(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3579434号
(P3579434)
(45)発行日　平成16年10月20日(2004.10.20)　(24)登録日　平成16年7月23日(2004.7.23)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C09D 11/00　C09D 11/00
C09D 11/02　C09D 11/02

請求項の数 2　(全 12 頁)

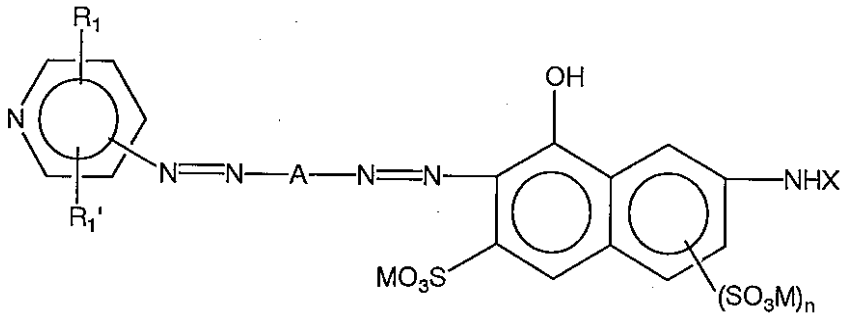
(21)出願番号　特願平4-344708
(22)出願日　平成4年12月24日(1992.12.24)
(65)公開番号　特開平6-192603
(43)公開日　平成6年7月12日(1994.7.12)
審査請求日　平成11年8月9日(1999.8.9)
審判番号　不服2002-661(P2002-661/J1)
審判請求日　平成14年1月15日(2002.1.15)

(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝五丁目３３番８号
(74)代理人　100103997
弁理士　長谷川　曉司
(72)発明者　佐野　秀雄
神奈川県横浜市緑区鴨志田町１０００番地
三菱化成株式会社総合研究所内
(72)発明者　村田　勇吉
神奈川県横浜市緑区鴨志田町１０００番地
三菱化成株式会社総合研究所内
(72)発明者　米山　富雄
神奈川県横浜市緑区鴨志田町１０００番地
三菱化成株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】記録液及びインクジェット記録用色素

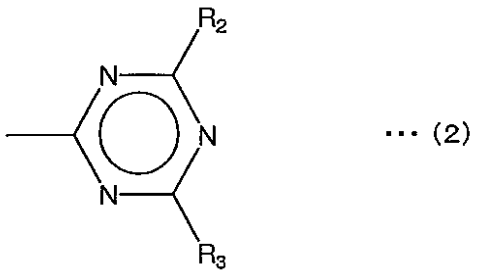
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水性媒体と下記一般式（１）
【化１】



…(1)

（式中、Ａは置換基を有していてもよいフェニレン基又はナフチレン基を示し、R_1，R_1'はそれぞれ水素原子、アルキル基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、又は、アシルアミノ基を示し、Ｘは水素原子、アルキル基、アシル基、－SO_3M基もしくは－ＣＯＯＭ基で置換されていてもよいフェニル基、－ＣＯＯＭ基で置換されているアルキル基、ヒドロキシアルキル基、又は下記の一般式（２）の置換されたトリアジニル基を示し、Ｍはアルカリ金属、アンモニウム基又は有機アミンを示し、ｎは０又は１の数を示す。）

【化２】



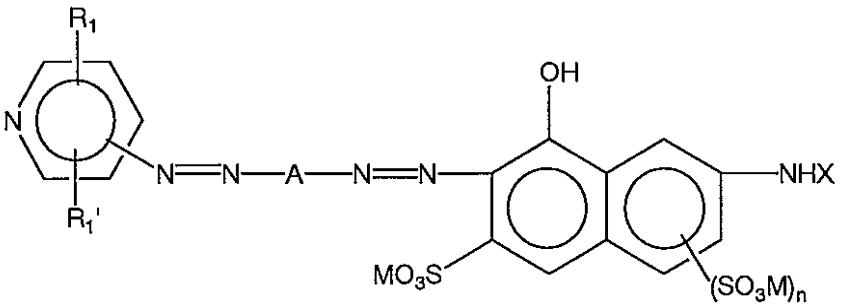
・・・(2)

