

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3894726号
(P3894726)

(45) 発行日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(24) 登録日 平成18年12月22日(2006.12.22)

(51) Int.C1.

F 1

C09D 11/00	(2006.01)	C09D 11/00
B41M 5/00	(2006.01)	B41M 5/00
C09B 45/14	(2006.01)	C09B 45/14
C09B 45/18	(2006.01)	C09B 45/18
C09B 45/20	(2006.01)	C09B 45/20

請求項の数 8 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-390195 (P2000-390195)
 (22) 出願日 平成12年12月22日 (2000.12.22)
 (65) 公開番号 特開2002-80765 (P2002-80765A)
 (43) 公開日 平成14年3月19日 (2002.3.19)
 審査請求日 平成16年4月2日 (2004.4.2)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-367093
 (32) 優先日 平成11年12月24日 (1999.12.24)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-202239 (P2000-202239)
 (32) 優先日 平成12年7月4日 (2000.7.4)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (74) 代理人 100103997
 弁理士 長谷川 晓司
 (72) 発明者 山田 昌宏
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内
 (72) 発明者 米山 富雄
 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番
 地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

最終頁に続く

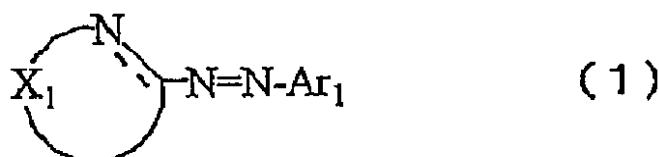
(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用金属キレート色素及びこれを用いた水系インクジェット記録液

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表されるアゾ系化合物と、金属元素から形成される水溶性アゾ金属キレート化合物であることを特徴とするインクジェット記録用金属キレート色素。

【化1】



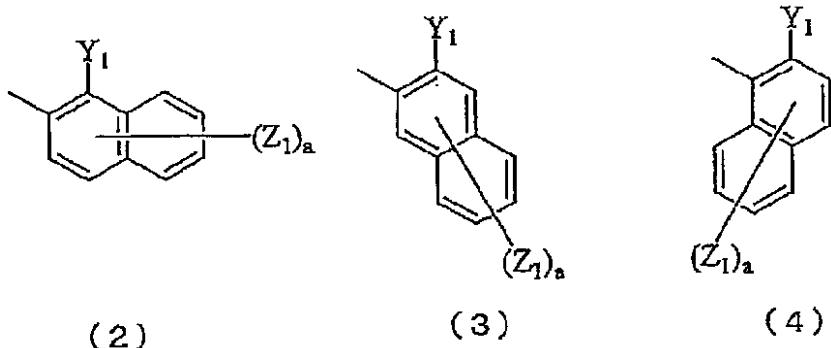
10

(式中、一般式(1)は分子内に少なくとも1個以上の親水性基を有するアゾ系化合物であり、X₁は少なくとも1つの5~7員環の複素環を形成するのに必要な複数個の原子を表すが、X₁を含む複素環は、イミダゾール環、またはベンズイミダゾール環である。X₁を含む複素環は複素環上に置換基を有していてもよく、複素環上の置換基がさらに縮合して縮合環を形成してもよい。X₁を含む縮合複素環は置換されていてもよい。Ar₁は下記一般式(2)~(4)で表されるナフチル基を表す。Y₁は、水酸基、カルボキシル基、置換されていてもよいアミノ基、スルホ基、カルバモイル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアルキルスルホ

20

ニルアミノ基、または置換されていてもよいアリールスルホニルアミノ基であり、 Z_1 は互いに異なってもよい任意の置換基を表し、 a は0~6の整数を表す。)

【化2】



10

【請求項2】

一般式(1)において、 X_1 を含む複素環は1個以上の置換基を有していてもよく、複素環上の置換基は各々独立に、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアリル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいアルコキカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキカルボニル基、置換されていてもよいカルバモイル基、置換されていてもよいアシル基、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、置換されていてもよいアシルアミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、ホスホ基、スルホ基、メルカプト基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアルキルスルホキシ基、置換されていてもよいアルキルスルホニル基、及びチオシアナト基から選ばれる基であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用金属キレート色素。

20

【請求項3】

前記一般式(2)~(4)において、 Z_1 は各々独立に、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいアルコキカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキカルボニル基、カルボキシル基、置換されていてもよいカルバモイル基、水酸基、置換されていてもよいアミノ基、ウレイド基、置換されていてもよいアシルアミノ基、置換されていてもよいアルキルスルホニルアミノ基、置換されていてもよいアリールスルホニルアミノ基、ホスホ基、スルホ基、及び置換されていてもよいスルファモイル基から選ばれる基であることを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット記録用金属キレート色素。

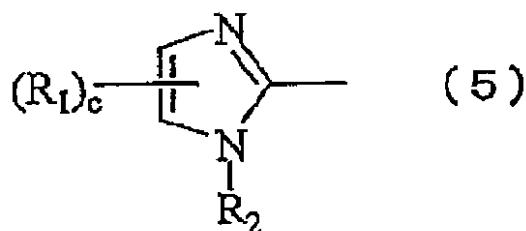
30

【請求項4】

一般式(1)において、 X_1 を含む複素環が下記一般式(5)で表されることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のインクジェット記録用金属キレート色素。

【化3】

40



(式中、 R_1 は互いに異なっていてもよく、置換されていてもよいアルキル基、置換され

50

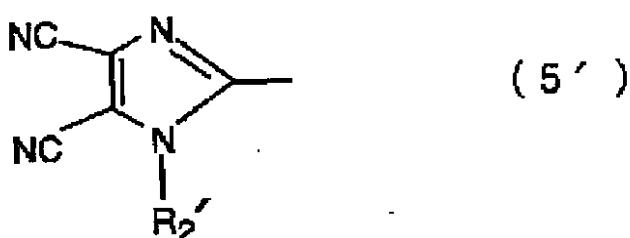
ていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアシルオキシ基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、置換されていてもよいアシル基、シアノ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、ニトロ基、ハロゲン原子、スルホ基、メルカプト基、置換されていてもよいアルキルチオ基、及びチオシアナト基から選ばれる基であり、R₁はさらにイミダゾール環とともに縮合環を形成しても良い。cは0～2の整数を表す。R₂は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよいアリル基を表す。)

