

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-47750

(P2010-47750A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09B 29/20 (2006.01)	C09B 29/20 G	4 J O 3 9
C09B 67/20 (2006.01)	C09B 67/20 K	
C09B 67/46 (2006.01)	C09B 67/20 E	
C09D 11/00 (2006.01)	C09B 67/46 A	
	C09D 11/00	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 68 頁)		

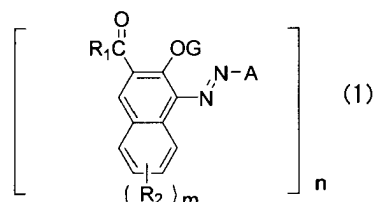
(21) 出願番号	特願2009-169542 (P2009-169542)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成21年7月17日 (2009.7.17)		富士フイルム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-186507 (P2008-186507)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(32) 優先日	平成20年7月17日 (2008.7.17)	(74) 代理人	100115107
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100132986
			弁理士 矢澤 清純
		(72) 発明者	瀬戸 信夫
			静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	東 昌弘
			静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アゾ化合物、アゾ顔料、顔料分散物、着色組成物、及びインクジェット記録用インク

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 着色力、色相等の色彩的特性に優れ、かつ耐光性等の耐久性にも優れるアゾ顔料、顔料分散物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物。



一般式(1)中、Gは水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、又はスルホニル基を表し、R₁は、アミノ基又は脂肪族オキシ基を表し、R₂は置換基を表し、Aは1～3個の環員窒素原子を有する複素5員環を含む基を表す。mは0～5の整数を表し、nは1～4の整数を表す。n=2の場合は、R₁、R₂、A又はGを介した2量体を表す。n=3の場合はR₁、R₂、A又はGを介した3量体を表す。n=4の場合はR₁、R₂、A又はGを介した4量体を表す。

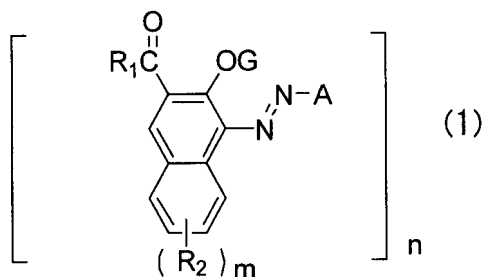
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物。

【化 1】

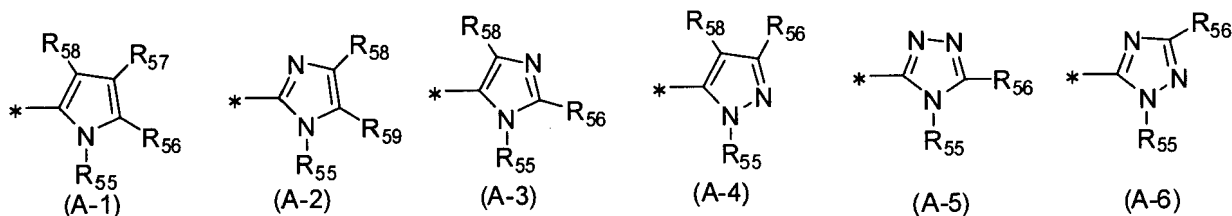


10

(一般式(1)中、Gは水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基又はアリールスルホニル基を表し、 R_1 は、アミノ基、脂肪族オキシ基、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 R_2 は置換基を表し、Aは下記一般式(A-1)~(A-6)のいずれかを表す。 m は0~5の整数を表し、 n は1~4の整数を表す。 $n=2$ の場合は、 R_1 、 R_2 、A又はGを介した2量体を表す。 $n=3$ の場合は R_1 、 R_2 、A又はGを介した3量体を表す。 $n=4$ の場合は R_1 、 R_2 、A又はGを介した4量体を表す。一般式(1)がイオン性親水性基を有することはない。)

20

【化 2】



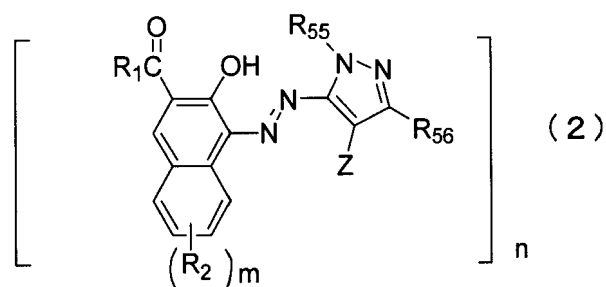
30

(一般式(A-1)~(A-6)中、 R_{55} は置換基を表し、 R_{56} ~ R_{59} はそれぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、隣接する R_{55} と R_{56} 、 R_{57} と R_{58} 、 R_{55} と R_{59} 、 R_{58} と R_{59} は互いに結合して5~6員環を形成していてもよい。*は一般式(1)のアゾ基との結合位置を表す。)