（式中、Ｒ$_2$及びＲ$_3$は、塩素原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよい低級アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はモルホリル基を示す。）で表わされる染料の少なくとも１種を含有することを特徴とする記録液。

【請求項２】

下記一般式（１）

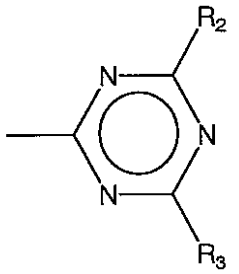
【化３】



・・・(1)

（式中、Ａは置換基を有していてもよいフェニレン基又はナフチレン基を示し、Ｒ$_1$，Ｒ$_1$′はそれぞれ水素原子、アルキル基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、又は、アシルアミノ基を示し、Ｘは水素原子、アルキル基、アシル基、－ＳＯ$_3$Ｍ基もしくは－ＣＯＯＭ基で置換されていてもよいフェニル基、－ＣＯＯＭ基で置換されているアルキル基、ヒドロキシアルキル基、又は下記の一般式（２）の置換されたトリアジニル基を示し、Ｍはアルカリ金属、アンモニウム基又は有機アミンを示し、ｎは０又は１の数を示す。）

【化４】



・・・(2)

（式中、Ｒ$_2$及びＲ$_3$は、塩素原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよい低級アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はモルホリル基を示す。）で表わされることを特徴とするインクジェット記録用色素。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は記録液及び色素に関するものである。詳しくはインクジェット記録に適した記録液及び色素に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

直接染料や酸性染料等の水溶性染料を含む記録液の液滴を、微小な吐出オリフィスから飛

翔させて記録を行う、所謂インクジェット記録方法が実用化されている。
この記録液の溶剤に関しては、電子写真用紙等のＰＰＣ（プレイン　ペーパーコピア）用紙、ファンホールド紙（コンピューター等の連続用紙）等の一般事務用に汎用される記録紙に対する定着が速く、しかも印字品位が良好であること、即ち印字に滲みがなく輪郭がはっきりしていることが要求されると共に、保存時の安定性も優れていることが必要であり、使用できる溶剤が著しく制限される。

【０００３】

一方、記録液用の染料に関しては、上記のような限られた溶剤に対して充分な溶解性を有すると共に、長期間保存した場合にも安定であり、また印字された画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐光性に優れていること等が要求されるが、これ等の多くの要求を同時に満足させることは困難である。
このため種々の方法（例えば特開昭５５－１４４０６７号、特開昭５５－１５２７４７号、特開昭５７－２０７６６０号、特開昭５８－１４７４７０号、特開昭６２－１９０２６９号、特開昭６２－１９０２７１号、特開昭６２－１９０２７２号、特開昭６２－２５００８２号、特開昭６２－２４６９７５号、特開昭６２－２５７９７１号、特開昭６２－２８８６５９号、特開昭６３－８４６３号、特開昭６３－２２８６７号、特開昭６３－２２８７４号、特開昭６３－３０５６７号、特開昭６３－３３４８４号、特開昭６３－６３７６４号、特開昭６３－１０５０７９号、特開昭６４－３１８７７号、特開平１－９３３８９号、特開平１－２１０４６４号、特開平２－１４０２７０号、特開平３－１６７２７０号、特開平３－２００８８２号等）が提案されているが、性能上市場の要求を充分に満足するには至っていない。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

