

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 12 月 23 日(23.12.2009)

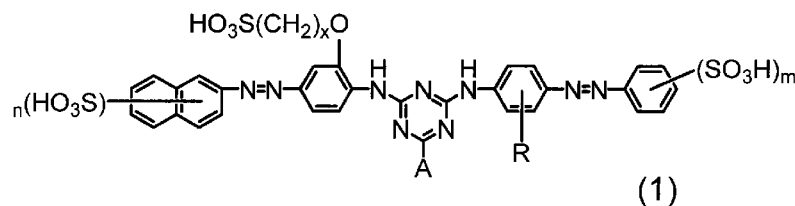
(10) 国際公開番号
WO 2009/154141 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
C09B 33/12 (2006.01) B41M 5/52 (2006.01)
B41J 2/01 (2006.01) C07D 251/70 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) C09D 11/00 (2006.01)
B41M 5/50 (2006.01) C09B 43/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/060740
- (22) 国際出願日: 2009 年 6 月 12 日(12.06.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-159850 2008 年 6 月 19 日(19.06.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見一丁目 1 1 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森田 陵太郎(MORITA, Ryoutarou) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 川口 彬(KAWAGUCHI, Akira) [JP/JP]; 〒1158588 東京都北区志茂 3-3-1-12 日本化薬株式会社機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1700013 東京都豊島区東池袋 1 丁目 2 5 番 8 号タカセビル本館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: WATER-SOLUBLE AZO COMPOUND OR SALT THEREOF, INK COMPOSITION, AND COLORED MATTER

(54) 発明の名称: 水溶性アゾ化合物又はその塩、インク組成物及び着色体



(57) Abstract: Disclosed is a water-soluble azo compound represented by formula (1) or a salt thereof, which functions as a yellow dye having a high print density suitable for inkjet recording. Matter recorded by using the water-soluble azo compound or a salt thereof has high fastness in various fields, and an ink composition prepared by using the water-soluble azo compound or a salt thereof is also disclosed. [In formula (1), R represents a hydrogen atom or the like; n represents an integer of 1-3; m represents 1 or 2; x represents an integer of 2-4; and group A represents a carboxy-substituted C₁-C₂₀ aliphatic amino group, a sulfo-substituted C₁-C₃ aliphatic amino group, a substituted or unsubstituted aromatic amino group, a substituted or unsubstituted aryl C₁-C₄ alkylamino group, or the like.]

(57) 要約: インクジェット記録に適する高い印字濃度をもち、且つ記録物の各種堅牢性が高く、また、インク組成物を調製した時のインク組成物の保存安定性に優れたイエロー色素として、下記式(1)で表される水溶性アゾ化合物又はその塩を提供する。また、この水溶性アゾ化合物又はその塩を含有するインク組成物を提供する。[式(1)中、Rは水素原子等を表し、nは1から3の整数、mは1又は2、xは2から4の整数をそれぞれ表し、基Aは、カルボキシ置換C₁-C₂₀脂肪族アミノ基; スルホ置換C₁-C₃脂肪族アミノ基; 置換若しくは非置換の芳香族アミノ基; 又は、置換若しくは非置換のアリールC₁-C₄アルキルアミノ基等を表す。]

明 細 書

発明の名称：

水溶性アゾ化合物又はその塩、インク組成物及び着色体

技術分野

[0001] 本発明は水溶性のアゾ化合物又はその塩、これを含むインク組成物、及びこれらにより着色された着色体に関する。

背景技術

[0002] 各種カラー記録方法の中で、その代表的方法の1つであるインクジェットプリンタによる記録方法は、インクの吐出方式が各種開発されている。これらはいずれもインクの小滴を発生させ、これを種々の被記録材（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行うものである。この方法は、記録ヘッドと被記録材とが直接接触しないため、音の発生がなく静かであり、また小型化、高速化、カラー化が容易であるという特長を有するため、近年急速に普及しつつあり、今後とも大きな伸長が期待されている。

従来、万年筆、フェルトペン等のインク及びインクジェット記録用のインクとしては、水溶性の染料を水性媒体に溶解したインクが使用されている。また、これらのインクにおいては、ペン先やインク吐出ノズルでのインクの目詰まりを防止すべく、一般に水溶性の有機溶剤が添加されている。これらのインクには、十分な濃度の記録画像を与えること、ペン先やノズルの目詰まりを生じないこと、被記録材上での乾燥性が良いこと、滲みが少ないこと、保存安定性に優れること等が要求される。また、形成される記録画像には、耐水性、耐湿性、耐光性、耐ガス性等の各種堅牢度が求められている。

インクジェットプリンタのノズル詰まりは、ノズル付近でインク中の水分が他の溶剤や添加剤よりも先に蒸発し、水分が少なく溶剤や添加剤が多いという組成状態になったときに色素が固化し析出することに由来するものが多い。よって、インクを蒸発乾燥させた場合においても固体が析出しにくいということが非常に重要な要求性能の1つである。また、この理由により、溶

剤や添加剤に対する高い溶解性も色素に求められる性質の1つである。

[0003] ところで、コンピュータのカラーディスプレイ上の画像又は文字情報をインクジェットプリンタによりカラーで記録するには、一般にイエロー（Ｙ）、マゼンタ（Ｍ）、シアン（Ｃ）、ブラック（Ｋ）で表される４色のインクによる減法混色が用いられ、これにより記録画像がカラーで表現される。ＣＲＴ（ブラウン管）ディスプレイ等におけるレッド（Ｒ）、グリーン（Ｇ）、ブルー（Ｂ）による加法混色画像を減法混色画像でできるだけ忠実に再現するには、インクに使用される各色素、中でもＹ、Ｍ、Ｃのそれぞれが、標準に近い色相を有し且つ鮮明であることが望まれる。また、インクは長期の保存に対して安定であり、また上記のようにプリントした画像の濃度が高く、しかも耐水性、耐湿性、耐光性、耐ガス性等の各種堅牢度に優れていることが求められる。ここで、耐ガス性とは、空気中に存在する酸化作用を持つガスが、被記録材上又は被記録材中で、記録画像の色素（染料）と反応し、印刷された画像を変退色させるという現象に対する耐性のことである。酸化性ガスの中でも特にオゾンガスは、インクジェット記録画像の変退色現象を促進させる主要な原因物質とされている。この変色現象はインクジェット画像に特徴的なものであるため、耐オゾンガス性の向上はこの分野における重要な技術的課題である。

[0004] 写真画質を得るために、記録紙の1つであるインクジェット専用紙の表面にインク受容層を設けることもある。このインク受容層には、インクの乾燥を早め、また高画質での滲みを少なくするために、多孔性白色無機物が用いられることが多いが、特に、このような記録紙上ではオゾンガスによる変退色が顕著に見られる。最近のデジタルカメラ及びカラープリンターの普及と共に、家庭でもデジタルカメラ等で得られた画像を写真画質としてプリントする機会が増しており、得られたプリント物を保管する時に、上記のような空気中の酸化性ガスによる画像の変色が耐オゾンガス性と共に問題視されることが多い。

一方、上記の各種堅牢度のうち、耐水性や耐湿性は、被記録材の改良によ

り、比較的堅牢度を改善しやすい要求特性であるとされるが、反面、インクジェット用の黄色色素やイエローインクに対して要求される高い鮮明性を有し、且つ、耐水性、耐湿性等を十分に満足するものは未だ得られていない。

[0005] 水溶性及び鮮明性に優れる公知のインクジェット記録用の黄色色素としては、C. I. (カラーインデックス) ダイレクト・イエロー 132 が挙げられるが、近年のインクジェット記録用の黄色色素の開発により高堅牢性のアゾ系黄色色素が複数、提案されている。これらの高堅牢性アゾ化合物の開示例を特許文献 1 ～ 3 に示す。特許文献 1 には、耐湿性、耐オゾンガス性、及び耐光性に優れるとされるイエロー色素が開示されている。特許文献 2 には、印字濃度、耐湿性、耐酸化窒素ガス性、耐オゾンガス性、及び溶解性に優れるとされる黄色色素が開示されている。特許文献 3 には、溶解性が高く、耐光性、耐湿性、及び耐オゾンガス性に優れるとされる黄色染料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献 1：特開 2006-152244 号公報

特許文献 2：国際公開第 2008/053776 号パンフレット

特許文献 3：国際公開第 2004/007618 号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、水に対する溶解性が高く、記録画像の耐水性、耐湿性等の各種堅牢性、特に耐水性に優れ、さらには高い鮮明性及び印字濃度を有するバランスの優れた水溶性の黄色色素（化合物）及びそれを含有する保存安定性の良いインク組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、特定の式で表さ

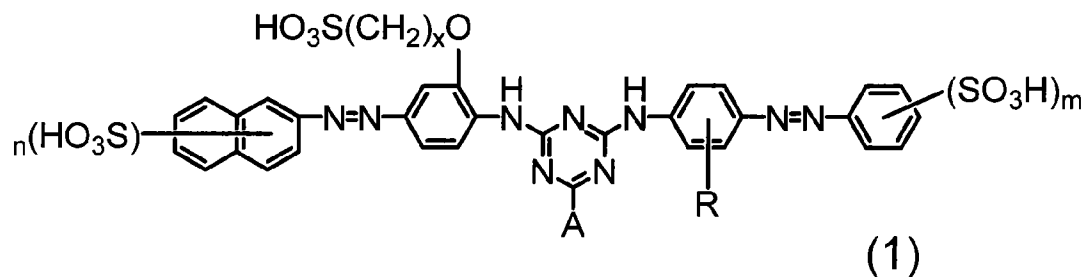
れる水溶性ジスアゾ化合物又はその塩、及びこれを含むインク組成物が上記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、

1)

下記式(1)で表される水溶性アゾ化合物又はその塩、

[化1]



[式(1)中、

Rは水素原子、C1-C4アルキル基、又はC1-C4アルコキシ基を表し、

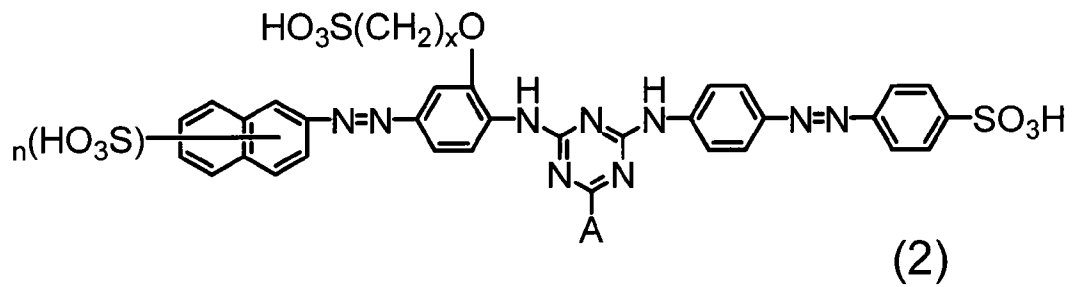
nは1から3の整数、mは1又は2、xは2から4の整数をそれぞれ表し、

基Aは、置換若しくは非置換のC1-C20脂肪族アミノ基；ヒドロキシ置換モノ若しくはジC1-C4脂肪族アミノ基；モノ若しくはジカルボキシ置換C1-C20脂肪族アミノ基；スルホ置換C1-C3脂肪族アミノ基；置換若しくは非置換の5若しくは6員含窒素複素環基；置換若しくは非置換の芳香族アミノ基；又は、置換若しくは非置換のアリールC1-C4アルキルアミノ基を表す。]

[0010] 2)

式(1)で表される水溶性アゾ化合物又はその塩が、下記式(2)で表される水溶性アゾ化合物又はその塩である上記1)に記載の水溶性アゾ化合物又はその塩、

[化2]

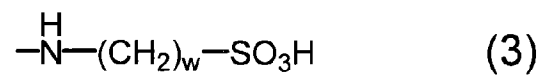


[式 (2) 中、 n 、 x 、及び基Aは、式 (1) におけるのと同じ意味を表す。
。]

[0011] 3)

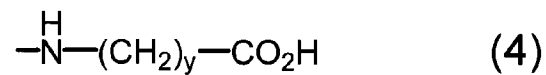
基Aが、下記式 (3) 乃至 (8) で表されるアミノ基よりなる群から選択される基である上記 1) 又は 2) に記載の水溶性アゾ化合物又はその塩、

[化3]



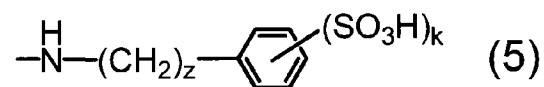
[式 (3) 中、 w は 1 から 3 の整数を表す。]

[化4]



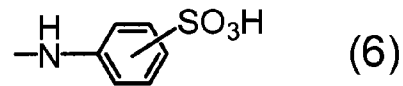
[式 (4) 中、 y は 1 から 11 の整数を表す。]

[化5]

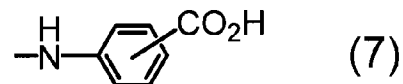


[式 (5) 中、 z は 1 から 3 の整数を表し、 k は 0 から 2 の整数を表す。]

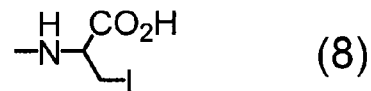
[化6]



[化7]



[化8]



[式（８）中、基Ｌはフェニル基又はカルボキシメチル基を表す。]

[0012] ４)

nが２、xが３、及び基Aが式（７）で表されるアミノ基である上記１）乃至３）のいずれか一項に記載の水溶性アゾ化合物又はその塩、

５)

上記１）乃至４）のいずれか一項に記載の水溶性アゾ化合物又はその塩を、色素として含有するインク組成物、

６)

水溶性有機溶剤をさらに含有する上記５）に記載のインク組成物、

７)

インクジェット記録用である、上記５）又は６）に記載のインク組成物、

８)

上記５）乃至７）のいずれか一項に記載のインク組成物をインクとして用い、該インクのインク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に付着させ

ることにより記録を行うインクジェット記録方法、

9)

上記被記録材が情報伝達用シートである上記8)に記載のインクジェット記録方法、

10)

上記情報伝達用シートが多孔性白色無機物を含有するインク受容層を有するシートである上記9)に記載のインクジェット記録方法、

11)

上記1)乃至4)のいずれか一項に記載の水溶性アゾ化合物若しくはその塩、又は上記5)乃至7)のいずれか一項に記載のインク組成物により着色された着色体、

12)

着色がインクジェットプリンタによりなされた上記11)に記載の着色体、

13)