10

【請求項5】

一般式(5)が、下記一般式(5')であることを特徴とする請求項4に記載のインクジェット記録用金属キレート色素。

【化4】



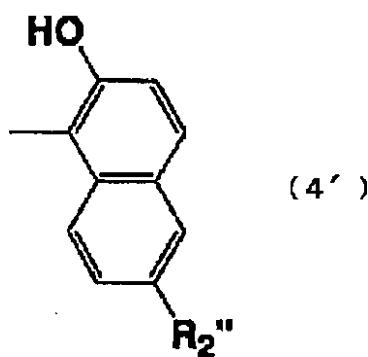
20

(式中、R₂'は水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表す)

【請求項6】

A r₁が下記一般式(4)で表されることを特徴とする請求項5に記載のインクジェット記録用金属キレート色素

【化5】



30

(式中、R₂''はスルホ基、または置換されていてもよいスルファモイル基を表す)

40

【請求項7】

水溶性アゾ金属キレート化合物はニッケル、銅またはコバルトから選ばれる金属元素から形成される水溶性アゾ金属キレート化合物であることを特徴とする請求項1ないし6のいずれか1項に記載のインクジェット記録用金属キレート色素。

【請求項8】

水性媒体と、請求項1ないし7のいずれか1項に記載の金属キレート色素を少なくとも1種以上含有することを特徴とする水系インクジェット記録液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

50

本発明はインクジェット記録用水溶性色素及びこれを用いた水系インクジェット記録液に関するものである。詳しくは、特にインクジェット記録に適した水溶性アゾ金属キレート化合物からなる金属キレート色素及びこれを用いた水系インクジェット記録液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、いわゆるインクジェット記録方法が実用化されている。この記録液に関しては、電子写真用紙の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、しかも印字物の印字品位が良好であること、即ち印字ににじ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、記録液としての保存時の安定性も優れていることが必要であり、従って使用できる溶剤が著しく制限される。

【0003】

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、記録液として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彩度及び濃度が高く、しかも耐水性、耐光性、室内変褪色性に優れていることが要求されている。一方、インクジェット記録方法において、フルカラー画像を形成するには、イエロー（Y）、マゼンタ（M）、シアン（C）の3原色、或いはこれにブラック（Bk）を加えた4色のインクを使用し、各々のインクの吐出量を制御することにより、被記録材上で、これらの色が混色されて画像を形成する。更に、フルカラー画像の形成に際しては、色の違いだけでなく、色の濃淡も表現する必要がある。濃淡部は、通常、色素濃度の異なる2種以上のインクを用いて形成される。

【0004】

しかし、従来のインクジェット用色素に関しては、光照射による画像の褪色、即ち耐光性が乏しいことが問題となっており、とりわけ、色素濃度の低いインクを用いる淡色部の耐光性が低いことが問題であり、これ等多くの要求を同時に満足するインクジェット用色素が求められていた。特に、従来、記録液に使用されているマゼンタ色素においては、市販の染料である金属を含有しない直接染料（C.I.DR-227）や酸性染料（C.I.AR-249）が用いられてきた。（尚「C.I.」は「カラーインデックス」を示し、「AR」は「アシッドレッド」を示し、「DR」は「ダイレクトレッド」を示す。）

直接染料は、色調が不鮮明であり、逆に色調の鮮明な酸性染料は耐光性が劣る傾向にある。又、従来より、含金属アゾ系の色素は耐光性は良好であるが、色調がくすみ、不鮮明であり、色調と耐光性の両者を満足するインクジェット用色素の開発が望まれていた。

【0005】

特開昭57-42775号公報には、4位にアゾ基のついた5-ヒドロキシピラゾールアゾ染料、又はその銅、ニッケル又はコバルトの錯塩染料を少なくとも1種使用することを特徴とするインクジェット印刷用水性インキが開示されている。しかし、ここに記載された染料は、ピラゾール環のアゾ基に対する結合位置が、本願一般式（1）とは異なっている。特開平10-259331号公報には、ベンゼンアゾ化合物とニッケル、コバルト、クロム又は銅から選ばれる少なくとも1種の金属から形成される水溶性金属錯体を含有することを特徴とする水系インクジェット記録液が開示されている。しかし、ここに記載された金属錯体は、ナフタレン環をもたないという点で、本願一般式（1）とは異なっている。

【0006】

特開平11-140367号公報には、多価金属イオンを配位する、4-ヒドロキシ-3-（2'-ピリジルアゾ）-1-（スルホ置換）ナフタレンのマゼンタ染料リガンドとインクベヒクルを含むインク組成物が開示されている。しかし、本願一般式（1）はピリジン環をもたないアゾ系化合物であるという点で異なっている。これら公知文献に記載された色素は、インクジェット記録用色素に要求される色調の鮮明性、耐光性、室内変褪色

10

20

30

40

50

性、溶解性、保存安定性等の性質が必ずしも十分満足し得るものではない。

【0007】

【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、記録画像の色調が鮮明で濃度が高く、耐光性に優れており、室内変褪色が少なく、また色素の溶解性あるいは長期間保存した場合の安定性が良好であるインクジェット記録用水溶性色素及びこれを用いた水系インクジェット記録液を提供することを目的とするものである。

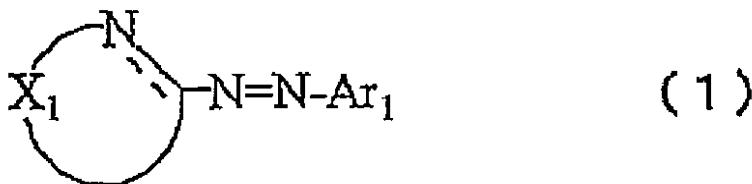
【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは特定のアゾ系化合物と金属元素とのアゾキレート化合物である水溶性色素を使用することにより上記目的を達成した。即ち本発明の要旨は、下記一般式(1)で表されるアゾ系化合物と、金属元素から形成される水溶性アゾ金属キレート化合物であるインクジェット記録用金属キレート色素、及びこの金属キレート色素から選ばれる少なくとも1種の色素と水性媒体とを含有する水系インクジェット記録液、に存する。