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

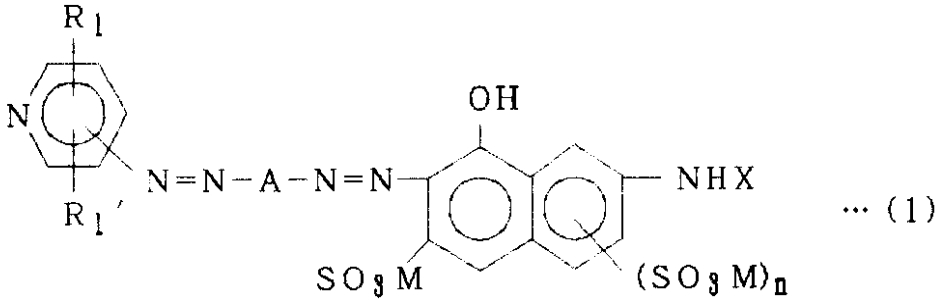
【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意検討の結果、記録液成分として特定の黒色の染料を使用した場合に、上記の目的が達成されることを確認し本発明を達成したものである。即ち本発明の要旨は、水性媒体と下記一般式（１）

【０００６】

【化３】



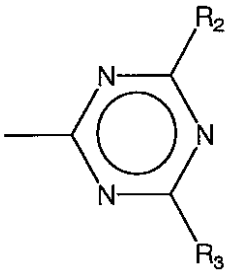
…（1）

（式中、Ａは置換基を有していてもよいフェニレン基又はナフチレン基を示し、R_1　，R_1　′はそれぞれ水素原子、アルキル基、ニトロ基、アミノ基、ハロゲン原子、又は、アシルアミノ基を示し、Ｘは水素原子、アルキル基、アシル基、－SO_3　Ｍ基もしくは－ＣＯＯＭ基で置換されていてもよいフェニル基、－ＣＯＯＭ基で置換されているアルキル基、ヒドロキシアルキル基、又は下記の一般式（２）の置換されたトリアジニル基を示

し、Mはアルカリ金属、アンモニウム基又は有機アミンを示し、ｎは０又は１の数を示す。）

【０００７】

【化５】



･･･(2)

（式中、R_2及びR_3は、塩素原子、水酸基、アミノ基、置換されていてもよい低級アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はモルホリル基を示す。）で表わされる染料の少なくとも１種を含有することを特徴とする記録液、並びに、上記一般式（１）で表されることを特徴とするインクジェット記録用色素に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

【０００８】

本発明は記録液の着色成分として、前記（１）式の染料を使用することを骨子とするものである。

（１）式の置換基について説明すれば、Ａで示されるフェニレン基又はナフチレン基の置換基としては、－ＳＯ$_3$　Ｍ基、－ＣＯＯＭ基、アミノ基、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基）、直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルキル基等が挙げられ、これ等置換基を複数個有していてもよい。

【０００９】

R_1　，R_1　′で示されるアルキル基の例としては直鎖状もしくは分岐鎖状の炭素数１～４のアルキル基が、アシルアミノ基の例としてはアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などのアシルアミノ基が挙げられる。Ｘで示されるアルキル基の例としては、直鎖状もしくは分岐状の炭素数１～８のアルキル基が、アシル基の例としては炭素数２～７のアシル基が、－ＣＯＯＭ基で置換されているアルキル基としては炭素数１～３のアルキル基が、ヒドロキシアルキル基としては炭素数１～４のヒドロキシアルキル基がそれぞれ挙げられる。Ｍで示される有機アミンの例としては、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２～４のアルキレンイミン単位を２～１０個有するポリアミン等が挙げられる。