上記5)乃至7)のいずれか一項に記載のインク組成物を含む容器が装填されたインクジェットプリンタ、
に関する。

発明の効果

[0013] 本発明の上記式(1)で表される水溶性アゾ化合物又はその塩は、水に対する溶解性に極めて優れる。また、インク組成物を製造する過程での、例えばメンブランフィルタに対する濾過性が良好であるという特徴を有し、インクジェット記録紙上で彩度及び印字濃度の高い黄色色相を与え、従来品と比較して非常に鮮明であるという特徴を有する。また、この化合物を含有する本発明のインク組成物は、長期間保存後の固体析出、物性変化、色相変化等もなく、貯蔵安定性が極めて良好である。そして、本発明のインク組成物をインクジェット記録用のインクとして使用した印刷物は、被記録材(例えば紙、フィルム等)を選択することなく黄色色相として理想的な色相であり、

写真調のカラー画像を紙の上に忠実に再現させることも可能である。さらに、写真画質用インクジェット専用紙やフィルムのような多孔性白色無機物を表面に塗工した被記録材に記録しても、各種堅牢性、すなわち耐湿性、耐ガス性、耐光性等の各種堅牢性、特に耐水性が良好であり、写真調の記録画像の長期保存安定性に優れている。このように、式（１）で表される水溶性アゾ化合物又はその塩は、インク用、特にインクジェット記録用インクの黄色色素として極めて有用である。

発明を実施するための形態

- [0014] 本発明を詳細に説明する。なお、本明細書においては特に断りがない限り、スルホ基、カルボキシ基等の酸性官能基は遊離酸の形で表す。また、同様に特に断りがない限り、便宜上、「本発明の水溶性アゾ化合物又はその塩」の両者を含めて「本発明の水溶性アゾ化合物」と簡略して記載する。

上記式（１）で表される本発明の水溶性アゾ化合物は、各種の記録用、特にインクジェット記録用として有用な黄色色素であり、該色素を含有する本発明のインク組成物は、インクジェット記録用の黄色インクとして好適である。

- [0015] 上記式（１）中、Rは水素原子、C₁—C₄アルキル基、又はC₁—C₄アルコキシ基を表し、nは1から3の整数、mは1又は2、xは2から4の整数をそれぞれ表す。

- [0016] RにおけるC₁—C₄アルキル基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル等の直鎖のもの；イソプロピル、イソブチル、1-メチルプロピル、t-ブチル等の分岐鎖のものが挙げられる。

RにおけるC₁—C₄アルコキシ基としては、直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。具体例としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、n-ブトキシ等の直鎖のもの；イソプロポキシ、イソブトキシ、1-メチルプロポキシ、t-ブトキシ等の分岐鎖のもの等が挙げられる。

Rとしては、水素原子、メチル、又はメトキシが好ましく、水素原子がより好ましい。

Rの置換位置は特に制限されないが、トリアジン環に結合するアミノ基の置換位置を1位とした場合に、2位又は3位であり、メチルのときは3位、メトキシのときは2位が好ましい。

[0017] 上記式(1)におけるmは1又は2であり、好ましくは1である。

同様にnは1から3の整数であり、好ましくは2である。

同様にxは2から4の整数であり、好ましくは3である。

[0018] 上記式(1)中、基Aは、置換若しくは非置換のC1-C20脂肪族アミノ基；ヒドロキシ置換モノ若しくはジC1-C4脂肪族アミノ基；モノ若しくはジカルボキシ置換C1-C20脂肪族アミノ基；スルホ置換C1-C3脂肪族アミノ基；置換若しくは非置換の5若しくは6員含窒素複素環基；置換若しくは非置換の芳香族アミノ基；又は、置換若しくは非置換のアリールC1-C4アルキルアミノ基を表す。

[0019] 基Aにおける置換又は非置換のC1-C20脂肪族アミノ基としては、脂肪族部分が直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖が好ましい。該置換基は特に制限されないが、オキソ基、C1-C4アルコキシ基等が好ましく挙げられる。その具体例としては、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、ペンチルアミノ、ヘキシルアミノ、ヘプチルアミノ、オクチルアミノ、ノニルアミノ、デシルアミノ、ウンデシルアミノ、ドデシルアミノ、トリデシルアミノ、テトラデシルアミノ、ペンタデシルアミノ、ヘキサデシルアミノ、ヘプタデシルアミノ、オクタデシルアミノ、ノナデシルアミノ、エイコサニルアミノ等の非置換直鎖のもの；n-プロピオニルアミノ、イソプロピオニルアミノ等のオキソ置換のもの；メトキシエチルアミノ、エトキシエチルアミノ等のC1-C4アルコキシ置換のもの；等が挙げられる。

[0020] 基Aにおけるヒドロキシ置換モノ又はジC1-C4脂肪族アミノ基としては、脂肪族部分が直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい

。具体例としては、ヒドロキシエチルアミノ等のヒドロキシ置換モノC1-C4アルキルアミノ基；ビスー（ヒドロキシエチル）アミノ等のヒドロキシ置換ジC1-C4アルキルアミノ基；等が挙げられる。

[0021] 基Aにおけるモノ又はジカルボキシ置換C1-C20脂肪族アミノ基としては、脂肪族部分が直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。該脂肪族アミノ基としては、カルボキシ置換C1-C20アルキルアミノ基が好ましい。該炭素数の範囲は、通常C1-C20、好ましくはC1-C18、より好ましくはC1-C14、さらに好ましくはC1-C12である。具体例としては、カルボキシメチルアミノ、カルボキシエチルアミノ、カルボキシプロピルアミノ、カルボキシ-n-ブチルアミノ、カルボキシ-n-ペンチルアミノ、カルボキシ-n-ヘキシルアミノ、カルボキシ-n-ヘプチルアミノ、カルボキシ-n-オクチルアミノ、カルボキシ-n-ノニルアミノ、カルボキシ-n-デカニルアミノ、カルボキシ-n-ウンデカニルアミノ、カルボキシ-n-ドデカニルアミノ、カルボキシ-n-トリデカニルアミノ、カルボキシ-n-テトラデカニルアミノ、カルボキシ-n-ペンタデカニルアミノ、カルボキシ-n-ヘキサデカニルアミノ、カルボキシ-n-ヘプタデカニルアミノ、カルボキシ-n-オクタデカニルアミノ、カルボキシ-n-ノナデカニルアミノ、カルボキシ-n-エイコサニルアミノ等のモノカルボキシ置換C1-C20モノアルキルアミノ基；ビスー（カルボキシメチル）アミノ、ビスー（カルボキシエチル）アミノ、ビスー（カルボキシプロピル）アミノ等のモノカルボキシ置換C1-C20ジアルキルアミノ基；1,2-ジカルボキシエチルー1-アミノ、1,3-ジカルボキシプロピルー1-アミノ等のジカルボキシ置換C1-C20アルキルアミノ基；等が挙げられる。

[0022] 基Aにおけるスルホ置換C1-C3脂肪族アミノ基としては、脂肪族部分が直鎖又は分岐鎖のものが挙げられ、直鎖のものが好ましい。具体例としては、スルホメチルアミノ、スルホエチルアミノ、スルホプロピルアミノ等が挙げられ、スルホエチルアミノが好ましい。

[0023] 基Aにおける置換又は非置換の5又は6員含窒素複素環基としては、酸素原子を0又は1含有する含窒素複素環基が挙げられる。具体例としては、ピロリジニル、ピペリジニル、モルホリニル等が挙げられ、好ましくはピペリジニル又はモルホリニル、より好ましくはモルホリニルである。これらは置換基を有してもよいが、非置換のものが好ましい。

[0024] 基Aにおける置換又は非置換の芳香族アミノ基としては、置換又は非置換のフェニルアミノ基又はナフチルアミノ基が挙げられ、前者が好ましい。該芳香族アミノ基の置換基としては、特に制限されないが、スルホ、カルボキシ、C1-C4アルコキシ、及びヒドロキシよりなる群から選択される1又は2の置換基が挙げられ、スルホ又はカルボキシが好ましい。また、該置換基の数は1が好ましい。具体例としては、非置換フェニルアミノ；2-、3-、又は4-スルホフェニルアミノ等のスルホ置換のもの；2-、3-、又は4-カルボキシフェニルアミノ、3, 5-ビスカルボキシフェニルアミノ等のカルボキシ置換のもの；3-又は4-メトキシフェニルアミノ等のアルコキシ置換のもの；2-、3-、又は4-ヒドロキシフェニルアミノ等のヒドロキシ置換のもの；3-カルボキシ-4-ヒドロキシフェニルアミノ等のカルボキシ及びヒドロキシ置換のもの；2-カルボキシ-4-スルホフェニルアミノ等のカルボキシ及びスルホ置換のもの；等が挙げられる。

該置換基の置換位置は特に制限されないが、基Aが置換フェニルアミノ基の場合、アミノ基の置換位置を1位として、3又は4位が好ましく、3位がより好ましい。

基Aが置換ナフチルアミノ基の場合、アミノ基の置換位置は2位、すなわち2-アミノナフチル基が好ましい。また、該ナフチルアミノ基が置換基を有する場合、該置換基の数は2が好ましく、その置換位置は、4位及び8位；又は、6位及び8位；が好ましい。

[0025] 基Aにおける置換又は非置換のアリールC1-C4アルキルアミノ基としては、置換若しくは非置換のフェニルC1-C4アルキルアミノ基、又は置換若しくは非置換のナフチルC1-C4アルキルアミノ基が挙げられ、前者

が好ましい。置換基の種類及び数は特に制限されないが、スルホ又はカルボキシが好ましく、置換基の数は1又は2、好ましくは1である。これらの置換基の置換位置も特に制限されないが、スルホであればアリール上、カルボキシであればアルキル上に置換するのが好ましい。具体例としては、ベンジルアミノ、フェネチルアミノ等の非置換のもの；（4-スルホフェニル）メチルアミノ、（4-スルホフェニル）エチルアミノ、（2, 4-ジスルホフェニル）エチルアミノ等のスルホ置換のもの；1-カルボキシー（2-フェニル）エチルー1-アミノ等のカルボキシ置換のもの；等が挙げられる。

[0026] 基Aとしては、モノ若しくはジカルボキシ置換C₁-C₂₀脂肪族アミノ基；スルホ置換C₁-C₃脂肪族アミノ基；非置換の5若しくは6員含窒素複素環基；スルホ若しくはカルボキシ置換芳香族アミノ基；又は、スルホ若しくはカルボキシ置換フェニルC₁-C₄アルキルアミノ基；が好ましい。より好ましくは、スルホ又はカルボキシ置換芳香族アミノ基であり、さらに好ましくはカルボキシ置換芳香族アミノ基である。その具体例等は、上記の通りである。

[0027] 式（1）中、 $-(SO_3H)_n$ で表されるスルホ基の置換位置は、特に制限されないが、アゾ基の置換位置を2位として、nが1の場合には6位；nが2の場合には4位及び8位、5位及び7位、又は6位及び8位；nが3の場合には4位、6位、及び8位；に、それぞれ置換するのが好ましい。

[0028] 式（1）中、 $-(SO_3H)_m$ で表されるスルホ基の置換位置は、特に制限されないが、アゾ基の置換位置を2位として、mが1の場合には2位、3位、又は4位、好ましくは4位；mが2の場合には2位及び4位、又は2位及び5位；に、それぞれ置換するのが好ましい。

[0029] 上記式（1）で表される化合物のうち、好ましいものが上記式（2）で表される化合物である。

[0030] 上記式（2）中、n、x、及び基Aは、上記式（1）におけるのと同じ意味を表し、それらの具体例等についても、好ましいもの等を含めて上記式（1）におけるのと同じでよい。

[0031] 上記式（１）、（２）においてより好ましい化合物は、基 A が上記式（３）乃至（８）で表されるアミノ基よりなる群から選択される基である化合物である。

上記式（３）において w は 1 から 3 の整数を表し、好ましくは 2 である。

上記式（４）において y は 1 から 11 の整数を表し、好ましくは 5 から 11 の整数である。

上記式（５）において k は 0 から 2 の整数を表し、好ましくは 1 であり、z は 1 から 3 の整数を表し、好ましくは 1 である。式（５）における k が 0 以外の場合、すなわち、置換位置が特定されていないスルホ基を有する場合、該スルホ基の置換位置は特に制限されないが、アルキレン基の置換位置を 1 位とした場合に、2 位及び／又は 4 位が好ましく、4 位がより好ましい。

上記式（６）において、置換位置が特定されていないスルホ基の置換位置は特に制限されないが、アミノ基の置換位置を 1 位として、3 位が好ましい。

上記式（７）において、置換位置が特定されていないカルボキシ基の置換位置は特に制限されないが、アミノ基の置換位置を 1 位として、3 位が好ましい。

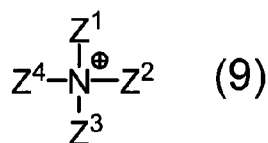
上記式（８）において基 L はフェニル又はカルボキシメチルを表し、好ましくはフェニルである。

[0032] 上記式（１）乃至（８）において、R、n、m、x、基 A、w、y、z、k、基 L、及びその置換位置等について、好ましいもの同士を組み合わせた化合物はより好ましく、より好ましいもの同士を組み合わせたものはさらに好ましい。さらに好ましいもの同士等についても同様である。

[0033] 上記式（１）で表される化合物は遊離酸、あるいはその塩としても存在する。上記式（１）で表される化合物の塩としては、無機又は有機の陽イオンとの塩が挙げられる。無機陽イオンの塩の具体例としては、アルカリ金属塩、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等との塩が挙げられる。また、有機陽イオンの塩の具体例としては、例えば下記式（９）で表される 4 級アン

モニウム塩が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0034] [化9]



[式(9)中、 $Z^1 \sim Z^4$ はそれぞれ独立に水素原子、C1-C4アルキル基、ヒドロキシC1-C4アルキル基、又はヒドロキシC1-C4アルコキシC1-C4アルキル基を表す。]

[0035] ここで、 $Z^1 \sim Z^4$ におけるアルキル基の例としては、メチル、エチル等が挙げられ、同じくヒドロキシアルキル基の例としては、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、4-ヒドロキシブチル、3-ヒドロキシブチル、2-ヒドロキシブチル等が挙げられ、さらにヒドロキシアルコキシアルキル基の例としては、ヒドロキシエトキシメチル、2-ヒドロキシエトキシエチル、3-(ヒドロキシエトキシ)プロピル、3-(ヒドロキシエトキシ)ブチル、2-(ヒドロキシエトキシ)ブチル等が挙げられる。