【請求項 2】

前記一般式(1)で表されるアゾ顔料が、下記一般式(2)で表わされることを特徴とする請求項1に記載のアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物。

【化 3】



40

(一般式(2)中、 R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 、 m 、及び n は一般式(1)で定義したものと同一である。Zはハメットの σ_p 値が0.2以上の電子求引性基を表す。 $n=2$ の場合は、 R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又はZを介した2量体を表す。 $n=3$ の場合は R_1

50

、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した 3 量体を表す。 $n = 4$ の場合は R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した 4 量体を表す。一般式 (2) がイオン性親水性基を有することはない。)

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載のアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物を少なくとも一種含有することを特徴とする顔料分散物。

【請求項 4】

請求項 1 又は請求項 2 に記載のアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物を少なくとも一種含有することを特徴とする着色組成物。

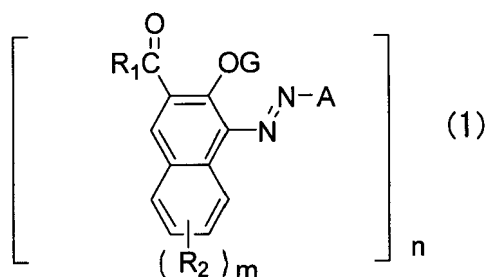
【請求項 5】

請求項 3 に記載の顔料分散物を用いたことを特徴とするインクジェット記録用インク。

【請求項 6】

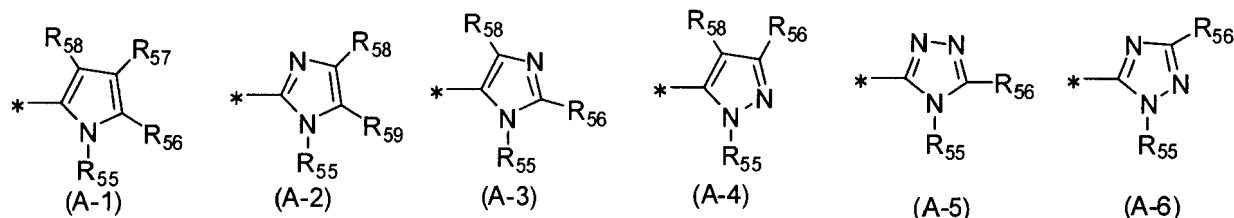
一般式 (1) で表わされることを特徴とするアゾ化合物。

【化 4】



(一般式 (1) 中、 G は水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基又はアリールスルホニル基を表し、 R_1 は、アミノ基、脂肪族オキシ基、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 R_2 は置換基を表し、 A は下記一般式 (A-1) ~ (A-6) のいずれかを表す。 m は 0 ~ 5 の整数を表し、 n は 1 ~ 4 の整数を表す。 $n = 2$ の場合は、 R_1 、 R_2 、 A 又は G を介した 2 量体を表す。 $n = 3$ の場合は R_1 、 R_2 、 A 又は G を介した 3 量体を表す。 $n = 4$ の場合は R_1 、 R_2 、 A 又は G を介した 4 量体を表す。一般式 (1) がイオン性親水性基を有することはない。)

【化 5】



(一般式 (A-1) ~ (A-6) 中、 R_{55} は置換基を表し、 R_{56} ~ R_{59} はそれぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、隣接する R_{55} と R_{56} 、 R_{57} と R_{58} 、 R_{55} と R_{59} 、 R_{58} と R_{59} は互いに結合して 5 ~ 6 員環を形成していてもよい。 $*$ は一般式 (1) のアゾ基との結合位置を表す。)

【請求項 7】

前記一般式 (1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (2) で表わされることを特徴とする請求項 6 に記載のアゾ化合物。