【００１０】

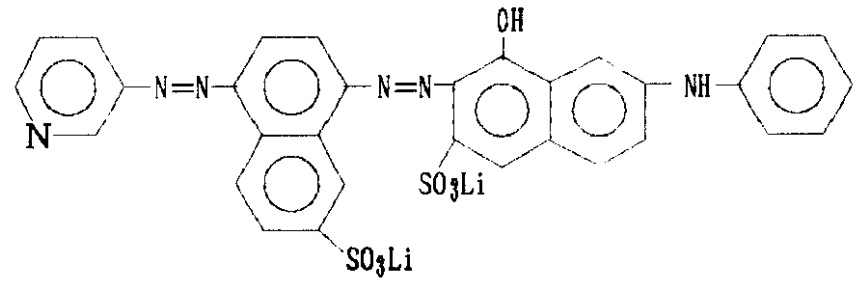
また、一般式（２）式におけるR_2　，R_3　で示される置換されていてもよい低級アルキルアミノ基の例としては、ヒドロキシ低級アルキルアミノ基、低級アルコキシ低級アルキルアミノ基、カルボキシ低級アルキルアミノ基等が挙げられ、例えば、モノ－β－ヒドロキシエチルアミノ基、ジ－β－ヒドロキシエチルアミノ基、モノ－γ－メトキシプロピルアミノ基、モノ－カルボキシメチルアミノ基等が挙げられる。また、アリールアミノ基の例としては、アニリノ基の他、ベンゼン環又はナフタレン環にカルボキシル基、スルホン酸基、低級アルキル基、ハロゲン原子、低級アルコキシ基、アシルアミノ基等を有するアニリノ基、ナフチルアミノ基が挙げられ、例えば、ｐ－カルボキシアニリノ基、ｍ－カルボキシアニリノ基、ｐ－スルホアニリノ基、ｐ－メチルアニリノ基、ｍ－クロロアニリノ基、ｏ－メトキシアニリノ基、ｐ－アセチルアミノアニリノ基、７－スルホ－α－ナフチルアミノ基等が挙げられる。

【００１１】

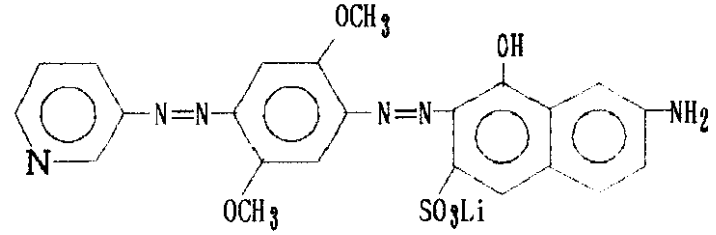
これ等の染料の具体例としては、例えば以下の（イ）～（タ）に示す構造のアゾ染料が挙げられる。

【００１２】
【化５】

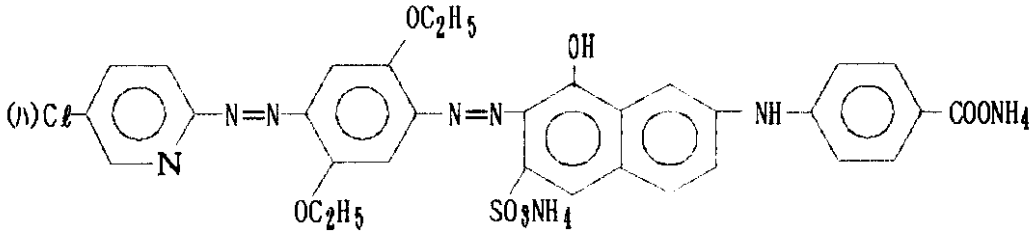
(イ)



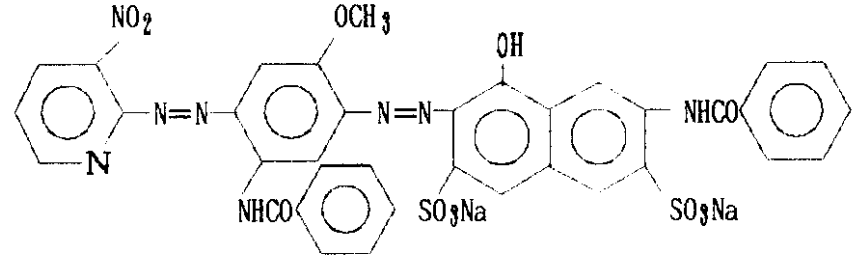
(ロ)