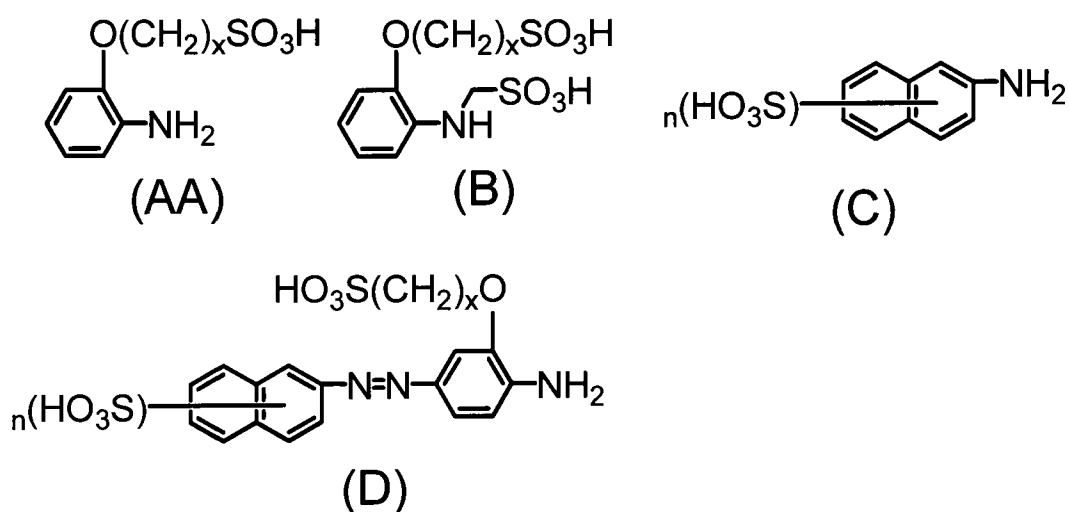
[0036] 上記塩のうち好ましいものは、ナトリウム、カリウム、リチウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミンの塩、及びアンモニウム塩等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいものは、リチウム、ナトリウム、及びアンモニウム塩である。

[0037] 本発明の上記式(1)で表される水溶性アゾ化合物は、例えば次のようにして製造することができる。なお、下記式(AA)から(I)において適宜使用されるR、m、n、x、及び基Aは、それぞれ上記式(1)におけるのと同じ意味を表す。

特開2004-75719号公報に記載の例を参考にして得られる下記式

(A A) で表される化合物を、重亜硫酸ナトリウム及びホルマリンを用いてメチルーωスルホン酸誘導体 (B) に変換する。次いで、常法により、下記式 (C) で表されるアミノナフタレンスルホン酸類をジアゾ化し、先に得られた式 (B) で表されるメチルーωスルホン酸誘導体と 0 ~ 15 °C、pH 2 ~ 4 でカップリング反応を行い、引き続き、80 ~ 95 °C、pH 10.5 ~ 11.5 で加水分解反応を行うことにより、下記式 (D) で表される化合物を得る。

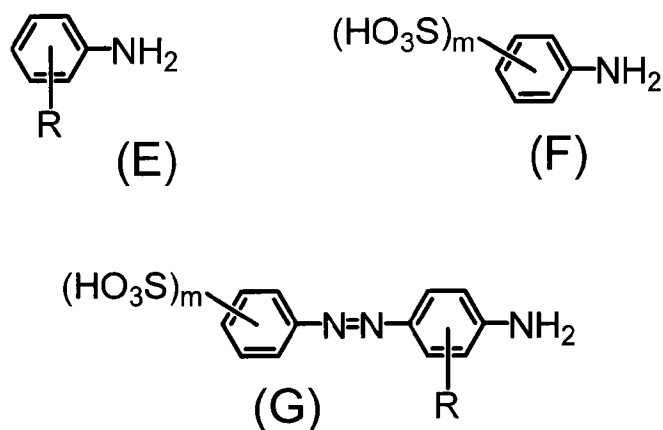
[0038] [化10]



[0039] 一方、上記式 (A A) で表される化合物の代わりに下記式 (E) で表される化合物を、また上記式 (C) で表される化合物の代わりに下記式 (F) で表される化合物を用いる以外は上記と同様の方法で反応を行うことにより、下記式 (G) で表される化合物を得る。

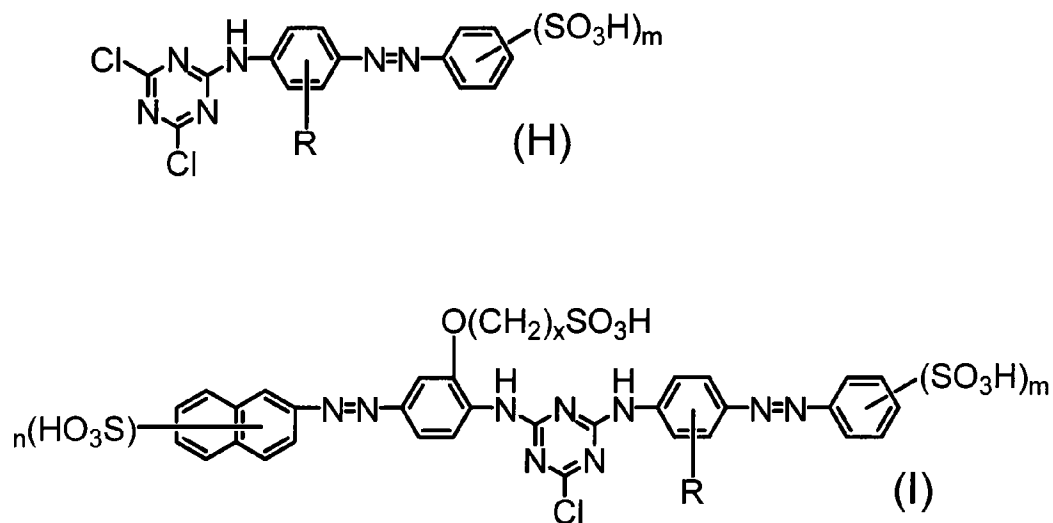
[0040]

[化11]



[0041] 得られた上記式 (G) で表される化合物 1 当量とハロゲン化シアヌル、例えば塩化シアヌル 1 当量とを、温度 $0 \sim 15^\circ\text{C}$ 、弱酸性（通常 $\text{pH} 5 \sim 6$ ）の条件下で縮合することにより、下記式 (H) で表される化合物を得る。得られた式 (H) で表される化合物 1 当量と、上記式 (D) で表される化合物 1 当量とを、温度 $20 \sim 35^\circ\text{C}$ 、弱酸性（通常 $\text{pH} 6 \sim 7$ ）の条件下で縮合することにより、下記式 (I) で表される化合物を得る。

[0042] [化12]



[0043] 得られた上記式 (I) で表される化合物中の塩素原子を、好ましくは $80 \sim 95^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH} 7 \sim 9$ の条件下に、「A-H」で表される上記基 A に相当す

るアミン類で置換することにより、上記式（１）で表される本発明の水溶性アゾ化合物を得ることができる。

[0044] 上記式（ＡＡ）で表される化合物としては、２－（スルホエトキシ）アニリン、２－（スルホプロポキシ）アニリン、２－（スルホブトキシ）アニリン等が具体例として挙げられ、上記式（Ｃ）で表される化合物としては、２－アミノナフタレンー４，８－ジスルホン酸、２－アミノナフタレンー５，７－ジスルホン酸、２－アミノナフタレンー６，８－ジスルホン酸、２－アミノナフタレンー４，６，８－トリスルホン酸等が具体例として挙げられる。

また、上記式（Ｅ）で表される化合物としては、アニリン、３－メチルアニリン、２－メチルアニリン、２－メトキシアニリン、３－メトキシアニリン等が具体例として挙げられ、上記式（Ｆ）で表される化合物としては、４－アミノベンゼンスルホン酸、３－アミノベンゼンスルホン酸、２－アミノベンゼンスルホン酸、２－アミノベンゼンー１，４－ジスルホン酸、４－アミノベンゼンー１，３－ジスルホン酸等が具体例として挙げられる。

これらの化合物のうち、例えば式（ＡＡ）で表される化合物は常法により合成が可能であり、また、式（Ｃ）、（Ｅ）、（Ｆ）で表される化合物は、いずれも市販品として入手することができる。

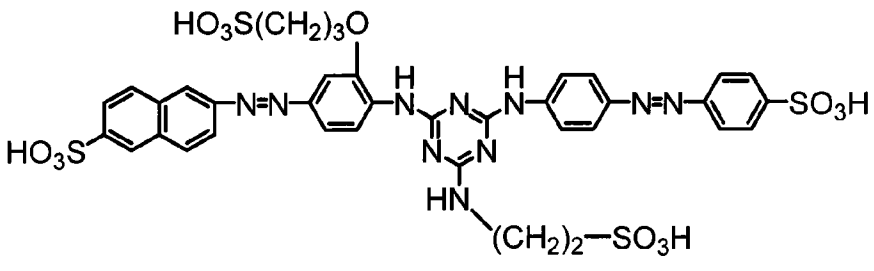
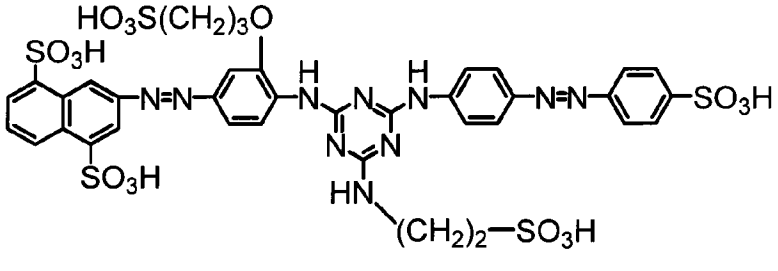
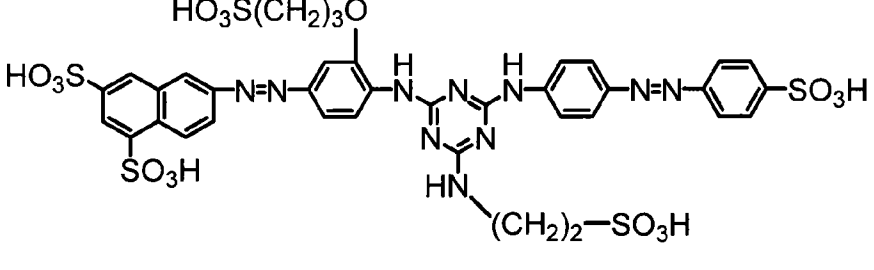
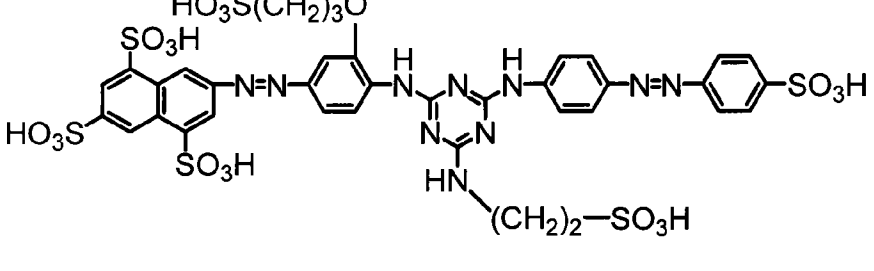
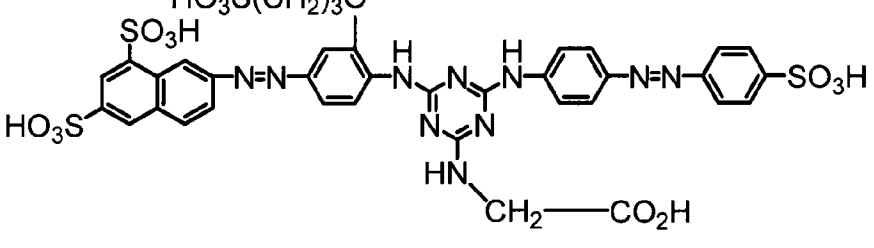
[0045] 次に、上記式（１）で表される本発明の水溶性アゾ化合物の好ましい具体例を下記表１に示す。表１において、スルホ基等の酸性官能基は遊離酸の形で表す。

[0046]

[表1]

化合物番号	構造式
1	
2	
3	
4	
5	

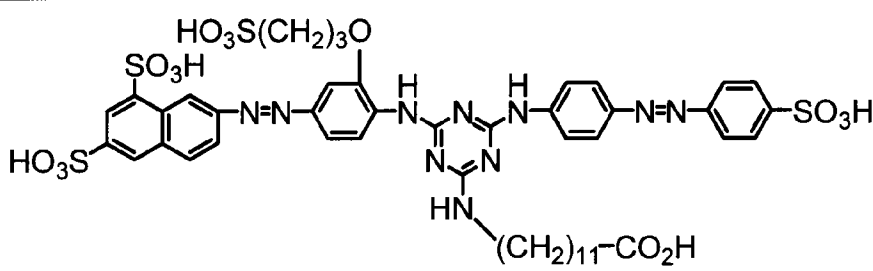
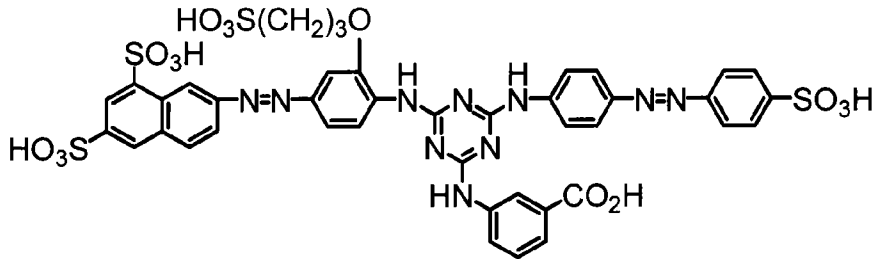
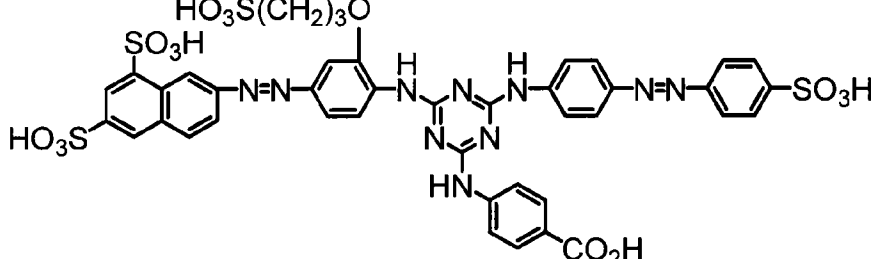
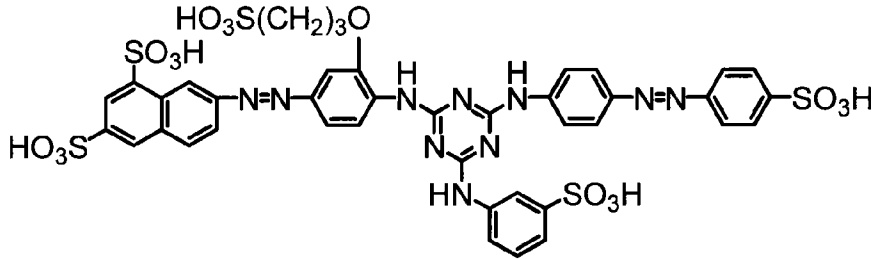
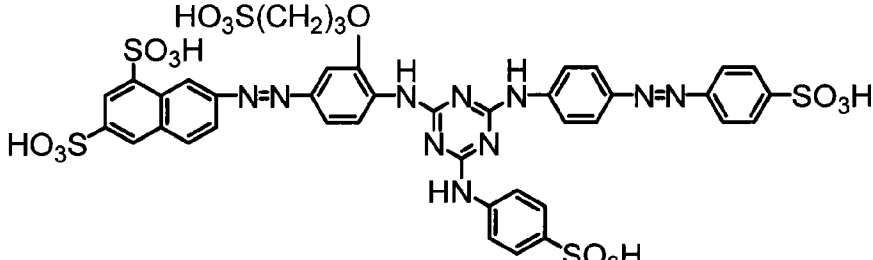
[0047]