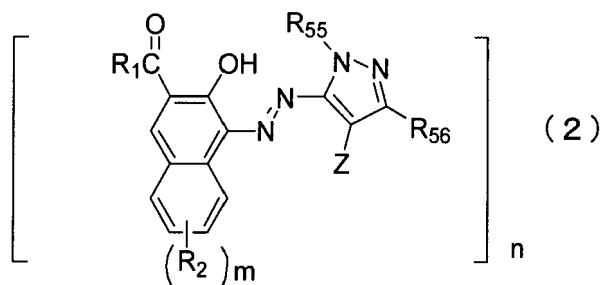
10

20

30

40

【化 6】



10

(一般式(2)中、 R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 、 m 、及び n は一般式(1)で定義したものと同一である。 Z はハメットの σ_p 値が0.2以上の電子求引性基を表す。 $n=2$ の場合は、 R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した2量体を表す。 $n=3$ の場合は R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した3量体を表す。 $n=4$ の場合は R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した4量体を表す。一般式(2)がイオン性親水性基を有することはない。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規な含窒素複素環アゾ化合物、アゾ顔料、該アゾ顔料を含む顔料分散物、及び着色組成物インクジェット記録用インクに関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インキ、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子において、ディスプレイではLCDやPDPにおいてカラー画像を記録・再現するためにカラーフィルタが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルタでは、フルカラー画像を表示あるいは記録する為に、いわゆる加法混色法や減法混色法の3原色の色素(染料や顔料)が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、かつさまざまな使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な色素がないのが実情であり、改善が強く望まれている。

30

【0003】

上記の各用途で使用する染料や顔料には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性が良好であること、等が挙げられる。加えて、色素が顔料の場合にはさらに、水や有機溶剤に実質的に不溶であり耐薬品堅牢性が良好であること、及び、粒子として使用しても分子分散状態における好ましい吸収特性を損なわないこと、等の性質をも具備している必要がある。上記要求特性は分子間相互作用の強弱でコントロールすることができるが、両者はトレードオフの関係となるため両立させるのが困難である。

40

また、顔料を使用するにあたっては、他にも、所望の透明性を発現させるために必要な粒子径及び粒子形を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他有機溶剤や亜硫酸ガスなどへの耐薬品堅牢性が良好であること、使用される媒体中において微小粒子まで分散し、かつ、その分散状態が安定であること、等の性質も必要となる。特に、良好な色相を有し、光、湿熱及び環境中の活性ガス、中でも着色力が高く、光に対して堅牢な顔料が強く望まれている。

【0004】

すなわち、顔料に対する要求性能は色素分子としての性能を要求される染料に比べて、

50

多岐にわたり、色素分子としての性能だけでなく、色素分子の集合体としての固体（微粒子分散物）としての上記要求性能を全て満足する必要がある。結果として、顔料として使用できる化合物群は染料に比べて極めて限定されたものとなっており、高性能な染料を顔料に誘導したとしても微粒子分散物としての要求性能を満足できるものは数少なく、容易に開発できるものではない。これは、カラーインデックスに登録されている顔料の数が染料の数の 1 / 10 にも満たないことから確認される。

【 0 0 0 5 】

アゾ顔料は色彩的特性である色相及び着色力に優れているため、印刷インキ、インクジェット用インク、電子写真材料などに広く使用されている。これらのうち、最も典型的に使用されているアゾ顔料は、イエロージアリーリド顔料、レッドナフトールアゾ顔料である。ジアリーリド顔料としては例えば、C・I・ピグメント・イエロー 12、同 13、同 17 などが挙げられる。ナフトールアゾ顔料としては、C・I・ピグメント・レッド 208、同 242 などが挙げられる。しかし、これらの顔料は堅牢性、とりわけ耐光性が非常に劣るため、印字物が光に曝されることによって顔料が分解して退色してしまい、印字物の長期間の保存に適さない。

10

【 0 0 0 6 】

このような欠点を改良するために、分子量を大きくしたり、強い分子間相互作用を持つ基を導入したりすることによって、堅牢性を改善したアゾ顔料も開示されている（例えば特許文献 1 ～ 3 参照）。しかしながら、改良された顔料においても、例えば特許文献 1 に記載の顔料はその耐光性が改善されてはいるが未だ不十分であり、また、例えば特許文献 2 及び 3 に記載の顔料は色相が緑味で着色力が低くなり、色彩的特性に劣るといった欠点があった。