(ハ)

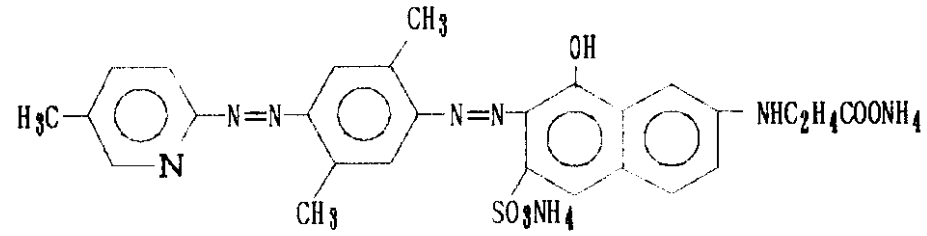


(ニ)

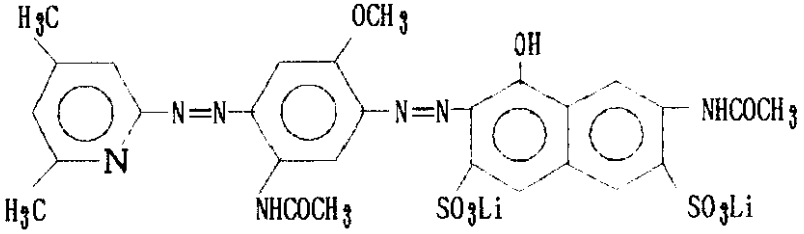


【００１３】
【化６】

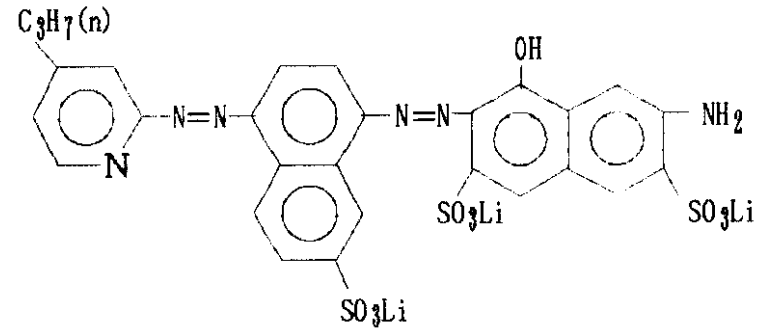
(ホ)



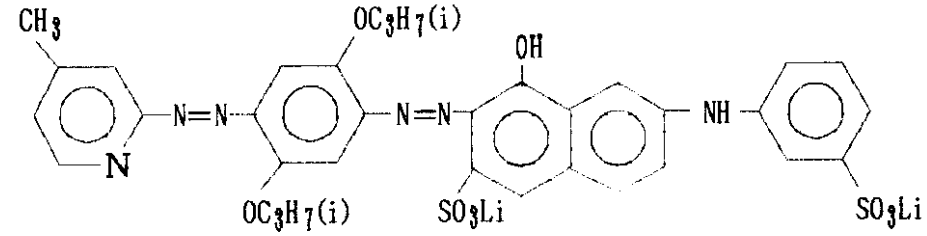
(ヘ)



(ト)

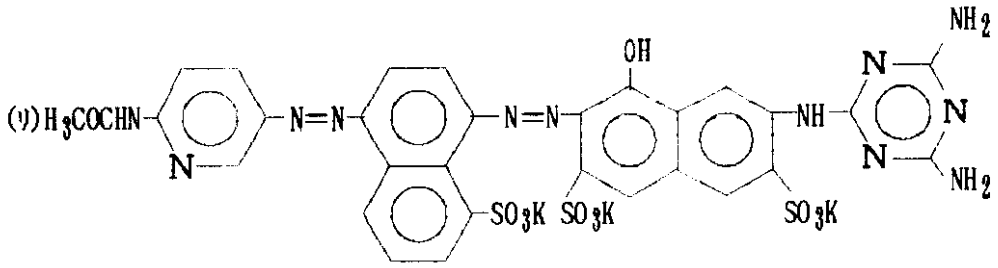


(チ)