化合物番号	構造式 (表 1 続き)
6	
7	
8	
9	
10	

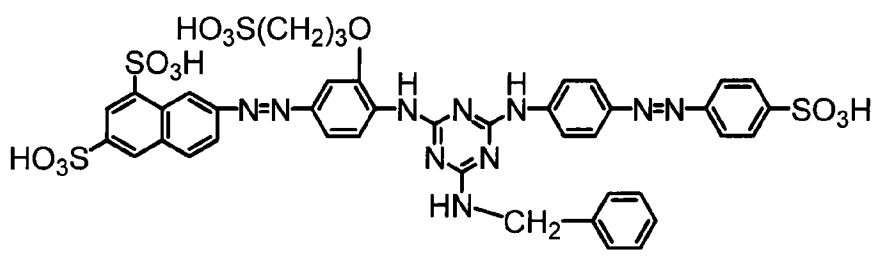
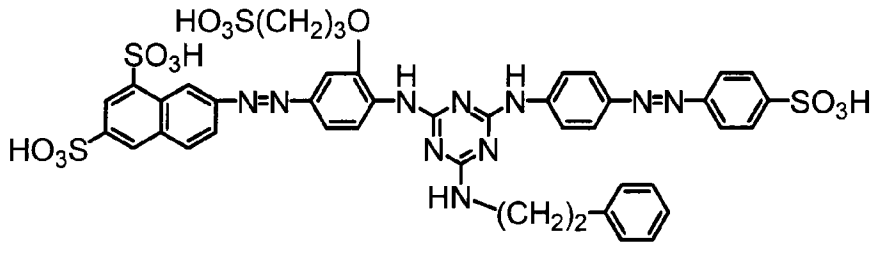
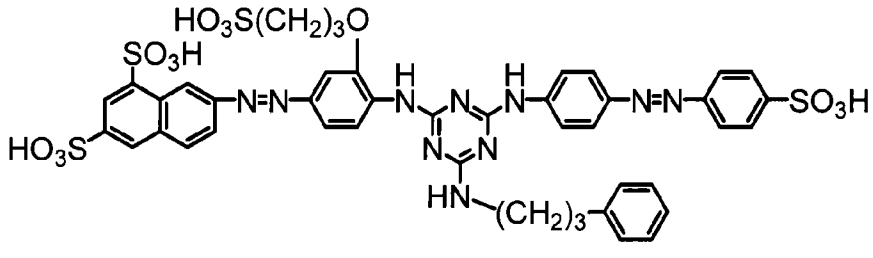
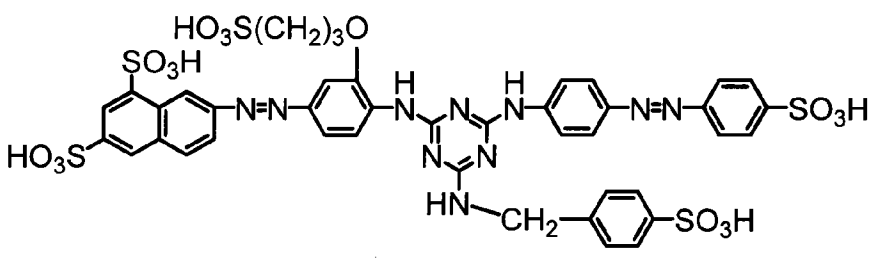
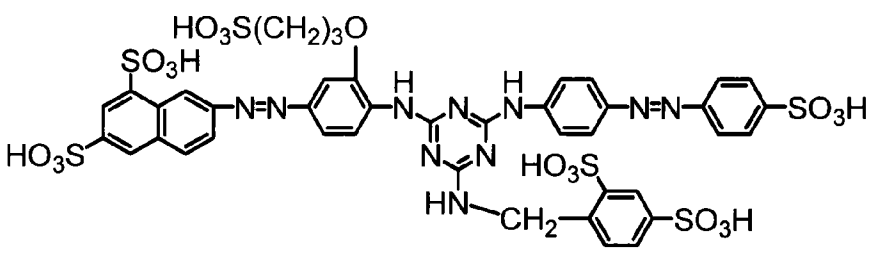
[0048]

化合物番号	構造式 (表 1 続き)
11	
12	
13	
14	
15	

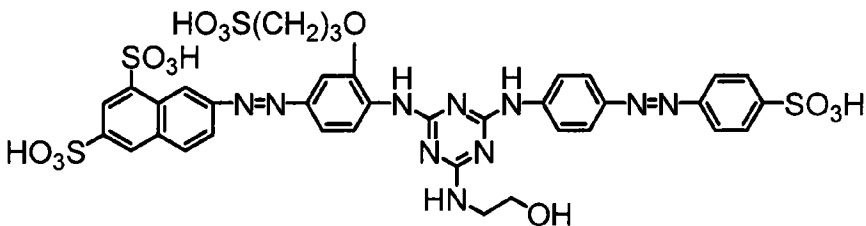
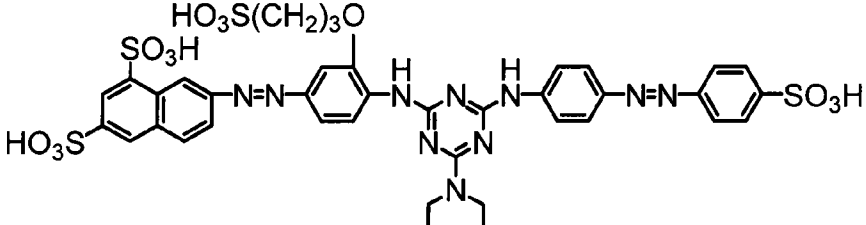
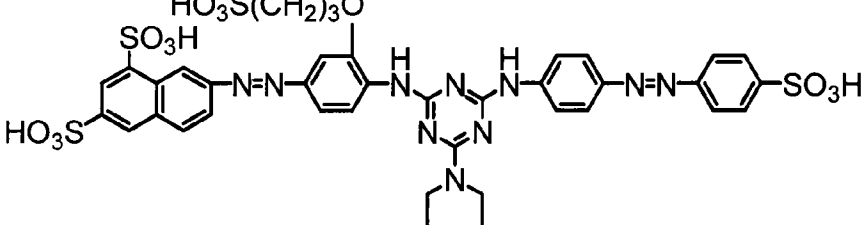
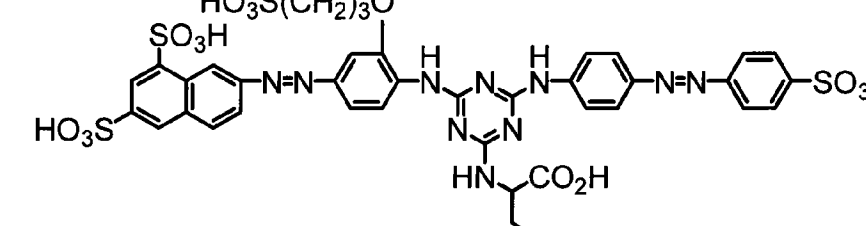
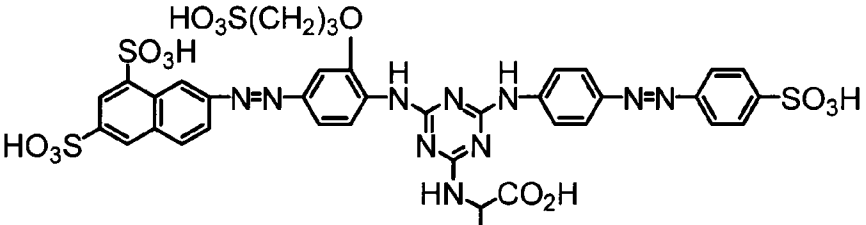
[0049]

化合物番号	構造式（表 1 続き）
16	
17	
18	
19	
20	

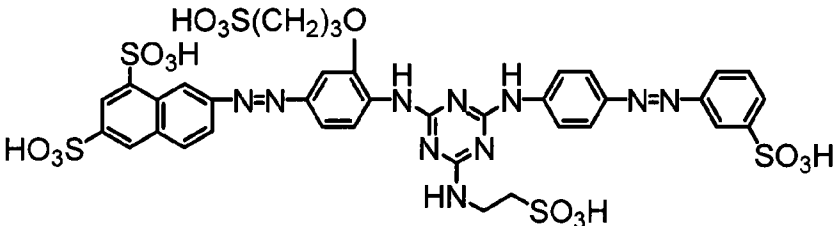
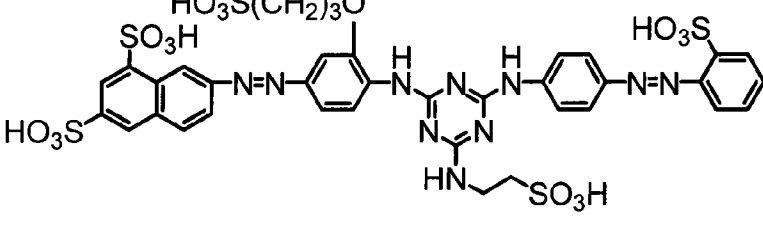
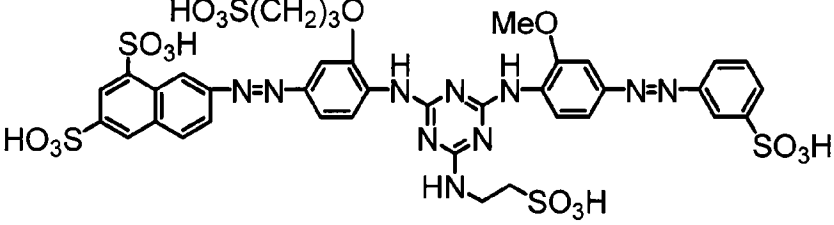
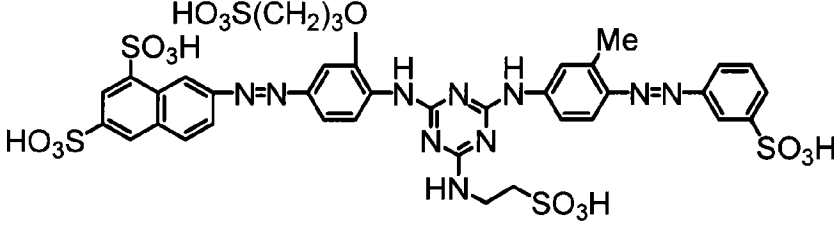
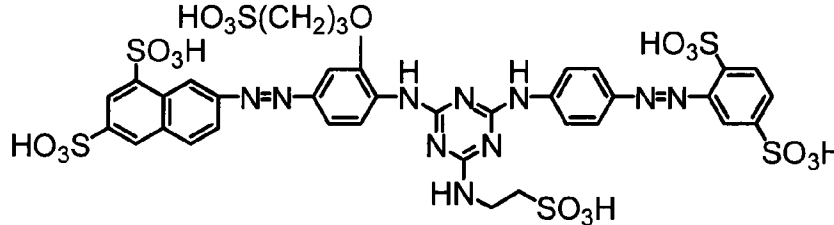
[0050]