20

【 0 0 0 7 】

また、特許文献 1 ～ 4 には色再現性に優れた吸収特性と十分な堅牢性を有する色素が開示されている。しかしながら、該特許文献に記載されている具体的化合物は、良好な色相であっても堅牢性が劣ったり、良好な堅牢性であっても色相が悪かったりし、また有機溶剤や水に溶解しやすかったりし、耐薬品堅牢性が十分でない。

【 0 0 0 8 】

イエロー、マゼンタ、シアンの 3 色、又はさらにブラックを加えた 4 色による減色混合法を用いてフルカラーを表現する場合、1 色だけ堅牢性の劣る顔料を用いると、時間の経過とともに印字物のグレーバランスが変化してしまい、また、色彩的特性に劣る顔料を用いると、印刷時の色再現性が低下してしまう。したがって、高い色再現性を長期間維持する印字物を得るために、色彩的特性及び堅牢性の両立した顔料及び顔料分散物が望まれている。

30

【 0 0 0 9 】

従来から、アゾ色素は種々の可視光吸収を有することが多いために、色素として種々の分野で利用されてきた。例えば合成樹脂の着色、印刷インク、昇華型感熱転写材料用色素、インクジェット用インク、カラーフィルター用色素等、種々の分野で用いられるようになってきている。色素としてアゾ色素に要求される大きな性能に吸収スペクトルがある。色素の色相は、色素によって着色した物体の色目、風合い等に大きな影響を与え、視覚に与える効果が大きい。従って、古くから色素の吸収スペクトルに関する研究がなされている。

40

従来から知られている含窒素 5 員環をアゾ成分とするアゾ染料は、特許文献 5 にも開示されている。また、特許文献 6 ～ 8 にはベンゼン環とナフタレン環をアゾ基を介して結合させたナフトール系アゾ顔料、色素が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 国際公開第 05 / 52074 号パンフレット

【 特許文献 2 】 国際公開第 00 / 023525 号パンフレット

50

【特許文献 3】特開 2 0 0 8 - 1 3 4 7 2 号公報
 【特許文献 4】特表平 9 - 5 1 1 2 7 8 号公報
 【特許文献 5】特開 2 0 0 8 - 7 7 3 2 号公報
 【特許文献 6】特開 2 0 0 4 - 1 2 3 8 6 6 号公報
 【特許文献 7】特許第 3 8 9 4 7 2 6 号公報
 【特許文献 8】特許第 2 5 9 2 2 7 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 1】

本発明の目的は、着色力、色相等の色彩的特性に優れ、かつ耐光性、耐オゾン性等の耐久性にも優れるアゾ化合物、アゾ顔料、アゾ顔料分散物、着色組成物及びインクジェット記録用を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 2】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定の含窒素ヘテロ環アゾ顔料が良好な色相を有し、かつ光、熱及びオゾンに対して良好な堅牢性を発揮するとの知見を得た。前記課題を解決するための具体的手段を以下に示す。

【発明の効果】

【0 0 1 3】

本発明のアゾ化合物及びアゾ顔料は、高い着色力、色相等の色彩的特性に優れ、かつ耐光性、耐オゾン性、耐熱性等の耐久性にも優れる。

20

さらに、本発明の顔料分散物及びインクジェット用記録用インクは、本発明のアゾ顔料を種々の媒体に分散させてなり、色彩的特性、耐久性、インク液安定性及び分散安定性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0 0 1 4】

【図 1】合成例 1 に従って合成された具体的化合物例 D - 1 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 2】合成例 2 に従って合成された具体的化合物例 D - 3 3 の赤外吸収スペクトルの図である。

30

【図 3】合成例 3 に従って合成された具体的化合物例 D - 2 0 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 4】合成例 4 に従って合成された具体的化合物例 D - 2 2 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 5】具体的化合物例 D - 2 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 6】具体的化合物例 D - 7 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 7】具体的化合物例 D - 9 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 8】具体的化合物例 D - 1 8 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 9】具体的化合物例 D - 2 3 の赤外吸収スペクトルの図である。

40

【図 1 0】具体的化合物例 D - 2 5 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 1 1】具体的化合物例 D - 3 2 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 1 2】具体的化合物例 D - 8 1 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 1 3】具体的化合物例 D - 8 2 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 1 4】具体的化合物例 D - 8 3 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 1 5】具体的化合物例 D - 8 4 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 1 6】具体的化合物例 D - 8 7 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 1 7】具体的化合物例 D - 8 9 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 1 8】具体的化合物例 D - 9 1 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 1 9】具体的化合物例 D - 9 2 の赤外吸収スペクトルの図である。