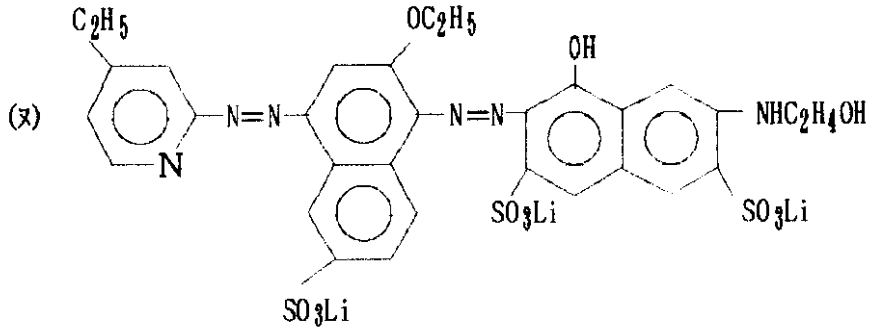


【００１４】
【化７】

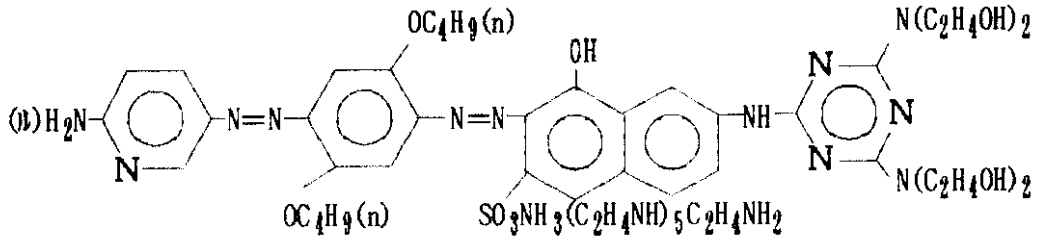
(ソ)



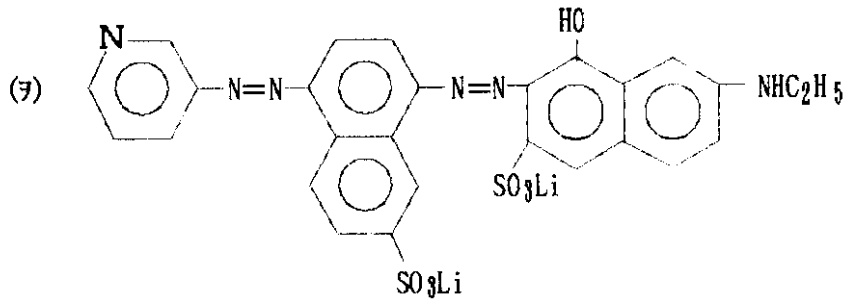
(タ)



(チ)

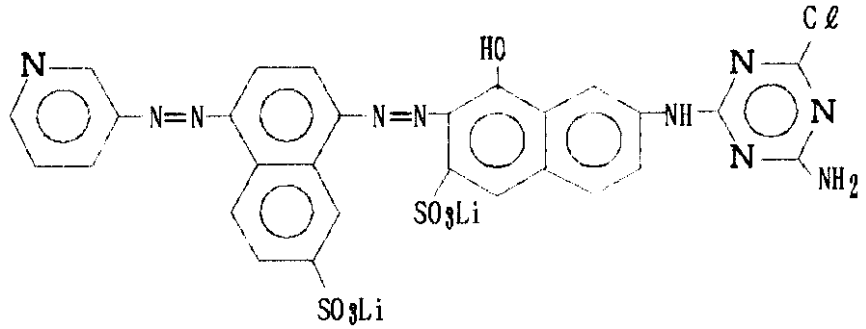


(ヲ)