化合物番号	構造式（表 1 続き）
21	
22	
23	
24	
25	

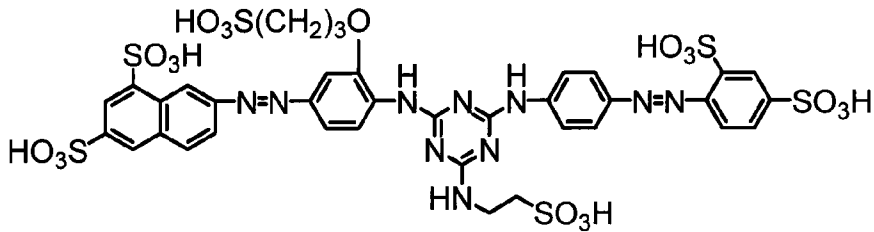
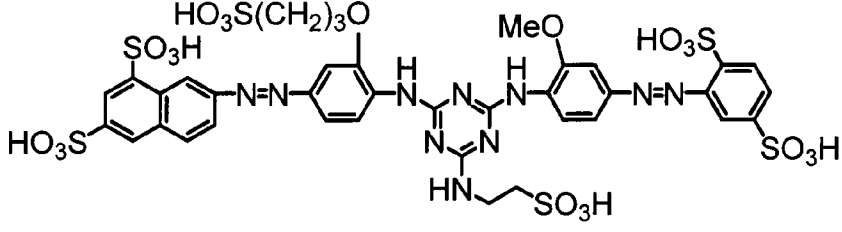
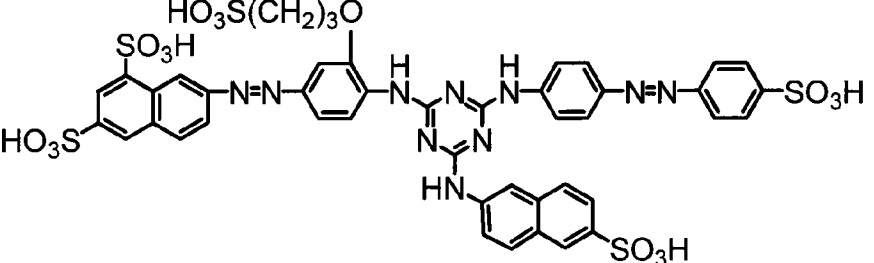
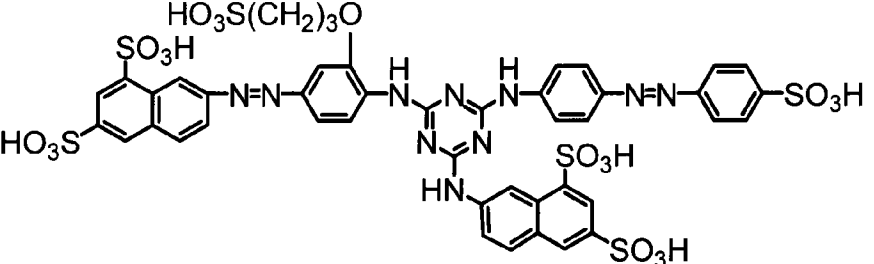
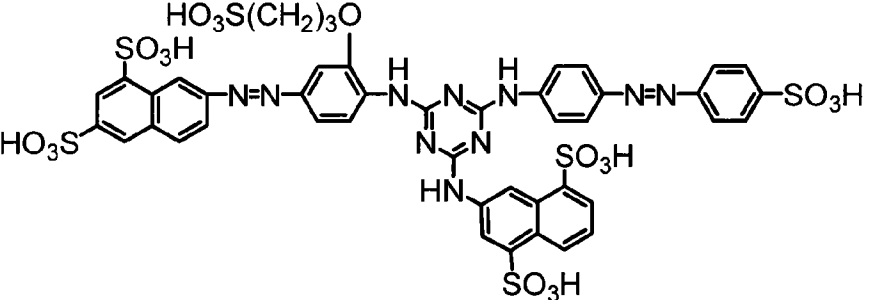
[0051]

化合物番号	構造式 (表 1 続き)
26	
27	
28	
29	
30	

[0052]

化合物番号	構造式 (表 1 続き)
31	
32	
33	
34	
35	

[0053]

化合物番号	構造式（表 1 続き）
36	
37	
38	
39	
40	

[0054] 当業者においては明らかなように、上記式（１）で表される化合物の塩は、以下の方法等により容易に得ることができる。

例えば、上記式（１）で表される化合物の合成反応における最終工程の、反応終了後の反応液、あるいは式（１）で表される化合物を含むウェットケーキ又は式（１）で表される化合物の乾燥品等を溶解した水溶液に食塩を加えて塩析し、析出固体を濾過分取することにより、上記式（１）で表される化合物のナトリウム塩をウェットケーキとして得ることができる。

また、得られたナトリウム塩のウェットケーキを水に溶解した後、塩酸等の酸を加えてそのpHを適宜調整し、析出した固体を濾過分取し、得られた固体を水又は塩酸水等の酸性水で洗浄すること等により、不純物として含有する無機塩、例えば塩化ナトリウムや硫酸ナトリウム等を除去することができ、上記式（１）で表される化合物の遊離酸を、あるいは式（１）で表される化合物の一部がナトリウム塩である遊離酸とナトリウム塩との混合物を得ることもできる。

さらに、式（１）で表される化合物の遊離酸のウェットケーキを水と共に攪拌しながら、例えば、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水等の無機塩基、又は上記式（９）で表される化合物の水酸化物等の有機塩基を添加してアルカリ性にすれば、各々相当するカリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩、又は４級アンモニウム塩を得ることもできる。遊離酸のモル数に対して、加える上記の塩のモル数を制限することにより、例えばリチウムとナトリウムとの混塩等、さらにはリチウム、ナトリウム、及びアンモニウムの混塩等も調製することが可能である。

無機塩基としては、上記の水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物の他に、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、水酸化アンモニウム（アンモニア水）等が用いられる。

有機塩基としては、例えば上記式（９）で表される４級アンモニウムの塩、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンの塩等が用いられるが、これらに限定されるものではない。

上記式（１）で表される化合物の塩は、その塩の種類により溶解性等の物

理的な性質、あるいはインクとして用いた場合のインクの性能が変化する場合もある。このため、目的とするインク性能等に応じて塩の種類を選択することも好ましく行われる。

[0055] 本発明の水溶性アゾ化合物は、天然及び合成繊維材料又は混紡品の染色、筆記用インク及び、特にインクジェット記録用インクの製造に適している。

本発明の水溶性アゾ化合物を含む反応液（例えば上記最終工程の、反応終了後の反応液等）は、本発明のインク組成物の製造に直接使用することもできる。また、反応液から該化合物を例えば晶析、スプレー乾燥等の方法により単離した後、必要に応じて乾燥し、得られた該化合物を使用してインク組成物を調製することもできる。本発明のインク組成物は、本発明の水溶性アゾ化合物を色素として、該インク組成物の総質量中に通常0.1～20質量%、より好ましくは1～10質量%、さらに好ましくは2～8質量%含有する。

[0056] 本発明のインク組成物は、上記式（1）で表される化合物を水又は水と水溶性有機溶剤（水との混和可能な有機溶剤）との混合溶媒等の水性媒体に溶解し、必要に応じインク調製剤を添加したものである。このインク組成物をインクジェットプリンタ用のインクとして使用する場合、不純物として含有する金属陽イオンの塩化物（例えば塩化ナトリウム）、硫酸塩（例えば硫酸ナトリウム）等の無機物の含有量が少ないものを用いるのが好ましい。この場合、例えば塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムとの総含有量は、本発明の水溶性アゾ化合物の総質量中に1質量%以下程度であり、下限は分析機器の検出限界以下、すなわち0質量%でもよい。無機不純物の少ない該化合物を製造するには、例えばそれ自体公知の逆浸透膜による方法で脱塩処理すればよい。その他の方法として、本発明の化合物又はその塩の乾燥品あるいはウェットケーキをメタノール等のアルコール及び水の混合溶媒中で攪拌して懸濁精製し、固体を濾過分取し、乾燥することによっても脱塩処理が可能である。

[0057] 本発明のインク組成物は水を媒体として調製され、必要に応じて、本発明

の効果を害しない範囲内において水溶性有機溶剤を含有してもよい。水溶性有機溶剤は、染料溶解剤、乾燥防止剤（湿潤剤）、粘度調整剤、浸透促進剤、表面張力調整剤、消泡剤等としての機能を有する場合もあり、本発明のインク組成物中には含有する方が好ましい。その他のインク調製剤としては、例えば、防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、紫外線吸収剤、粘度調整剤、染料溶解剤、褪色防止剤、乳化安定剤、表面張力調整剤、消泡剤、分散剤、分散安定剤等の公知の添加剤が挙げられる。水溶性有機溶剤の含有量は、インク全体に対して0～60質量%、好ましくは10～50質量%であり、インク調製剤はインク全体に対して0～20質量%、好ましくは0～15質量%用いるのがよい。上記以外の残部は水である。

[0058] 本発明で使用し得る水溶性有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1-C4アルカノール；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン、1，3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の複素環式ケトン；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；エチレングリコール、1，2-又は1，3-プロピレングリコール、1，2-又は1，4-ブチレングリコール、1，6-ヘキシレングリコール、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、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール等のC2-C6アルキレン単位を有するモノ、オリゴ、若しくはポリアルキレングリコール又はチオグリコール；グリセリン、ヘキサン-1，2，6-トリオール等のポリオール（トリオール）；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、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（ブチルカルビトール）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのC1-C4モノアルキルエーテル； γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

[0059] 上記の水溶性有機溶剤として好ましいものは、イソプロパノール、グリセリン、モノ、ジ、又はトリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、及びブチルカルビトールであり、より好ましくはイソプロパノール、グリセリン、ジエチレングリコール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、及びブチルカルビトールである。これらの水溶性有機溶剤は、単独又は混合して用いられる。

[0060] 防腐防黴剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアシルスルホン系、ヨードプロパギル系、N-ハロアルキルチオ系、ベンゾチアゾール系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジジオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系等が挙げられる。

有機ハロゲン系化合物としては、例えばペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられ、ピリジジオキシド系化合物としては、例えば2-ピリジントール-1-オキサイドナトリウムが挙げられ、イソチアゾリン系化合物としては、例えば1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。

その他の防腐防黴剤としては、酢酸ソーダ、ソルビン酸ソーダ、安息香酸ナトリウム等が挙げられる。その他、防腐防黴剤の具体例としては、例えば

、アベシア社製 商品名プロクセルGXL（S）、プロクセルXL-2（S）等が好ましく挙げられる。

[0061] pH調整剤は、インクの保存安定性を向上させる目的で、インクのpHを6.0～11.0の範囲に制御できるものであれば任意の物質を使用することができる。例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、水酸化アンモニウム（アンモニア水）、あるいは炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。

[0062] キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、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、ウラシル二酢酸ナトリウム等が挙げられる。

[0063] 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、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、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ナイトライト等が挙げられる。

[0064] 紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物、スチルベン系化合物等が挙げられる。また、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

[0065] 粘度調整剤としては、水溶性高分子化合物が挙げられ、例えばポリビニルアルコール、セルロース誘導体、ポリアミン、ポリイミン等が挙げられる。

[0066] 染料溶解剤としては、例えば尿素、ε-カプロラクタム、エチレンカーボネート等が挙げられる。尿素を使用するのが好ましい。

[0067] 褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。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。

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、ヘテロ環類等が挙げられ、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体等が挙げられる。

[0068] 表面張力調整剤としては、界面活性剤が挙げられ、例えばアニオン界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤等が挙げられる。

[0069] アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホカルボン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、N-アシルアミノ酸及びその塩、N-アシルメチルタウリン塩、アルキル硫酸塩ポリオキシアルキルエーテル硫酸塩、アルキル硫酸塩ポリオキシエチレンアルキルエーテル燐酸塩、ロジン酸石鹼、ヒマシ油硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、アルキルフェノール型燐酸エステル、アルキル型燐酸エステル、アルキルアリールスルホン酸塩、ジエチルスルホ琥珀酸塩、ジエチルヘキシルシルスルホ琥珀酸塩、ジオクチルスルホ琥珀酸塩等が挙げられる。

[0070] カチオン界面活性剤としては、2-ビニルピリジン誘導体、ポリ4-ビニルピリジン誘導体等が挙げられる。

[0071] 両性界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシン、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

[0072] ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、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ドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、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アルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレー

ト、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系； 2， 4， 7， 9－テトラメチルー 5－デシン－ 4， 7－ジオール、 3， 6－ジメチルー 4－オクチン－ 3， 6－ジオール、 3， 5－ジメチルー 1－ヘキシン－ 3－オール等のアセチレンアルコール系、その他の具体例として例えば、日信化学社製 商品名サーフィノール 104、82、465、オルフィン S T G 等が挙げられる。

- [0073] 消泡剤としては、高酸化油系、グリセリン脂肪酸エステル系、フッ素系、シリコーン系化合物等が必要に応じて用いられる。
- [0074] これらのインク調製剤は、単独又は混合して用いられる。なお、本発明のインク組成物の表面張力は通常 25～70 mN/m、より好ましくは 25～60 mN/m である。また、本発明のインク組成物の粘度は 30 mPa・s 以下が好ましく、20 mPa・s 以下に調整することがより好ましい。
- [0075] 本発明のインク組成物を製造するにあたり、添加剤等の各薬剤を溶解させる順序には特に制限はない。該組成物を調製するにあたり、用いる水はイオン交換水や蒸留水等の不純物が少ないものが好ましい。さらに、必要に応じてメンブランフィルタ等を用いて精密濾過を行い、夾雑物を除いてもよい。特に、インクジェットプリンタ用のインクとして使用する場合には精密濾過を行うことが好ましい。精密濾過を行うフィルタの孔径は通常 1～0.1 μ m、好ましくは、0.8～0.1 μ m である。
- [0076] 本発明の水溶性アゾ化合物を含有するインク組成物は、印捺、複写、マーキング、筆記、製図、スタンプング、又は記録（印刷）、特にインクジェット記録における使用に適する。また、本発明のインク組成物は、インクジェットプリンタのノズル付近における乾燥によっても固体析出は起こりにくく、この理由によりプリンタヘッドの閉塞もまた起こりにくい。さらに、本発明のインク組成物をインクジェット記録に用いた場合、水、光、オゾン、摩擦等に対する良好な耐性を有する、高品質で、印字濃度及び彩度が極めて高い黄色の印捺物が得られる。

[0077] インクジェットプリンタにおいて、高精細な画像を供給することを目的に、高濃度のインクと低濃度のインクとの2種類のインクが1台のプリンタに装填されたものもある。その場合、本発明の水溶性アゾ化合物を用いて高濃度のインク組成物と、低濃度のインク組成物とをそれぞれ調製し、それらをインクセットとして使用してもよい。また、どちらか一方だけに該化合物を用いてもよい。また、本発明の水溶性アゾ化合物と公知の黄色色素とを併用してもよい。また、他の色、例えばブラックインクの調色用、あるいはマゼンタ色素やシアン色素と混合して、レッドインクやグリーンインクを調製する目的で本発明の水溶性アゾ化合物を用いることもできる。

[0078] 本発明の着色体とは、本発明の水溶性アゾ化合物又は本発明の該化合物を含有するインク組成物等により着色された物質のことである。着色体の材質には特に制限はなく、例えば紙、フィルム等の情報伝達用シート、繊維や布（セルロース、ナイロン、羊毛等）、皮革、カラーフィルター用基材等、着色されるものであればなんでもよく、これらに限定されないが、情報伝達用シートが好ましい。着色法としては、例えば浸染法、捺染法、スクリーン印刷等の印刷法、インクジェットプリンタを使用した、インクジェット記録方法等が挙げられるが、インクジェット記録による方法が好ましい。

[0079] 情報伝達用シートとしては、表面処理されたもの、具体的には紙、合成紙、フィルム等の基材にインク受容層を設けたものが好ましい。インク受容層は、例えば上記基材にカチオン系ポリマーを含浸又は塗工する方法；多孔質シリカ、アルミナゾル、特殊セラミックス等のインク中の色素を吸収し得る無機微粒子をポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に上記基材表面に塗工する方法；等により設けられる。

