのイエロー単色ベタ画像を印字した。記録媒体として富士フイルム社製画彩写真仕上げProを用いた。イエロー単色ベタ画像部それぞれについて、JIS Z 8741 (1997年)に従い、デジタル変角光度計(商品名:UGV-5D、スガ試験機(株)製)を用いて、入射角45°、受光角45°での光沢度を測定し、下記の基準に従って評価した。

【0295】

<評価基準>

A・・・45°光沢度が、保存前の値の±5%未満。

B・・・45°光沢度が、保存前の値の-5%以上~-10%未満。

C・・・45°光沢度が、保存前の値の-10%以下。

【0296】

【表1】

	吐出精度	光沢度	光沢度変化
実施例1	A	A	A
実施例2	A	A	A
実施例3	A	A	A
実施例4	A	A	A
実施例5	A	A	A
実施例6	A	A	A
実施例7	A	A	A
実施例8	A	A	A
実施例9	A	A	A
実施例10	A	A	A
実施例11	A	A	A
実施例12	A	A	A
実施例13	A	A	A
比較例1	B	A	B
比較例2	C	B	B
比較例3	B	B	B
比較例4	C	B	C

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 4 1 M	5/00	(2006.01)	B 4 1 M 5/00 E
B 4 1 J	2/01	(2006.01)	B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

(72)発明者 山本 宏
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 増永 淳司

(56)参考文献 特開2007-197480(JP,A)
 特開2009-235113(JP,A)
 特表2009-544775(JP,A)
 特開2010-077400(JP,A)
 特開2008-179778(JP,A)
 特開2007-161850(JP,A)
 特開2007-262382(JP,A)
 特許第3896921(JP,B2)
 特開2006-117773(JP,A)
 特表2002-501557(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 9 D 1 1 / 0 0
 B 4 1 J 2 / 0 1
 B 4 1 M 5 / 0 0
 C 0 9 B 3 3 / 1 2
 C 0 9 B 6 7 / 2 0
 C 0 9 B 6 7 / 4 4
 C 0 9 B 6 7 / 4 6