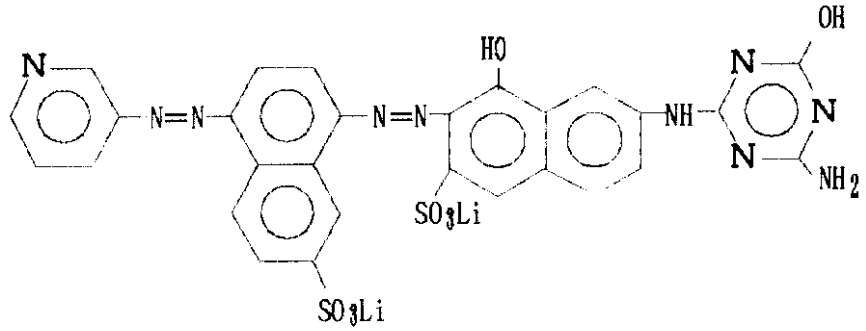


【００１５】
【化８】

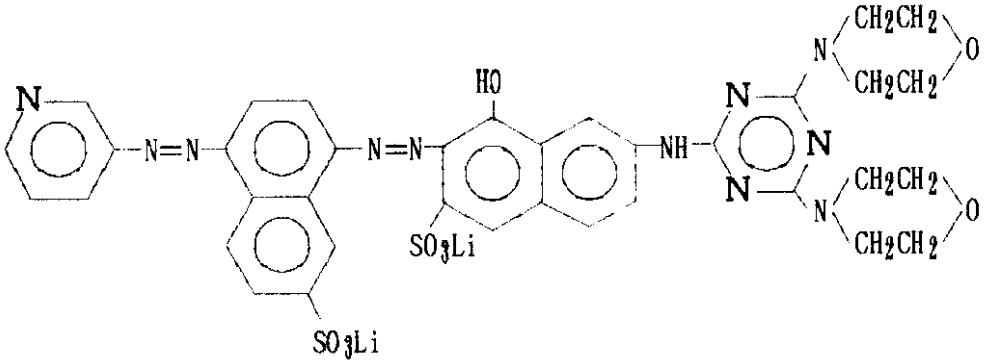
(ワ)



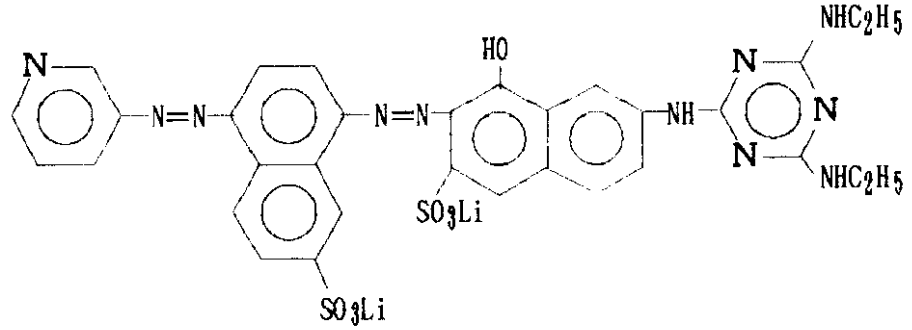
(カ)



(ヨ)



(タ)



（１）式で示されるアゾ染料は、それ自体周知の方法〔例えば、細田豊著「新染料化学」（昭和４８年１２月２１日技報堂発行）第３９６～４０９頁参照〕に従って、ジアゾ化、カップリング工程を経て製造することができる。

記録液中における（１）式の染料の含有量は、記録液全量に対して０．５～８重量％、特に２～５重量％程度が好ましい。

【００１６】

本発明の記録液に用いられる溶剤としては、水及び水溶性有機溶剤として、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ト