【図 2 0】具体的化合物例 D - 9 4 の赤外吸収スペクトルの図である。

50

- 【図 2 1】 具体的化合物例 D - 1 0 2 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 2 2】 具体的化合物例 D - 1 0 3 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 2 3】 具体的化合物例 D - 1 0 4 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 2 4】 具体的化合物例 D - 1 0 6 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 2 5】 具体的化合物例 D - 1 0 7 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 2 6】 具体的化合物例 D - 1 0 8 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 2 7】 具体的化合物例 D - 1 0 9 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 2 8】 具体的化合物例 D - 1 1 0 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 2 9】 具体的化合物例 D - 1 1 1 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 3 0】 具体的化合物例 D - 1 1 2 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 3 1】 具体的化合物例 D - 1 1 3 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 3 2】 具体的化合物例 D - 1 1 4 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 3 3】 具体的化合物例 D - 1 1 5 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 3 4】 具体的化合物例 D - 1 1 7 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 3 5】 具体的化合物例 D - 1 1 8 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 3 6】 具体的化合物例 D - 1 2 1 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 3 7】 具体的化合物例 D - 1 2 2 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 3 8】 具体的化合物例 D - 1 2 3 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 3 9】 具体的化合物例 D - 1 2 4 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 4 0】 具体的化合物例 D - 1 2 7 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 4 1】 具体的化合物例 D - 1 2 9 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 4 2】 具体的化合物例 D - 1 3 0 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 4 3】 具体的化合物例 D - 1 3 1 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 4 4】 具体的化合物例 D - 1 3 2 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 4 5】 具体的化合物例 D - 1 3 3 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 4 6】 具体的化合物例 D - 1 3 4 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 4 7】 具体的化合物例 D - 1 3 5 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 4 8】 具体的化合物例 D - 1 3 6 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 4 9】 具体的化合物例 D - 1 3 7 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 5 0】 具体的化合物例 D - 1 3 8 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 5 1】 具体的化合物例 D - 1 3 9 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 5 2】 具体的化合物例 D - 1 4 0 の赤外吸収スペクトルの図である。
 【図 5 3】 具体的化合物例 D - 1 4 1 の赤外吸収スペクトルの図である。

10

20

30

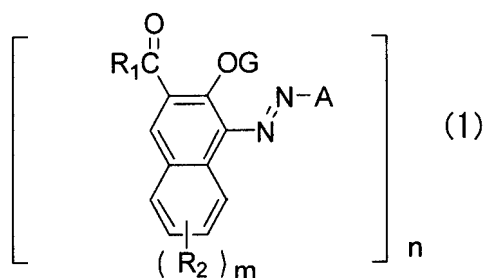
【 0 0 1 5 】

〔 1 〕

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

【 0 0 1 6 】

【 化 1 】



40

【 0 0 1 7 】

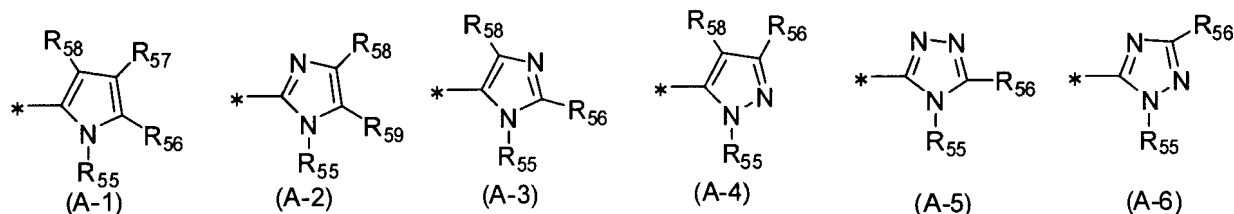
(一般式 (1) 中、 G は水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基又はアリールスルホニル基

50

を表し、 R_1 は、アミノ基、脂肪族オキシ基、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 R_2 は置換基を表し、 A は下記一般式 (A-1) ~ (A-6) のいずれかを表す。 m は 0 ~ 5 の整数を表し、 n は 1 ~ 4 の整数を表す。 $n = 2$ の場合は、 R_1 、 R_2 、 A 又は G を介した 2 量体を表す。 $n = 3$ の場合は R_1 、 R_2 、 A 又は G を介した 3 量体を表す。 $n = 4$ の場合は R_1 、 R_2 、 A 又は G を介した 4 量体を表す。一般式 (1) がイオン性親水性基を有することはない。)