【0009】

【化6】

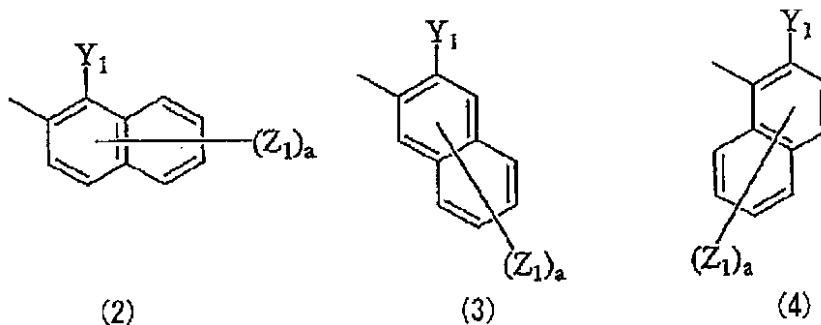


【0010】

(式中、一般式(1)は分子内に少なくとも1個以上の親水性基を有するアゾ系化合物であり、X₁は少なくとも1つの5～7員環の複素環を形成するのに必要な複数個の原子を表すが、X₁を含む複素環は、イミダゾール環、またはベンズイミダゾール環である。X₁を含む複素環は複素環上に置換基を有していてもよく、複素環上の置換基がさらに縮合して縮合環を形成してもよい。X₁を含む複素環は置換されていても良い。Ar₁は下記一般式(2)～(4)で表されるナフチル基を表す。Y₁は、水酸基、カルボキシル基、置換されていてもよいアミノ基、スルホ基、カルバモイル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアルキルチオ基、置換されていてもよいアルキルスルホニルアミノ基、または置換されていても良いアリールスルホニルアミノ基であり、Z₁は互いに異なっても良い任意の置換基を表し、aは0～6の整数を表す。)

【0011】

【化7】



【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の金属キレート色素は、前記一般式(1)で表

10

20

30

40

50

されるアゾ系化合物と、金属元素から形成される水溶性のアゾ金属キレート化合物である。X₁は、少なくとも1つの5～7員環の複素環を形成するのに必要な複数個の原子を表すが、X₁を含む複素環は、イミダゾール環、またはベンズイミダゾール環である。中でも、X₁を含む複素環がイミダゾール環であるのが好ましい。

【0013】

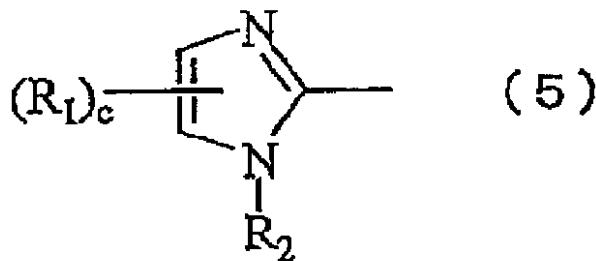
X₁を含む複素環は複素環上に1個以上の置換基を有していてもよく、複素環上の置換基がさらに縮合して縮合環を形成してもよい。その場合、複素環上の置換基は各々独立に、置換されていてもよいアルキル基（例えばメチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、トリフルオロメチル基等）、置換されていてもよいアリール基（好ましくは炭素数6～10のアリール基、例えばフェニル基、ナフチル基等）、置換されていてもよいアラルキル基（ベンジル基等、好ましくは総炭素数7～10のもの）、置換されていてもよいアリル基（例えばビニル基、2-プロペニル基等）、置換されていてもよいアルコキシ基（好ましくは炭素数1～6のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基等）、置換されていてもよいアリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、置換されていてもよいアシリルオキシ基（好ましくはアセチルオキシ基等の炭素数2～7のアルカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等）、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～7の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等）、置換されていてもよい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、ナフチルオキシカルボニル基等）、置換されていてもよいカルバモイル基、置換されていてもよいアシリル基（例えばアセチル基等の炭素数2～10のアシリル基等）、カルボキシル基、水酸基、シアノ基、置換されていてもよいアシリルアミノ基（例えばアセチルアミノ基等の炭素数2～7のアルカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等）、ニトロ基、ハロゲン原子（例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）、ホスホノ基、スルホ基、メルカプト基、置換されていてもよいアルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基等の炭素数1～6のアルキルチオ基）、置換されていてもよいアルキルスルホキシ基（例えばメチルスルホキシ基、エチルスルホキシ基等の炭素数1～6のアルキルスルホキシ基等）、置換されていてもよいアルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基等の炭素数1～6のアルキルスルホニル基等）、またはチオシアナト基から選ばれるのが好ましい。

【0014】

中でも、一般式(1)において、X₁を含む複素環が下記一般式(5)で表される金属キレート色素であるのが好ましい。

【0015】

【化8】



【0016】

(式中、R₁は互いに異なっていても良く、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアルコキシ基、置換されていてもよいアリールオキシ基、置換されていてもよいアシリルオキシ基、置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、置換されていてもよいアリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、置換されていてもよいカルバモイル基、水酸基、置

10

20

30

40

50

換されていてもよいアシル基、シアノ基、置換されていてもよいアシルアミノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、スルホ基、メルカプト基、置換されていてもよいアルキルチオ基、及びチオシアナト基から選ばれる基であり、R₁はさらにイミダゾール環とともに縮合環を形成してもよい。cは0～2の整数を表す。R₂は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、または置換されていてもよいアリル基を表す。)

中でも、R₁が置換されていてもよいアルコキシカルボニル基、カルボキシル基、またはシアノ基である場合が好ましく、R₂が水素原子または置換されていてもよいアルキル基である場合が好ましい。最も好ましくは、cが2であり、2個のR₁がともにシアノ基であり、かつR₂が水素原子または置換されていてもよいアルキル基である場合である。

10

【0017】

また、一般式(1)におけるAr₁は、一般式(2)～(4)で表されるナフチル基であり、Y₁は水酸基、カルボキシル基、置換されていてもよいアミノ基(例えばアミノ基、メチルアミノ基、ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ基等)、スルホ基、カルバモイル基、置換されていてもよいアルコキシ基(例えばメトキシ基、カルボニル基、2-ヒドロキシエトキシ基等)、置換されていてもよいアルキルチオ基(例えばメチルチオ基、2-ヒドロキシエチルチオ基等)、置換されていてもよいアルキ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等)、または置換されていてもよいアリールスルホニルアミノ基(例えばベンゼンスルホニルアミノ基等)である。Y₁が水酸基である場合がさらに好ましい。