このようなインク受容層を設けたものは通常インクジェット専用紙、インクジェット専用フィルム、光沢紙、光沢フィルム等と呼ばれる。

これらの中でも空気中の酸化作用を持つガス、すなわちオゾンガスや酸化窒素ガス等に対して影響を受けやすいとされているのが、上記の多孔質シリカ、アルミナゾル、特殊セラミックス等を基材表面に塗工したインクジェッ

ト専用紙である。

インクジェット専用紙として代表的な市販品の一例を挙げると、キヤノン（株）製、商品名プロフェッショナルフォトペーパー、スーパーフォトペーパー、及び光沢ゴールド；セイコーエプソン（株）製、商品名写真用紙クリスピア（高光沢）、写真用紙（光沢）；日本ヒューレット・パカード（株）製、商品名アドバンスフォト用紙（光沢）；富士フィルム（株）製、商品名画彩 写真仕上げPro；等がある。

本発明のインク組成物は上記の酸化作用を持つガスへの耐性が優れているため、このような被記録材への記録においても変退色の小さい優れた記録画像を与える。また、普通紙にも当然用いることができる。

[0080] 本発明のインクジェット記録方法で被記録材に記録するには、例えば上記のインク組成物が充填された容器をインクジェットプリンタの所定位置に装填し、通常の方法で、被記録材に記録すればよい。本発明のインクジェット記録方法は、本発明のインク組成物と共に、マゼンタインク、シアンインク、必要に応じて、グリーンインク、ブルー（又はバイオレット）インク、レッドインク、ブラックインク等を併用し得る。この場合、各色のインクは、それぞれの容器に注入され、それらの容器を、インクジェットプリンタの所定位置に装填して使用する。

インクジェットプリンタには、例えば機械的振動を利用したピエゾ方式；加熱により生ずる泡を利用したバブルジェット（登録商標）方式；等を利用したものがある。本発明のインクジェット記録方法は、いかなる方式であっても使用が可能である。

[0081] 本発明のインク組成物は、鮮明な黄色であり、特にインクジェット専用紙や光沢紙に記録した画像の鮮明度、及び特に印字濃度が高く、インクジェット記録方法に適した色相を有する。また、その記録画像は、耐光性、耐オゾン性、耐湿性といった各種堅牢度、特に耐水性が非常に高いことを特徴とする。

本発明のインク組成物は貯蔵中に沈澱、分離することがなく、保存安定性

が極めて高い。また、本発明のインク組成物をインクジェット記録に使用した場合、ノズル付近におけるインク組成物の乾燥による固体析出は非常に起こりにくく、噴射器（インクヘッド）を閉塞することもない。本発明のインク組成物は連続式インクジェットプリンタを用い、比較的長い時間間隔においてインクを再循環させて使用する場合；オンデマンド式インクジェットプリンタにより断続的に使用する場合；等のいずれにおいても、物理的性質の変化を起こさない。

実施例

[0082] 以下に本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。なお、本文中「部」及び「%」とあるのは、特別の記載のない限り質量基準であり、また反応温度は同様に内温である。実施例における各反応及び晶析等の操作は、特に断りのない限り、攪拌下に行った。

なお、合成した各化合物の $\lambda_{\max}$ （最大吸収波長）は、pH 7～9の水溶液中での測定値を示した。また、実施例で得た本発明の水溶性アゾ化合物はいずれもナトリウム塩又はアンモニウム塩であるが、便宜上、その化学構造式は遊離酸として示した。しかし、上述した通り、遊離酸あるいはナトリウム塩及びアンモニウム塩以外のアルカリ金属塩等をも適当な方法を用いることにより容易に得ることが可能であり、本発明は本実施例に限定されるものではない。

[0083] [実施例 1]

(工程 1)

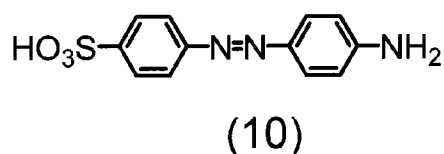
4-アミノベンゼンスルホン酸 17.3 部を水酸化ナトリウムで pH 6 に調整しながら水 200 部に溶解し、次いで亜硝酸ナトリウム 7.2 部を加えた。この溶液を 0～10℃で、5%塩酸 300 部中に 30 分間かけて滴下した後、10℃以下で 1 時間攪拌し、ジアゾ化反応を行い、ジアゾ反応液を調製した。

一方、アニリン 9.3 部を、水酸化ナトリウムで pH 5 に調整しながら水 130 部に溶解し、10.4 部の重亜硫酸ナトリウム及び 8.6 部の 35%

ホルマリンを用いて、常法によりメチルー ω -スルホン酸誘導体とした。

得られたメチルー ω -スルホン酸誘導体を、先に調製したジアゾ反応液中に加え、0～15℃、pH 2～4で5時間攪拌した。反応液を水酸化ナトリウムでpH 11とした後、同pHを維持しながら80～95℃で5時間攪拌し、さらに100部の塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出固体を濾過分取することにより、下記式(10)で表されるアゾ化合物100部をウェットケーキとして得た。

[0084] [化13]



[0085] (工程2)

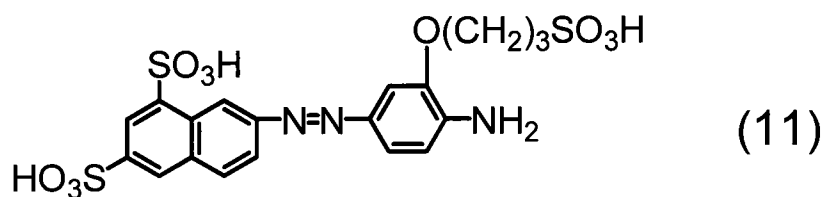
2-アミノナフタレン-6, 8-ジスルホン酸30.3部を水酸化ナトリウムでpH 6に調整しながら水200部に溶解し、次いで亜硝酸ナトリウム7.2部を加えた。この溶液を0～10℃で、5%塩酸300部中に30分間かけて滴下した後、10℃以下で1時間攪拌し、ジアゾ化反応を行い、ジアゾ反応液を調製した。

一方、2-(スルホプロポキシ)アニリン23.1部を、水酸化ナトリウムでpH 7に調整しながら水130部に溶解し、10.4部の重亜硫酸ナトリウム及び8.6部の35%ホルマリンを用いて、常法によりメチルー ω -スルホン酸誘導体とした。

得られたメチルー ω -スルホン酸誘導体を、先に調製したジアゾ反応液中に加え、0～15℃、pH 2～4で5時間攪拌した。反応液を水酸化ナトリウムでpH 11とした後、同pHを維持しながら80～95℃で5時間攪拌し、さらに100部の塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出固体を濾過分取することにより、下記式(11)で表されるアゾ化合物150部をウェット

ケーキとして得た。

[0086] [化14]



[0087] (工程3)

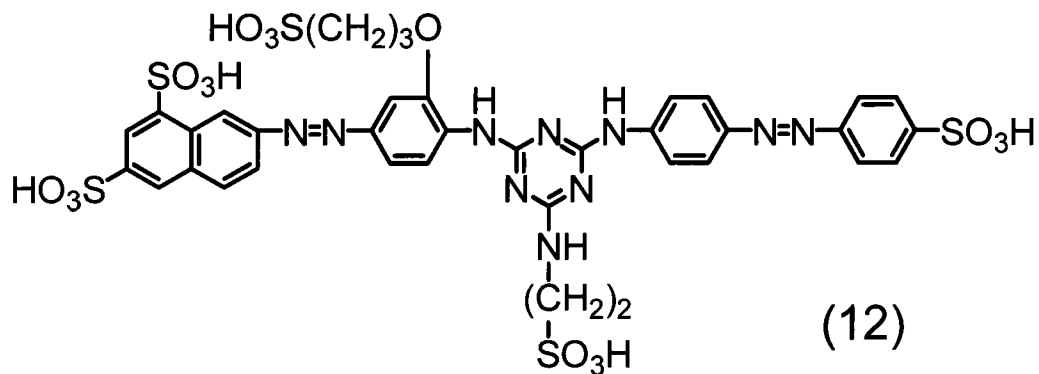
100部の氷水中にライオン社製、商品名：レオコールTD90（界面活性剤）0.10部を加えて激しく攪拌し、その中に塩化シアヌル9.2部を添加して0～5℃で30分間攪拌し、懸濁液を得た。

上記（工程1）で得た式（10）で表される化合物のウェットケーキ100部を水200部に溶解し、この溶液に上記の懸濁液を30分間かけて滴下した。滴下終了後、pH5～6、0～10℃で6時間攪拌し、反応液を得た。

一方、上記（工程2）で得た式（11）で表される化合物のウェットケーキ150部を水300部に溶解し、この溶液を上記の反応液に30分間かけて滴下した。滴下終了後pH6～7、25～35℃で6時間攪拌し、タウリン18.8部を加え、pH7～9、75～80℃で3時間攪拌した。得られた反応液を20～25℃まで冷却後、この反応液にアセトン800部を加え、20～25℃で1時間攪拌した。析出固体を濾過分取することによりウェットケーキ95.0部を得た。このウェットケーキを80℃の熱風乾燥機で乾燥することにより、下記式（12）で表される本発明の水溶性アゾ化合物のナトリウム塩（ λ_{max} ：397nm）30.0部を得た。

[0088]

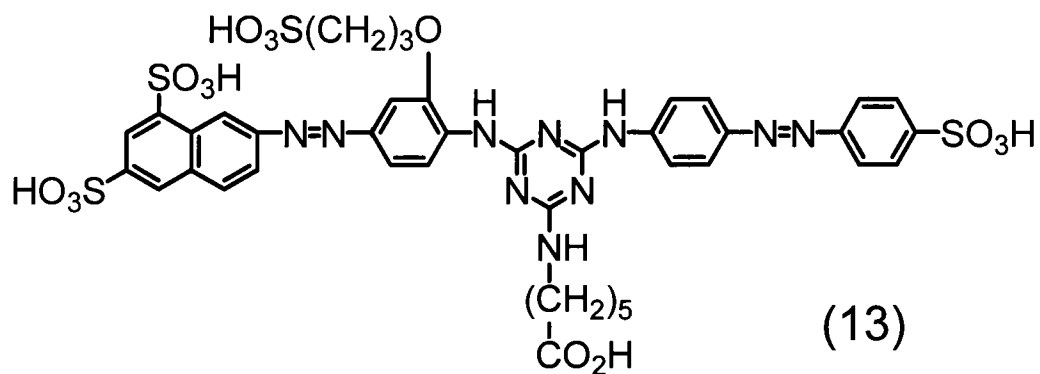
[化15]



[0089] [実施例 2]

実施例 1 の（工程 3）で使用したタウリン 18. 8 部を 6-アミノヘキサン酸 19. 7 部とする以外は実施例 1 と同様の方法により、下記式（13）で表される本発明の水溶性アゾ化合物のナトリウム塩（ $\lambda_{\max}$: 386 nm）30. 0 部を得た。

[0090] [化16]

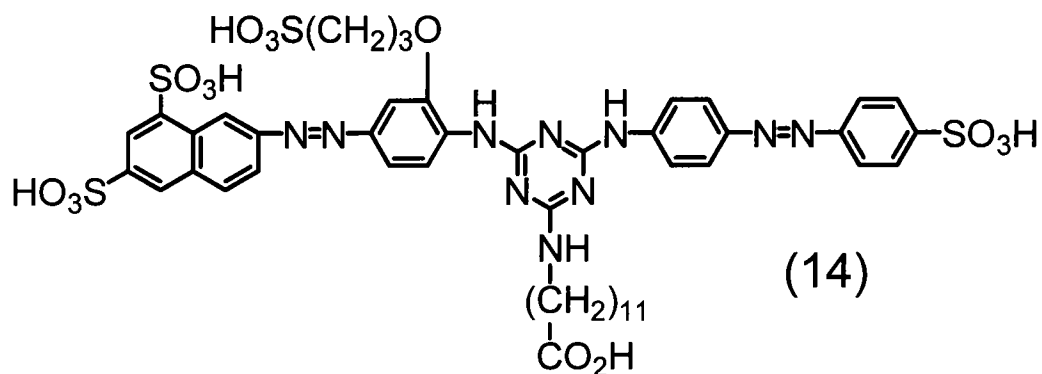


[0091] [実施例 3]

実施例 1 の（工程 3）で使用したタウリン 18. 8 部を 12-アミノドデカン酸 32. 3 部とする以外は実施例 1 と同様の方法により、下記式（14）で表される本発明の水溶性アゾ化合物のナトリウム塩（ $\lambda_{\max}$: 393 nm）28. 0 部を得た。

[0092]

[化17]

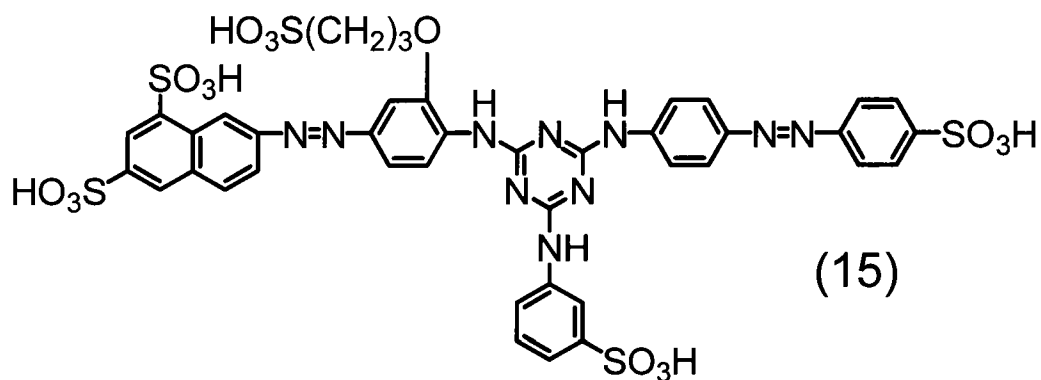


(14)

[0093] [実施例 4]

実施例 1 の（工程 3）で使用したタウリン 18.8 部を 3-アミノベンゼンスルホン酸 34.6 部とする以外は実施例 1 と同様の方法により、下記式（15）で表される本発明の水溶性アゾ化合物のナトリウム塩（ $\lambda_{\max}$: 387 nm）15.0 部を得た。

[0094] [化18]