リエチレングリコール、ポリエチレングリコール（＃２００）、ポリエチレングリコール（＃４００）、グリセリン、α－ピロリドン、Ｎ－メチル－ピロリドン、Ｎ－エチル－ピロリドン、１，３－ジメチル－イミダゾリジノン、エチレングリコールモノアリルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ビス（β－ヒドロキシエチル）チオエーテル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノール等を含有しているのが好ましい。これ等の水溶性有機溶剤は、通常記録液の全量に対して１～５０重量％の範囲で使用される。一方、水は記録液の全量に対して４５～９５重量％の範囲で使用される。

【００１７】

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

【００１８】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

【００１９】

実施例１

【表１】

表　1

記録液の組成	使用量（重量%）
ジエチレングリコール	２０
Ｎ－メチル－ピロリドン	5
トリエタノールアミン	3
2－プロパノール	3
前記（イ）式の染料	2.5
水	残　量
合　計	１００

上記の各成分を充分に混合して溶解し、孔径１μｍのテフロンフィルターで加圧濾過した

後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して記録液を調製した。得られた記録液を使用し、インクジェットプリンター（ＨＧ－３０００エプソン社製）を用いて電子写真用紙（富士ゼロックス社製）にインクジェット記録を行い高い色濃度の黒色の記録物を得た。また、下記（ａ），（ｂ）及び（ｃ）の方法による諸評価を行なった結果を示す。

【００２０】

（ａ）記録画像の耐光性：

キセノンフェードメーター（スガ試験機社製）を用い、記録紙に１００時間照射した。照射後の変退色は小さかった。

（ｂ）記録画像の耐水性：

水中に記録紙を５分間浸漬した後の画像の滲みを調べた。画像の滲みは僅かであり、また濃度の低下も小さかった。

（ｃ）記録液の保存安定性：

記録液をテフロン容器中に密閉し、５℃及び６０℃で１月間保存した後の変化を調べた。不溶物の析出は認められなかった。

【００２１】

実施例２

【表２】

表　２

記録液の組成	使用量（重量%）
グリセリン	１０
エチレングリコール	１０
前記（ロ）式の染料	３
水	残　量
合　計	１００

上記の各成分を実施例１に記載の方法により処理して記録液を調製し、記録を行ない、実施例１の（ａ）～（ｃ）による諸評価を行なった。その結果、実施例１と同様に何れも良好な結果が得られた。

【００２２】

実施例３

【表３】

表 3

記録液の組成	使用量（重量%）
ジエチレングリコール モノブチルエーテル	5
グリセリン	１５
前記（ハ）式の染料	2
水	残　量
合　計	１００

【００２３】
上記の各成分を実施例１に記載の方法により処理して記録液を調製し、記録を行ない、実施例１の（ａ）～（ｃ）による諸評価を行なった。その結果、実施例１と同様に何れも良好な結果を得た。
実施例４～１６
実施例１において用いた前記（イ）式の染料の代りに、前記（ニ）式～（タ）式の染料をそれぞれ使用した以外は、実施例１の方法により記録液を調製し、記録を行ない、実施例１の（ａ）～（ｃ）による諸評価を行なった。その結果、実施例１と同様に何れも良好な結果を得た。
【００２４】
【発明の効果】
本発明の記録液及び色素は、インクジェット記録用、筆記用具用として用いられ、普通紙に記録した場合、印字品位の優れた高い色濃度の記録物が得られ、記録画像の耐光性、耐水性が優れている外、記録液としての保存安定性も良好である。

フロントページの続き

合議体
審判長　板橋　一隆
審判官　唐木　以知良
審判官　関　美祝

(56)参考文献　特開平４－３０４２７４（ＪＰ，Ａ）
特開平２－１８７４７４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－７９２７７（ＪＰ，Ａ）
特開平３－２００８８２（ＪＰ，Ａ）
特開平４－１７５３８４（ＪＰ，Ａ）
特開平３－１６７２７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09D 11/00
C09D 11/02