20

【0018】

前記一般式(2)～(4)におけるZ₁は各々独立に、置換されていてもよいアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基等)、置換されていてもよいアリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)、置換されていてもよいアシルオキシ基(例えばアセチルオキシ基等の炭素数2～7のアルカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等)、置換されていてもよい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等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基等)、置換されていてもよい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、ナフチルオキシカルボニル基等)、カルボキシル基、置換されていてもよいカルバモイル基(例えばカルバモイル基、置換されていてもよいカルボキシアニリド基(3-スルホカルボキシアニリド基等)、水酸基、置換されていてもよいアミノ基(例えばアミノ基、メチルアミノ基等の炭素数1～6のアルキルアミノ基等)、ウレイド基、置換されていてもよいアシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基等の炭素数2～7のアルカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、置換されていてもよいアルキ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等の炭素数1～6のアルキルスルホニルアミノ基等)、置換されていてもよいアリールスルホニルアミノ基(例えばフェニルスルホニルアミノ基、4-メチルフェニルスルホニルアミノ基等)、ホスホノ基、スルホ基、及び置換されていてもよいスルファモイル基(例えばスルファモイル基、N,N-ビス(カルボキシメチル)スルファモイル基等)から選ばれる基であるのが好ましい。aは0～6の整数を表す。

30

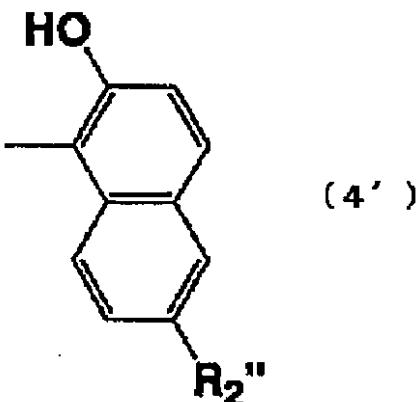
【0019】

40

Z₁は、好ましくはカルボキシル基、置換されていてもよいカルバモイル基、スルホ基または置換されていてもよいスルファモイル基である。aは1～3が、さらに好ましくは1～2が望ましい。また、一般式(2)～(4)で表されるナフチル基のうち、一般式(2)または(4)が好ましい。中でも下記一般式(4)でナフチル基であるのが最も好ましい。

【0020】

【化9】



10

【0021】

(式中、R₂''はスルホ基、または置換されていてもよいスルファモイル基を表す)

一般式(1)で表されるアゾ系化合物は、分子内に親水性基を少なくとも1個以上有する化合物である。かかる親水性基としては、例えばスルホ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、ホスホノ基等が挙げられるが、これらの中でスルホ基又はカルボキシル基が好みしい。さらに好みしくは、一般式(1)で表わされるアゾ系化合物は分子内に1~3個のスルホ基又はカルボキシル基を有する化合物であるのが好みしい。

20

【0022】

本発明において一般式(1)で表されるアゾ系化合物とキレート化合物を形成する金属としては、例えば銀(I)、アルミニウム(III)、金(III)、セリウム(III、IV)、コバルト(II、III)、クロム(III)、銅(I、II)、ユウロピウム(III)、鉄(II、III)、ガリウム(III)、ゲルマニウム(IV)、インジウム(III)、ランタン(III)、マンガン(II)、ニッケル(II)、パラジウム(II)、白金(II、IV)、ロジウム(II、III)、ルテニウム(II、III、IV)、スカンジウム(III)、ケイ素(IV)、サマリウム(III)、チタン(IV)、ウラン(IV)、亜鉛(II)、ジルコニウム(IV)等が挙げられる。さらに好みしくはニッケル(II)、道(II)であり、最も好みしくはニッケル(II)である。

【0023】

30

好みしくはニッケル(II)、コバルト(II、III)、銅(II)が挙げられる。金属錯体の製造に用いる金属塩の陰イオンとしてはCl⁻、Br⁻、CH₃COO⁻、SO₄²⁻等の一価または二価の陰イオンが挙げられる。本発明で使用される色素は遊離酸型のまま使用してもよいが製造時、塩型で得られた場合はそのまま使用してもよいし、所望の塩型に変換してもよい。また酸基の一部が塩型のものであってもよく、塩型の色素と遊離酸型の色素が混在していてもよい。このような塩型の例としてNa、Li、K等のアルカリ金属の塩、アルキル基も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、又は有機アミンの塩があげられる。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のアルキレンイミン単位を2~10個有するポリアミン等があげられる。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。

40

【0024】

また、本発明で使用する色素の構造において、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。これ等の色素の具体例としては、例えば以下の表-1、表-5に示す構造の色素が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0025】

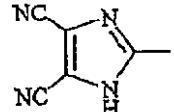
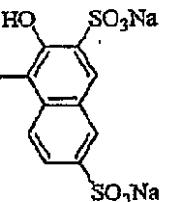
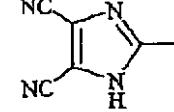
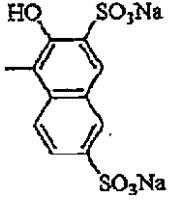
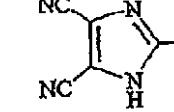
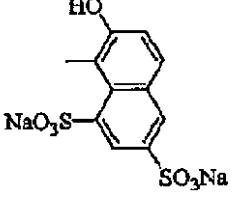
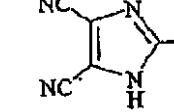
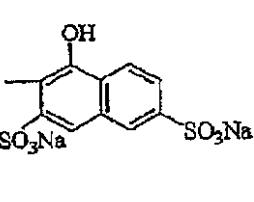
【表1】

表 一 1

【 0 0 2 6 】

【表2】

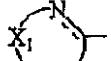
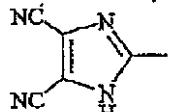
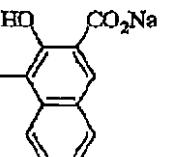
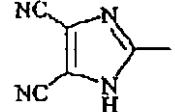
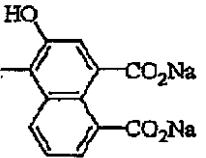
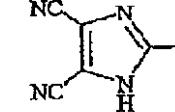
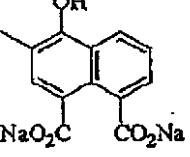
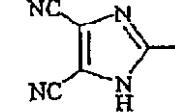
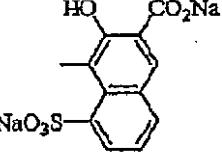
表-1 (つづき)