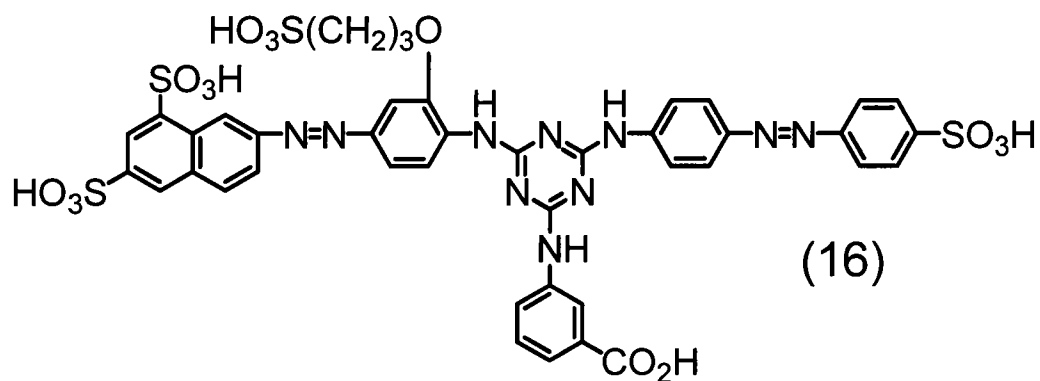
(15)

[0095] [実施例 5]

実施例 1 の（工程 3）で使用したタウリン 18.8 部を 3-アミノ安息香酸 27.4 部とする以外は実施例 1 と同様の方法により、下記式（16）で表される本発明の水溶性アゾ化合物のナトリウム塩（ $\lambda_{\max}$: 390 nm）12.0 部を得た。

[0096]

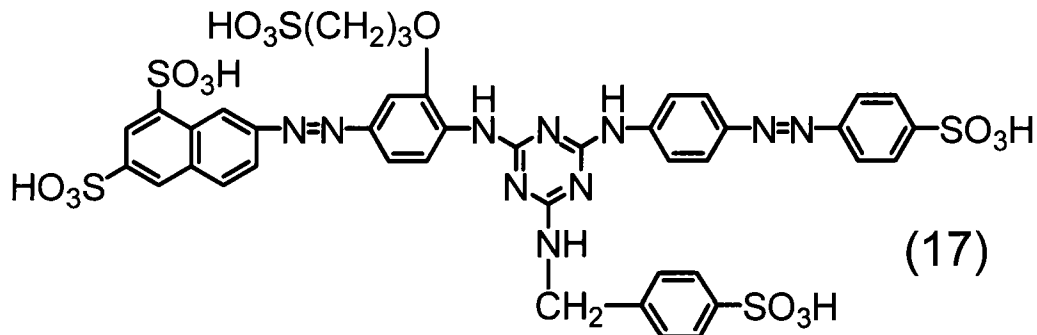
[化19]



[0097] [実施例 6]

実施例 1 の（工程 3）で使用したタウリン 18.8 部を 4-（アミノメチル）ベンゼンスルホン酸 28.1 部とする以外は実施例 1 と同様の方法により、下記式（17）で表される本発明の水溶性アゾ化合物のナトリウム塩（ $\lambda_{\max}$: 390 nm）29.0 部を得た。

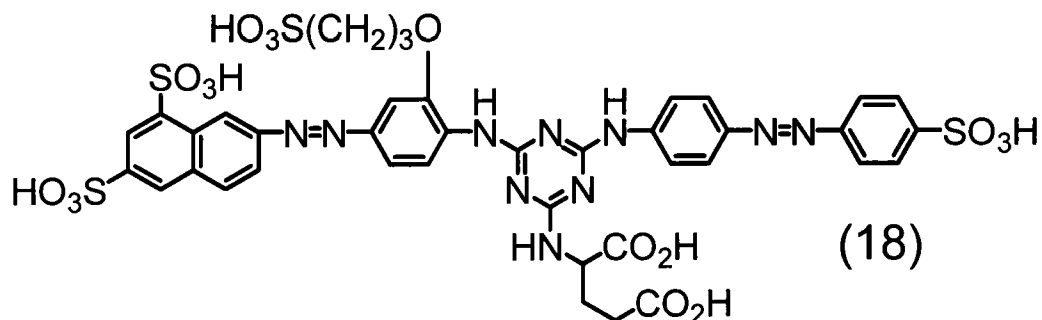
[0098] [化20]



[0099] [実施例 7]

実施例 1 の（工程 3）で使用したタウリン 18.8 部をグルタミン酸 29.4 部とする以外は実施例 1 と同様の方法により、下記式（18）で表される本発明の水溶性アゾ化合物のナトリウム塩（ $\lambda_{\max}$: 395 nm）22.5 部を得た。

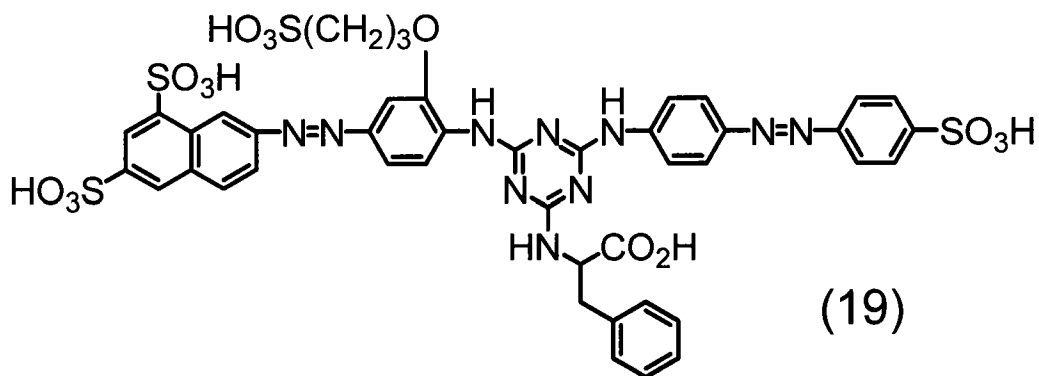
[化21]



[0100] [実施例 8]

実施例 1 の（工程 3）で使用したタウリン 18. 8 部をフェニルアラニン 9. 5 部とする以外は実施例 1 と同様の方法により、下記式（19）で表される本発明の水溶性アゾ化合物のナトリウム塩（ $\lambda_{\max}$: 394 nm）28. 0 部を得た。

[0101] [化22]



[0102] [実施例 9]

実施例 2 で得られた上記式（13）で表される本発明の水溶性アゾ化合物のナトリウム塩 30. 0 部を水 270 部に溶解し、塩化アンモニウムを 45 部添加した。この溶液を、塩酸で pH 1～6 にし、30 分攪拌した後に析出固体を濾過分取することにより、ナトリウム塩からアンモニウム塩への塩交換反応を行い、ウェットケーキ 110 部を得た。このウェットケーキをメタノール 200 部で洗浄した後、80℃の熱風乾燥機で乾燥することにより、上記式（13）で表される本発明の水溶性アゾ化合物のアンモニウム塩（ $\lambda_{\max}$: 391 nm）24. 0 部を得た。

[0103] [実施例 10]

実施例 5 で得られた上記式 (16) で表される本発明の水溶性アゾ化合物のナトリウム塩 12.0 部を水 100 部に溶解し、塩化アンモニウムを 25 部添加した。この溶液を、塩酸で pH 1~6 にし、30 分攪拌した後に析出固体を濾過分取することにより、ナトリウム塩からアンモニウム塩への塩交換反応を行い、ウェットケーキ 40 部を得た。このウェットケーキをメタノール 200 部で洗浄した後、80℃の熱風乾燥機で乾燥することにより、上記式 (16) で表される本発明の水溶性アゾ化合物のアンモニウム塩 (λ_{max} : 386 nm) 10.0 部を得た。

[0104] [実施例 11]

実施例 7 で得られた上記式 (18) で表される本発明の水溶性アゾ化合物のナトリウム塩 22.5 部を水 270 部に溶解し、塩化アンモニウムを 45 部添加した。この溶液を、塩酸で pH 1~6 にし、30 分攪拌した後に析出固体を濾過分取することにより、ナトリウム塩からアンモニウム塩への塩交換反応を行い、ウェットケーキ 80 部を得た。このウェットケーキをメタノール 200 部で洗浄した後、80℃の熱風乾燥機で乾燥することにより、上記式 (18) で表される本発明の水溶性アゾ化合物のアンモニウム塩 (λ_{max} : 393 nm) 20.0 部を得た。

[0105] [実施例 12]

実施例 8 で得られた上記式 (19) で表される本発明の水溶性アゾ化合物のナトリウム塩 28.0 部を水 270 部に溶解し、塩化アンモニウムを 45 部添加した。この溶液を、塩酸で pH 1~6 にし、30 分攪拌した後に析出固体を濾過分取することにより、ナトリウム塩からアンモニウム塩への塩交換反応を行い、ウェットケーキ 90 部を得た。このウェットケーキをメタノール 200 部で洗浄した後、80℃の熱風乾燥機で乾燥することにより、上記式 (19) で表される本発明の水溶性アゾ化合物のアンモニウム塩 (λ_{max} : 389 nm) 24.0 部を得た。

[0106] [実施例 13~21]

〔（Ａ）インクの調製〕

上記の各実施例で得られた本発明のアゾ化合物を色素として用い、下記表 2 に示した組成比で混合して本発明のインク組成物を得、それぞれ 0.45 μ m のメンブランフィルタで濾過して夾雑物を除くことにより、試験用のインクを調製した。この際、インク組成物の pH が 7～9 となるように、該色素がナトリウム塩のものは水酸化ナトリウム水溶液を用いて調整し、該色素がアンモニウム塩のものは、アンモニア水を用いて pH の調整を行なった。なお、インクの調製時に用いる水は全てイオン交換水を用い、総量が 100 部になるように水を加えた。実施例 1 の化合物を用いたインクの調製を実施例 13、同様に、実施例 2、4、5、6、7、9、10、及び 12 の化合物を用いたインクの調製を、それぞれ実施例 14～21 とする。

[0107] 〔表 2〕

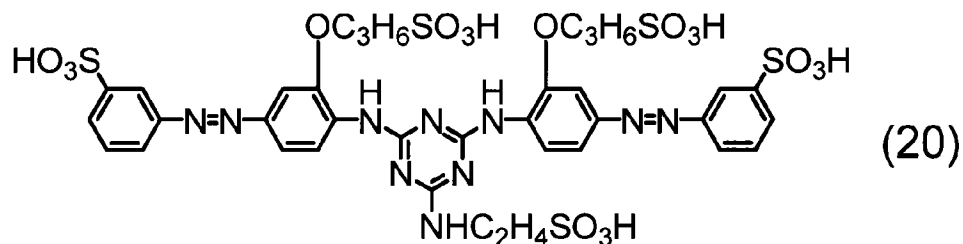
表 2（インク組成物の組成比）	
上記各実施例で得られたアゾ化合物	3.5 部
グリセリン	5.0 部
尿素	5.0 部
N-メチル-2-ピロリドン	4.0 部
イソプロピルアルコール	3.0 部
ブチルカルビトール	2.0 部
商品名サーフィノール 104 PG 50（注）	0.1 部
水酸化ナトリウムまたはアンモニア水＋水	77.4 部
計	100.0 部
（注）アセチレングリコール系ノニオン界面活性剤、日信化学社製	

[0108] 〔比較例 1〕

本発明の水溶性アゾ化合物のかわりに、特許文献 1 の実施例 1 に記載の方法にて合成した下記式（20）で表される化合物を用いる以外は実施例 13 と同様にして、比較用のインクを調製した。これを比較例 1 とする。なお、評価試験は下記式（20）で表される化合物のナトリウム塩を用いて行った。

[0109]

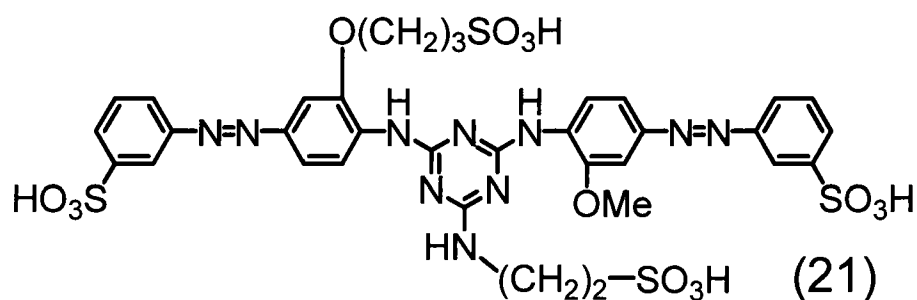
[化23]



[0110] [比較例 2]

本発明の水溶性アゾ化合物のかわりに、特許文献 2 の実施例 1 に記載の方法にて合成した下記式 (21) で表される化合物を用いる以外は実施例 13 と同様にして、比較用のインクを調製した。これを比較例 2 とする。なお、評価試験は下記式 (21) で表される化合物のナトリウム塩を用いて行った。

[0111] [化24]

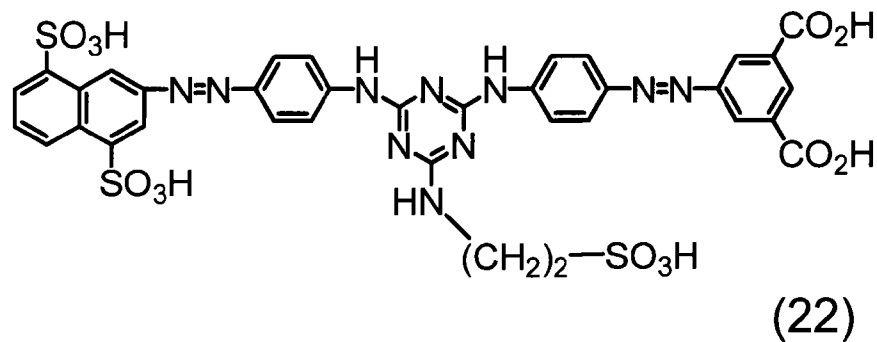


[0112] [比較例 3]

本発明の水溶性アゾ化合物のかわりに、特許文献 3 に記載の方法にて合成した下記式 (22) で表される化合物を用いる以外は実施例 13 と同様にして、比較用のインクを調製した。これを比較例 3 とする。なお、評価試験は下記式 (22) で表される化合物のナトリウム塩を用いて行った。

[0113]

[化25]



[0114] [(B) インクジェット記録]

インクジェットプリンタ（キヤノン社製 商品名：PIXUS ip4100）を用いて、インクジェット専用紙（日本ヒューレット・パカード社製 商品名：アドバンスフォト用紙（光沢））にインクジェット記録を行った。インクジェット記録の際、反射濃度が数段階の階調が得られるように画像パターンを作り、黄色の印字物を得た。得られた印字物を試験片とし、各種の試験を行った。