No.		-Ar ₁	金属化合物
1-5			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-6			CuCl ₂ · 2H ₂ O
1-7			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-8			NiCl ₂ · 6H ₂ O

【0027】

【表3】

表-1 (つづき)

No.		-Ar ₁	金属化合物
1-9			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-10			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-11			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-12			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0028】

【表4】

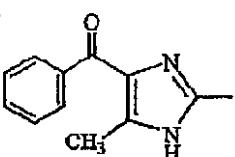
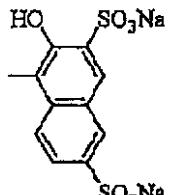
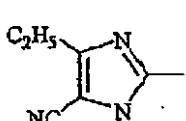
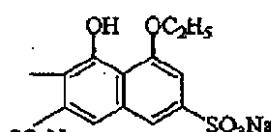
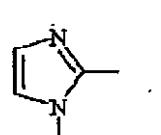
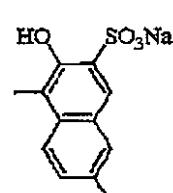
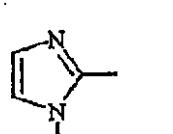
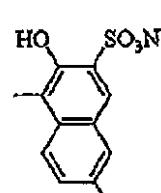
表-1 (つづき)

No.		-Ar ₁	金属化合物	
1-13			NiCl ₂ · 6 H ₂ O	10
1-14			NiCl ₂ · 6 H ₂ O	20
1-15			NiCl ₂ · 6 H ₂ O	
1-16			NiCl ₂ · 6 H ₂ O	30

【0029】

【表5】

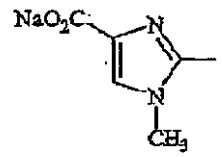
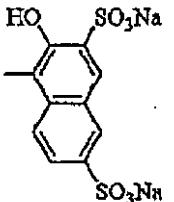
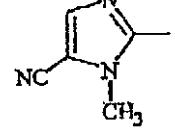
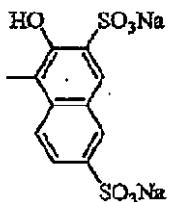
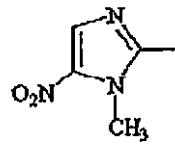
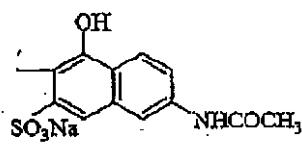
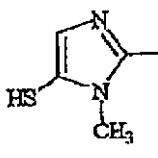
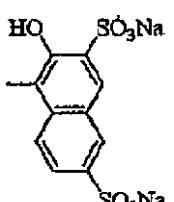
表-1 (つづき)

No.		-Ar ₁	金属化合物
1-17			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-18			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-19			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-20			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【 0 0 3 0 】

【表6】

表-1 (つづき)

No		-Ar ₁	金属化合物
1-21			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-22			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-23			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-24			NiCl ₂ · 6H ₂ O

【0031】

【表7】

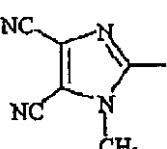
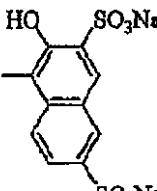
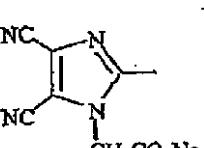
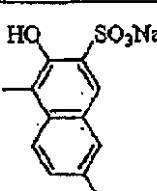
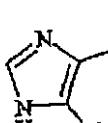
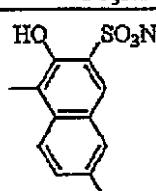
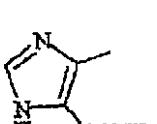
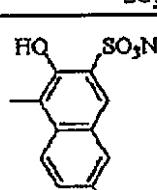
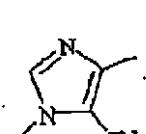
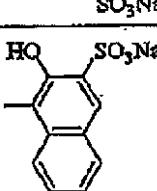
表-1 (つづき)

No.		-Ar ₁	金属化合物
1-25			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-26			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-27			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-28			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0032】

【表8】

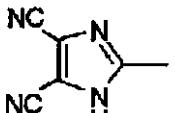
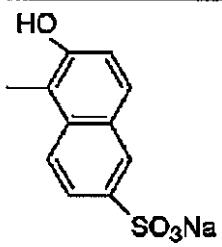
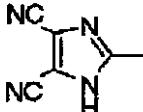
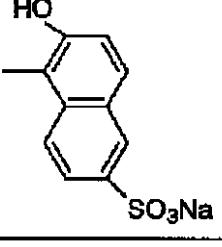
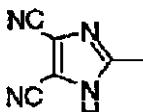
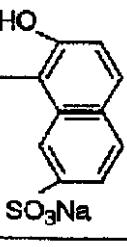
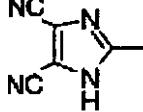
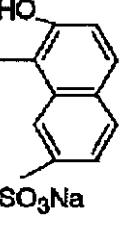
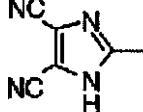
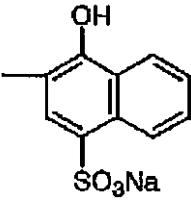
表-1 (つづき)

No.		-Ar ₁	金属化合物
1-29			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-30			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-31			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-32			NiCl ₂ · 6H ₂ O
1-33			NiCl ₂ · 6H ₂ O

【 0 0 3 3 】

【表9】

表-1 (つづき)

NO.		-Ar1	金属化合物
1-34			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-35			$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1-36			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-37			$\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1-38			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

【0034】

【表10】

10

20

30

40

表-1 (つづき)

NO.	X_1	$-Ar_1$	金属化合物
1-39			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
1-40			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
1-41			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
1-42			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
1-43			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$

【0035】
【表11】

表-1 (つづき)

NO.	X_1	$-Ar_1$	金属化合物
1-44			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
1-45			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
1-46			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
1-47			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$
1-48			$NiCl_2 \cdot 6H_2O$

【 0 0 3 6 】

【表12】

表-1 (つづき)

Na	X_1	$-Ar_1$	金属化合物
1-49			$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$
1-50			$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$
1-51			$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$
1-52			$NiCl_2 \cdot 6 H_2O$
1-53			$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4 H_2O$

【0037】

【表13】

表 一 5

No.		-Ar ₁	金属化合物
5-3			$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

10

【0038】

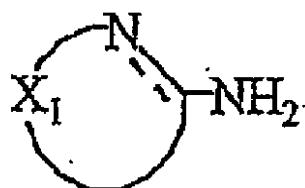
本発明の水溶性色素であるアゾ金属キレート化合物は一般式(1)で表されるアゾ化合物と金属化合物から製造することができる。一般式(1)で表されるアゾ化合物は、公知の方法に従って得られる。

(A法)ジアゾ化カップリング法

【0039】

【化10】

20



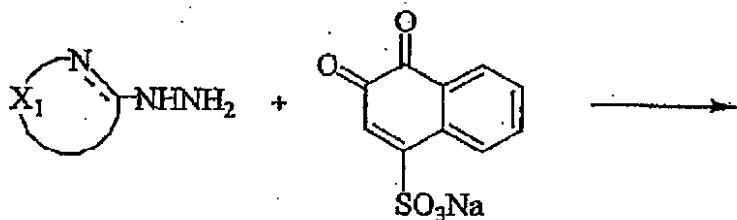
【0040】

をジアゾ化し、H-Ar₁とカップリングさせる方法。あるいは(B法)ヒドラジノ化合物を1,2-ナフトキノン誘導体と縮合させる方法

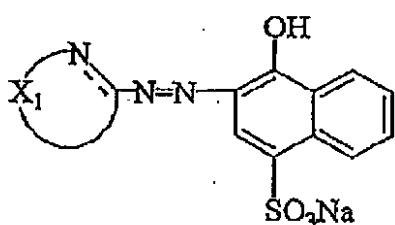
30

【0041】

【化11】



40



【0042】

で得られる。得られた一般式(1)のアゾ色素と金属化合物(例えば $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ など)とを反応させることにより本発明化合物である水溶性のアゾ金属キレート

50

化合物を製造することができる。記録液中における前記一般式(1)のアゾ系化合物と金属とのアゾキレート化合物である水溶性色素の含有量としては、濃色インクは記録液全量に対して合計で0.5~5重量%、特に2~4.5重量%程度が好ましい。淡色インクを使用する場合には、色素の含有量としては0.1~2重量%、好ましくは0.1~1.5重量%程度が好ましい。

【0043】

また、本発明に用いられる水性媒体としては、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(重量平均分子量約190~400)、グリセリン、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、チオジエタノール、ジメチルスルホキシド、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、2-ピロリドン、スルホラン、エチルアルコール、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1~4.5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50~95重量%の範囲で使用される。

【0044】

本発明の記録液に、その全量に対して0.1~1.0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、又0.001~5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。

【0045】

【実施例】

以下、本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

(ジアゾ化カップリング例1)

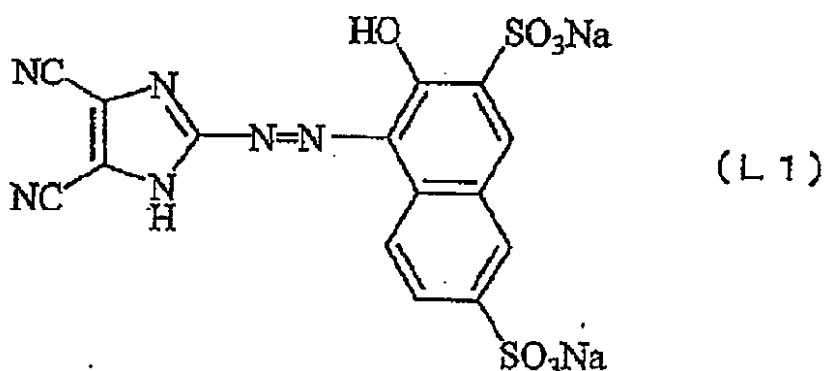
水206ml、35%塩酸20ml、2-アミノ-4,5-ジシアノイミダゾール10.0gの溶液を冷却し、5~10にて亜硝酸ナトリウム5.5gを水12mlに溶解した水溶液を加えジアゾ化した。

【0046】

スルファミン酸で過剰の亜硝酸ナトリウムを分解しジアゾ液を得た。2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸二ナトリウム27.5gを水284mlに溶解させ、0~5にてNaOH水溶液でpHを8.0~9.0に調整しながら先のジアゾ液を滴下した。生じた固体を濾取、水洗、乾燥して下記構造式(L1)に示す色素34.1gを得た。

【0047】

【化12】



【0048】

(実施例 1)

ニッケルキレート色素の調製

構造式 (L 1) のアゾ色素 3.0 g に水 45 ml を加え、NaOH 水溶液で pH 10.0 に調整し溶解させた。塩化ニッケル (II) 6 水和物 0.72 g / 水 7 ml の溶液を 15 ~ 25 で滴下した。反応中、NaOH 水溶液で pH を 9.0 ~ 10.0 に調整した。塩化ナトリウム 1.0 g を加え固体分を濾取した。得られたウェットケーキに水 45 ml を加え 50 ~ 55 まで加熱して溶解させ、濾過した。

【0049】

得られた濾液にイソプロピルアルコール 130 ml を加え、析出物を濾取、乾燥して表 - 1、No. 1 - 5 のニッケルキレート化合物 1.1 g を得た。得られたニッケルキレート色素の最大吸収波長 (水中) は 529.0 nm であった。

(実施例 2)

銅キレート色素の調製

構造式 (L 1) のアゾ色素 10.0 g に水 300 ml を加え、NaOH 水溶液で pH 10.0 に調整し、溶解させた。次に塩化銅 (II) 2 水和物 1.73 g / 水 33 ml の溶液を滴下した。反応中、NaOH 水溶液で pH を 9.0 ~ 10.0 に調整した。塩化ナトリウム 20 g を加え、固体分を濾取した。得られたウェットケーキを水に溶解させ、イソプロピルアルコールを加えて、析出物を濾取、乾燥して表 - 1、No. 1 - 6 の銅キレート色素 5.0 g を得た。得られた銅キレート色素の最大吸収波長 (水中) は 544.0 nm であった。