耐光性試験、及び耐オゾンガス性試験は試験前の印字物の反射濃度D値が1.0に最も近い部分について反射濃度の測定を行った。また、反射濃度は測色システム（SpectroEye、GretagMacbeth社製）を用いて測色した。測色は、濃度基準にANSI A、視野角2°、光源D65の条件で行った。

記録画像の各種試験方法及び試験結果の評価方法を以下に記載する。

[0115] [(C) 印字物の彩度]

光沢紙にプリントした画像のうち、最も反射濃度が高い部分について上記測色システムを用いて色度（a*、b*）の値を測色し、それより彩度C*を下記式より求めた。該彩度はより高い数値のものが高鮮明で良い。

$$C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$$

結果を下記表3に示す。

[0116] [(D) 印字物の印字濃度]

光沢紙に記録した画像のうち、最も反射濃度が高い部分について上記測色

システムを用いてイエロー濃度 D_y 値を測定した。該濃度 D_y 値は大きい数値のものが良い。

結果を下記表 3 に示す。

[0117] [(E) キセノン耐光性試験]

上記記載方法により得られた試験片をホルダーに設置して、キセノンウェザオメータ X L 7 5 [スガ試験機 (株) 社製] を用い、温度 24°C 、湿度 $60\% \text{RH}$ 、 $0.36 \text{W}/\text{平方メートル}$ 照度で 72 時間照射した。

試験後、上記の測色システムを用いて反射濃度を測色した。測定後、反射濃度の残存率を (試験後の反射濃度 / 試験前の反射濃度) $\times 100 (\%)$ で計算して求め、2 段階で評価した。

色素残存率が 85% 以上 ○

色素残存率が 85% 未満 ×

結果を下記表 3 に示す。

[0118] [(F) 耐オゾンガス性試験]

上記のようにして得た試験片を、オゾンウェザーメーター (スガ試験機社製) を用いてオゾン濃度 40ppm 、湿度 $60\% \text{RH}$ 、温度 24°C の環境下に 16 時間放置した後、反射濃度を前記の測色システムを用いて測色した。測定後、色素残存率を (試験後の反射濃度 / 試験前の反射濃度) $\times 100 (\%)$ で計算して求め、2 段階で評価した。

色素残存率が 80% 以上 ○

色素残存率が 80% 未満 ×

結果を下記表 3 に示す。

[0119] [(G) インクの保存安定性試験]

実施例 13 ~ 21、及び比較例 1 ~ 3 で調製した各インクについて、密閉容器に保管して室温 ($18 \sim 28^{\circ}\text{C}$) で 1 ヶ月間の保存安定性を確認した。評価は目視で行い、以下の基準で評価した。

1 ヶ月保存後に沈殿もゲル化も無い ○

1 ヶ月保存後に沈殿が発生若しくはインクがゲル化 ×

結果を下記表 3 に示す。

[0120] [表3]

表 3 試験結果 (C) 乃至 (G)

	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)
実施例 1 3	1 1 2	1. 9 3	○	○	○
実施例 1 4	1 1 1	1. 9 4	○	○	○
実施例 1 5	1 1 4	2. 0 2	○	○	○
実施例 1 6	1 0 9	1. 9 1	○	○	○
実施例 1 7	1 1 2	1. 9 5	○	○	○
実施例 1 8	1 0 8	1. 9 1	○	○	○
実施例 1 9	1 0 9	2. 0 0	○	○	○
実施例 2 0	1 1 0	1. 9 4	○	○	○
実施例 2 1	1 0 8	1. 9 3	○	○	○
比較例 1	1 0 0	1. 7 1	○	×	○
比較例 2	1 0 5	1. 7 9	○	×	○
比較例 3	9 4	1. 6 2	○	○	○

[0121] [(H) 耐湿性試験]

光沢紙にプリントした試験片を恒温恒湿器 I G 4 0 0 (ヤマト科学 (株) 社製) を用いて 3 0 °C、8 0 %RH で 5 日間放置し、試験前後の印字部から未印字部への滲みを目視により判定した。評価基準は以下の通りである。

色素の未印字部への滲みがほとんど見られない・・・○

色素の未印字部への滲みがやや見られる・・・△

色素の未印字部への滲みがかなり見られる・・・×

結果を下記表 4 に示す。

[0122] [(I) 耐水性試験]

光沢紙にプリントした試験片に、印刷後 3 0 分経過した後にイオン交換水を一滴、印刷面上に垂らした。そのまま一日乾燥させることで水滴を蒸発させ、試験前後の印字部から未印字への滲み具合を目視にて判定した。評価基準は以下の通りである。

比較例 2 と比較して未印字部への滲み具合が同程度である・・・○

比較例 2 と比較して未印字部への滲み具合が悪い・・・×

結果を下記表 4 に示す。

[0123] [(J) 耐水性試験]

印刷する媒体を上記記載の光沢紙から普通紙とする以外は上記印刷方法と

同じ方法で印刷した試験片に、印刷後 30 分経過した後にイオン交換水を一滴、印刷面上に垂らした。そのまま一日乾燥させることで水滴を蒸発させ、試験前後の印字部から未印字への滲み具合を目視にて判定した。評価基準は以下の通りである。

比較例 2 と比較して未印字部への滲み具合が良い ◎

比較例 2 と比較して未印字部への滲み具合が同程度である . . . ○

比較例 2 と比較して未印字部への滲み具合が悪い ×

結果を下記表 4 に示す。

[0124] [表4]

表 4 各種試験結果 (H) 乃至 (J)

	(H)	(I)	(J)
実施例 1 3	○	○	○
実施例 1 4	○	○	◎
実施例 1 5	○	○	◎
実施例 1 6	○	○	◎
実施例 1 7	○	○	◎
実施例 1 8	○	○	○
実施例 1 9	○	○	◎
実施例 2 0	○	○	◎
実施例 2 1	○	○	◎
比較例 1	○	○	×
比較例 2	○	○	—
比較例 3	○	○	◎

[0125] 表 3 及び 4 の結果から明らかなように、比較例 1 及び 2 は耐光性には優れているものの (C) 彩度や (D) 印字濃度については他と比較して小さい値であり、且つ (F) 耐オゾンガス性試験においても試験後の色素残存率が 80%未満であり、(C) 彩度、(D) 印字濃度、及び (F) 耐オゾンガス性に問題があることが判明した。

また、比較例 3 は、(F) 耐オゾンガス性については比較例 1 及び 2 よりも優れた結果を示したが、(C) 彩度及び (D) 印字濃度は本試験中で最も小さい値であり、不十分であることが判明した。

これに対して各実施例の印字物は、(E) キセノン耐光性及び (F) 耐オゾンガス性試験において各比較例と同等かそれ以上の性能を示し、さらに (C) 彩度はいずれも各比較例より大きい傾向にあり、また (D) 印字濃度に

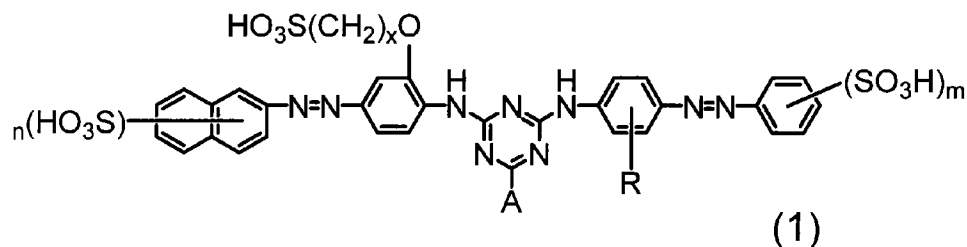
においても 1.91 以上と非常に大きい値であり、各比較例よりも優れていることが明らかとなった。また、光沢紙を用いた場合には、各実施例と各比較例との耐水性は同等であり、いずれも良好な結果を示した。これに対して、普通紙を用いた耐水性試験（J）では、各実施例は比較例 1 及び 2 よりもはるかに優れた耐水性を有していることが明らかとなった。

[0126] 以上の結果から、本発明の水溶性アゾ化合物はインクジェット記録用のインクを調製するのに適しており、各種の堅牢性、すなわち耐光性、耐オゾンガス性等に極めて優れ、且つ長期に保存した場合にも沈殿やゲル化を生ずることなく安定であるのと共に、黄色として高い印字濃度と彩度を有する色素である。さらには水に対する耐性も優れており、これらの特徴から本発明のアゾ化合物は各種の記録用インク色素、特にインクジェットインク用の黄色色素として非常に有用な化合物である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される水溶性アゾ化合物又はその塩。

[化1]



[式（１）中、

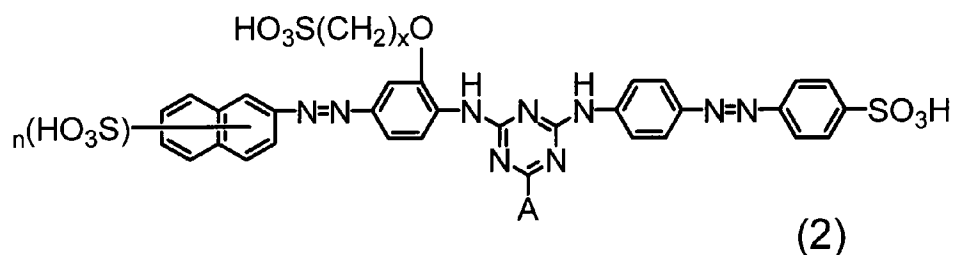
Rは水素原子、C 1－C 4アルキル基、又はC 1－C 4アルコキシ基を表し、

nは1から3の整数、mは1又は2、xは2から4の整数をそれぞれ表し、

基Aは、置換若しくは非置換のC 1－C 20脂肪族アミノ基；ヒドロキシ置換モノ若しくはジC 1－C 4脂肪族アミノ基；モノ若しくはジカルボキシ置換C 1－C 20脂肪族アミノ基；スルホ置換C 1－C 3脂肪族アミノ基；置換若しくは非置換の5若しくは6員含窒素複素環基；置換若しくは非置換の芳香族アミノ基；又は、置換若しくは非置換のアリールC 1－C 4アルキルアミノ基を表す。]

[請求項2] 式（１）で表される水溶性アゾ化合物又はその塩が、下記式（２）で表される水溶性アゾ化合物又はその塩である請求項１に記載の水溶性アゾ化合物又はその塩。

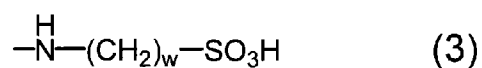
[化2]



[式(2)中、 n 、 x 、及び基Aは、式(1)におけるのと同じ意味を表す。]

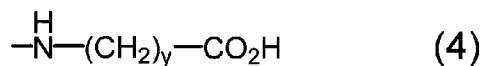
[請求項3] 基Aが、下記式(3)乃至(8)で表されるアミノ基よりなる群から選択される基である請求項1又は2に記載の水溶性アゾ化合物又はその塩。

[化3]



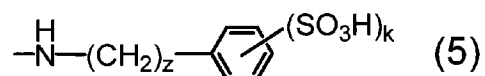
[式(3)中、 w は1から3の整数を表す。]

[化4]



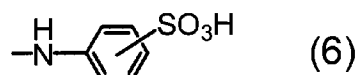
[式(4)中、 y は1から11の整数を表す。]

[化5]

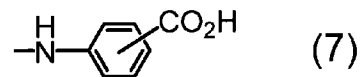


[式(5)中、 z は1から3の整数を表し、 k は0から2の整数を表す。]

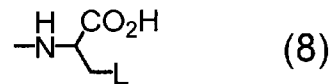
[化6]



[化7]



[化8]



[式（８）中、基Ｌはフェニル基又はカルボキシメチル基を表す。]

[請求項4] nが2、xが3、及び基Aが式（7）で表されるアミノ基である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の水溶性アゾ化合物又はその塩。

[請求項5] 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の水溶性アゾ化合物又はその塩を、色素として含有するインク組成物。

[請求項6] 水溶性有機溶剤をさらに含有する請求項5に記載のインク組成物。

[請求項7] インクジェット記録用である請求項5又は6に記載のインク組成物。

[請求項8] 請求項5乃至7のいずれか一項に記載のインク組成物をインクとして用い、該インクのインク滴を記録信号に応じて吐出させて被記録材に付着させることにより記録を行うインクジェット記録方法。

[請求項9] 前記被記録材が情報伝達用シートである請求項8に記載のインクジェット記録方法。

[請求項10] 前記情報伝達用シートが多孔性白色無機物を含有するインク受容層を有するシートである請求項9に記載のインクジェット記録方法。

[請求項11] 請求項1乃至4のいずれか一項に記載の水溶性アゾ化合物若しくはその塩、又は請求項5乃至7のいずれか一項に記載のインク組成物により着色された着色体。

[請求項12] 着色がインクジェットプリンタによりなされた請求項11に記載の着色体。

[請求項13] 請求項5乃至7のいずれか一項に記載のインク組成物を含む容器が
装填されたインクジェットプリンタ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060740

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B33/12(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i, C07D251/70(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, C09B43/16(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B33/12, B41J2/01, B41M5/00, B41M5/50, B41M5/52, C07D251/70, C09D11/00, C09B43/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-152244 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 15 June, 2006 (15.06.06), Claims & EP 1921116 A1 & WO 2007/020719 A1 & CA 2619188 A	1-13
A	WO 2008/053776 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 08 May, 2008 (08.05.08), Claims (Family: none)	1-13
A	JP 2005-533147 A (Avecia Ltd.), 04 November, 2005 (04.11.05), Claims & US 2005/0241527 A1 & WO 2004/007619 A1	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 August, 2009 (20.08.09)

Date of mailing of the international search report
01 September, 2009 (01.09.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09B33/12(2006.01)i, B41J2/01(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, B41M5/50(2006.01)i, B41M5/52(2006.01)i, C07D251/70(2006.01)i, C09D11/00(2006.01)i, C09B43/16(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09B33/12, B41J2/01, B41M5/00, B41M5/50, B41M5/52, C07D251/70, C09D11/00, C09B43/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-152244 A（日本化薬株式会社）2006.06.15, 特許請求の範囲 & EP 1921116 A1 & WO 2007/020719 A1 & CA 2619188 A	1 - 1 3
A	WO 2008/053776 A1（日本化薬株式会社）2008.05.08, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1 - 1 3
A	JP 2005-533147 A（アベシア・リミテッド）2005.11.04, 特許請求の範囲 & US 2005/0241527 A1 & WO 2004/007619 A1	1 - 1 3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 9 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

櫛引 智子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

3 2 3 5