【実施例 3 ~ 16】

ニッケルキレート色素の調製

実施例 1 と同様の方法にて表 - 1 の No. 1 - 9、No. 1 - 10、No. 1 - 14、No. 1 - 15、No. 1 - 34、No. 1 - 36、No. 1 - 38、No. 1 - 44、No. 1 - 45、No. 1 - 46、No. 1 - 48、No. 1 - 51、No. 1 - 52、No. 1 - 53 のニッケルキレート色素を製造した。

【0050】

これらのキレート色素の水中における最大吸収波長を測定した。各々の実施例で用いたキレート色素及びその水中における最大吸収波長を下記の表 - 7 に示す。

【0051】

【表 14】

10

20

30

表-7

実施例No.	色素No.	最大吸収波長(水中)
実施例 1	No. 1-5	529.0
実施例 2	No. 1-6	544.0
実施例 3	No. 1-9	521.0
実施例 4	No. 1-10	525.5
実施例 5	No. 1-14	531.0
実施例 6	No. 1-15	528.5
実施例 7	No. 1-34	514.0
実施例 8	No. 1-36	518.0
実施例 9	No. 1-38	528.0
実施例 10	No. 1-44	517.5
実施例 11	No. 1-45	528.0
実施例 12	No. 1-46	512.0
実施例 13	No. 1-48	513.0
実施例 14	No. 1-51	521.0
実施例 15	No. 1-52	519.0
実施例 16	No. 1-53	517.0

【0052】

またNo. 1-34のマススペクトルはエレクトロスプレーイオン法によって、磁場型マススペクトル(J E O L 社製 J M S - 700)で測定した。主ピーク、 $m/e = 791$ を観測し、これはNo. 1-34の金属：アゾ系化合物 = 1 : 2 錯体(分子量 $792^{58}Ni$)と一致した。

(実施例 17)

銅キレート色素の調製

実施例 2 と同様の方法にて表-1のNo. 1-35の銅キレート色素を製造した。

【0053】

得られた銅キレート色素の最大吸収波長(水中)は 549.5 nm であった。

(ジアゾ化カップリング例 2)

2-アミノチアゾール硫酸塩 2.96 g に酢酸 40 ml 、n-プロピオン酸 15 ml を添加し、-5 に冷却した。0 ~ -5 で攪拌下、ニトロシル硫酸(43.8%) 6.4 g を添加、攪拌してジアゾ液を得た。2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸二ナトリウム 7.0 g を氷水 300 ml に溶解した中に先に得たジアゾ液を添加した。5 以下で 20% NaOH 水溶液を添加し、pH 3 に中和、カップリングさせた。塩化ナトリウム 40 g を添加し、固体分を濾取した。

【0054】

得られたウェットケーキを水に再分散し(容量、200 ml)、NaOH 水溶液で pH を 9.0 に調整し、イソプロピルアルコール 300 ml を加え、析出した色素を濾取、水 / イソプロピルアルコール = 1 / 1 の混合物で洗浄、乾燥して下記構造式(L 2)のアゾ

10

20

30

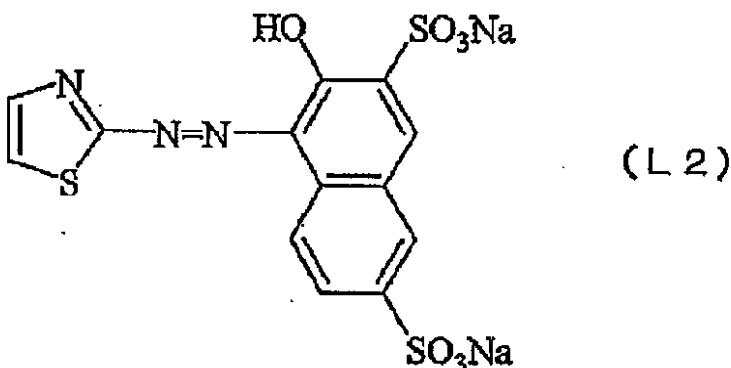
40

50

色素 7 . 4 8 g を得た。

【0055】

【化13】



10

【0056】

(参考例1)

ニッケルキレート色素の調製

構造式 (L2) の色素、1 . 5 3 g に水 4 0 m l を加え、NaOH 水溶液で pH 1 0 . 0 に調整し溶解させた。次に塩化ニッケル (II) 6 水和物 0 . 7 9 2 g の水溶液を滴下した。反応中、酢酸で pH を 5 . 0 ~ 6 . 0 に調整し、攪拌した。原料消失後、イソプロピルアルコール 8 0 m l 中に反応液を加え、析出色素を濾取、水 / イソプロピルアルコール = 1 / 2 の混合物で洗浄、乾燥して表 - 3 、No . 3 - 1 のニッケルキレート色素 1 . 6 3 g を得た。

20

【0057】

【表15】

表 - 3

No.		-Ar ₁	金属化合物
3-1			NiCl ₂ · 6 H ₂ O

30

【0058】

得られたニッケルキレート色素の最大吸収波長 (水中) は 5 4 5 . 5 n m であった。

(実施例18)

ニッケルキレート色素の調製

参考例1と同様にして表 - 5 の No . 5 - 3 ニッケルキレート色素を製造した。

【0059】

得られたニッケルキレート色素の水中における最大吸収波長を測定した。各々実施例で用いたキレート色素及びその水中における最大吸収波長を下記の表 - 8 に示す。

【0060】

【表16】

40

50

表 一 8

実施例No	色素No	最大吸収波長(水中) (μm)
実施例 17	No. 1-35	549.5
実施例 18	No. 5-3	561.0

10

【0061】

(実施例19)

記録液の調製

ジエチレングリコール10重量部、ジエチレングリコールモノブチルエーテル3重量部、実施例1で得た前記No. 1-5のニッケルキレート色素3.0重量部、に水を加え、水酸化ナトリウム水溶液でpHを9に調整して全量を100重量部とした。この組成物を充分に混合して溶解し、孔径1 μm のテフロン(登録商標)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。

【0062】

得られた記録液を使用し、インクジェットプリンター(商品名PM-750C、セイコーエプソン社製品)を用いて、電子写真用紙(商品名4024紙、ゼロックス社製品)、スーパーファイン専用紙(商品名MJA4SP1、セイコーエプソン社製)、スーパーファイン専用光沢紙(商品名MJA4SP3、セイコーエプソン社製)、専用フォトプリント紙(商品名PMA4SP1、セイコーエプソン社製)に各々インクジェット記録を行い、得られた印字物の彩度を、マクベス濃度計(グレタグマクベスSPM50、マクベス社製)にて測定し、C*値の形で定量化した。ここで、C*値は画像の彩度の高さや低さを表す数値であり、数値が大きいほど、彩度が高いことを意味する。専用フォトプリント紙の場合、上記測定により、C*値は77.8との良好な結果を得た。また下記(a)~(c)の方法による諸評価を行った。

(a) 記録画像の耐光性: キセノンフェードメーター(アトラス社製)を用い、記録紙に照射エネルギー150~160KJ/m²で80時間照射し、その前後の変退色の度合いを、マクベス濃度計(グレタグマクベスSPM50、マクベス社製)にて測定し、E値の形で定量化した。ここで、E値は、変退色度合いを表す数値であり、数値が大きければ、変退色度合いが大きく、すなわち、その画像の光堅牢性が低いことを表す。専用フォトプリント紙の場合、上記測定により、E値は2.1との良好な結果を得た。

(b) 記録画像の室内変退色性(耐オゾン性): 遮光されたオゾン濃度3ppmの槽内に印字物を湿度50~60%の環境下で2時間放置し、その前後の変退色の度合いを、マクベス濃度計(グレタグマクベスSPM50、マクベス社製)にて測定し、E値の形で定量化した。専用フォトプリント紙の場合、上記測定により、E値は11.2との良好な結果を得た。

(c) 記録液の保存安定性: 記録液をテフロン(登録商標)製容器に密閉し、5及び60で1ヶ月間保存した後の変化を調べたところ、不溶物の析出は認められなかった。

(実施例20~28)

記録液の調製

実施例19において用いた色素の代わりに、実施例2、3、5、7、8、12、13、14、15で製造したアゾ金属キレート化合物を用いた以外は実施例19と同様に記録液を調製し、実施例19と同様に印字を行い、得られた印字物の彩度を測定したところ、専用フォトプリント紙の場合、表-9に示すように、良好な結果を得た。

【0063】

また実施例19と同様に(a)~(c)の方法による諸評価を行ったところ、専用フォ

20

30

40

50

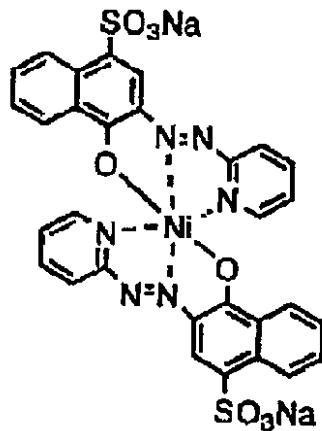
トプリント紙の場合、表-9に示すように、いずれも良好な結果が得られた。

(比較例1)

実施例1_9において用いた色素の代わりに、特開平11-140367の実施例1として記載された下記式で表わされる比較色素a

【0064】

【化14】



比較色素a

10

【0065】

20

を用いた以外は実施例1_9と同様に記録液を調整し、実施例1_9と同様に印字を行った。得られた印字物の彩度を測定した。また実施例1_9と同様に(a)~(c)の方法による諸評価を行ったところ、専用フォトプリント紙の場合、表-9に示すような結果となつた。特開平11-140367号公報の実施例1の色素は、ピリジン環を有するアゾ金属キレート化合物であり、本願に比べて室内変退色性が著しく劣つてゐることがわかる。

【0066】

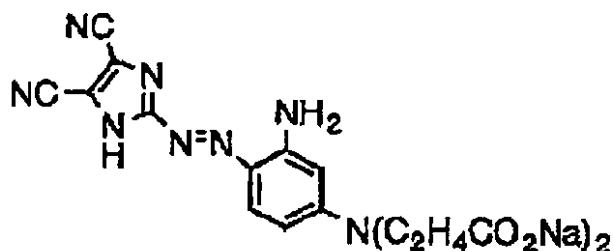
(比較例2)

実施例1_9において用いた色素の代わりに、特開平10-259331号公報の範囲に含まれる色素として、下記構造式で表わされる比較色素b

【0067】

30

【化15】



比較色素b

30

【0068】

40

のNi(II)錯体を用いた以外は実施例1_9と同様に記録液を調整し、実施例と同様に印字を行い、得られた印字物の彩度を測定した。また実施例1_9と同様に(a)~(c)の方法による諸評価を行ったところ、専用フォトプリント紙の場合、表-9に示す結果となつた。比較例2で用いたアゾ金属キレート化合物は、ベンゼン環を有するものであり、ナフタレン環を有する本願に比べて、彩度の点で大きく劣つてゐることがわかる。

【0069】

【表17】

表-9

実施例No.	色素No.	彩度 (C*)	耐光性 (ΔE)	室内変褪色性 (ΔE)
実施例19	No.1-5	77.8	2.1	11.2
実施例20	No.1-6	76.3	2.4	13.6
実施例21	No.1-9	67.7	1.3	3.9
実施例22	No.1-14	75.7	2.6	—
実施例23	No.1-34	72.3	1.3	4.9
実施例24	No.1-36	71.5	1.8	6.8
実施例25	No.1-46	72.8	11.0	11.2
実施例26	No.1-48	73.7	3.0	2.5
実施例27	No.1-51	74.7	3.7	2.2
実施例28	No.1-52	71.7	1.2	11.3
比較例1	比較色素a	69.4	4.4	17.8
比較例2	比較色素b	42.8	7.0	4.3

10

20

【0070】

【発明の効果】

本発明の色素は水溶解性に優れ、これを用いた記録液は、水系インクジェット記録用として、普通紙・専用紙に記録した場合、鮮明な記録物を得ることができ、その印字濃度及び耐光性、室内変褪色性が優れている他、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

(51)Int.Cl. F I
C 09 B 45/22 (2006.01) C 09 B 45/22

(72)発明者 茅野 智裕
神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000 番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開平08-156399 (JP, A)
特開平10-259331 (JP, A)
特開平11-061015 (JP, A)
特開平10-204351 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09D11/00-13/00、C09B45/00-45/48、CA(STN)、REGISTRY(STN)