【0018】

【化2】



10

【0019】

(一般式 (A-1) ~ (A-6) 中、 R_{55} は置換基を表し、 R_{56} ~ R_{59} はそれぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、隣接する R_{55} と R_{56} 、 R_{57} と R_{58} 、 R_{55} と R_{59} 、 R_{58} と R_{59} は互いに結合して 5 ~ 6 員環を形成していてもよい。* は一般式 (1) のアゾ基との結合位置を表す。)

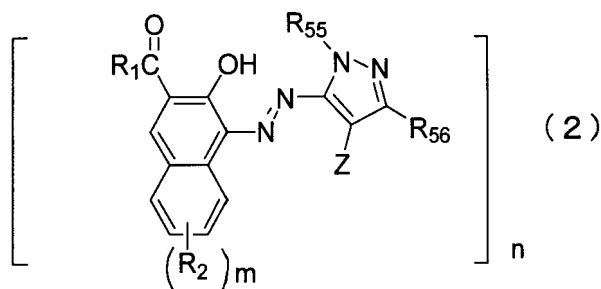
20

〔2〕

前記一般式 (1) で表されるアゾ顔料が、下記一般式 (2) で表わされることを特徴とする〔1〕に記載のアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物。

【0020】

【化3】



30

【0021】

(一般式 (2) 中、 R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 、 m 、及び n は一般式 (1) で定義したものと同一である。 Z はハメットの σ_p 値が 0.2 以上の電子求引性基を表す。 $n = 2$ の場合は、 R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した 2 量体を表す。 $n = 3$ の場合は R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した 3 量体を表す。 $n = 4$ の場合は R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した 4 量体を表す。一般式 (2) がイオン性親水性基を有することはない。)

40

〔3〕

〔1〕又は〔2〕に記載のアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物を少なくとも一種含有することを特徴とする顔料分散物。

〔4〕

〔1〕又は〔2〕に記載のアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物を少なくとも一種含有することを特徴とする着色組成物。

〔5〕

50

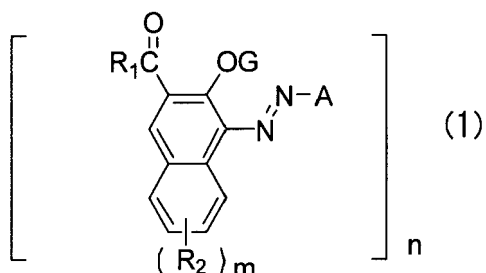
〔 3 〕に記載の顔料分散物を用いたことを特徴とするインクジェット記録用インク。

〔 6 〕

一般式 (1) で表わされることを特徴とするアゾ化合物。

【 0 0 2 2 】

【 化 4 】



10

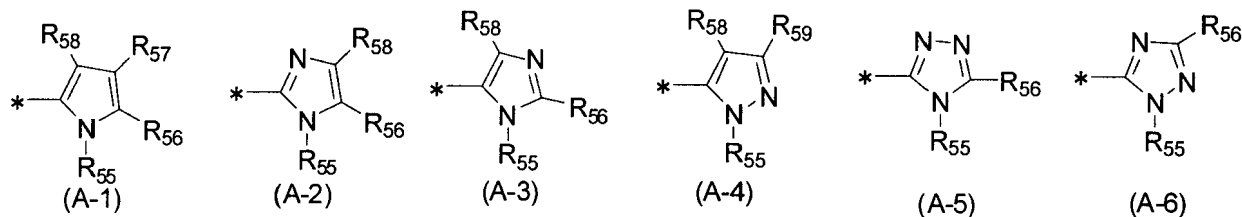
【 0 0 2 3 】

(一般式 (1) 中、G は水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基又はアリールスルホニル基を表し、 R_1 は、アミノ基、脂肪族オキシ基、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 R_2 は置換基を表し、A は下記一般式 (A - 1) ~ (A - 6) のいずれかを表す。 m は 0 ~ 5 の整数を表し、 n は 1 ~ 4 の整数を表す。 $n = 2$ の場合は、 R_1 、 R_2 、A 又は G を介した 2 量体を表す。 $n = 3$ の場合は R_1 、 R_2 、A 又は G を介した 3 量体を表す。 $n = 4$ の場合は R_1 、 R_2 、A 又は G を介した 4 量体を表す。一般式 (1) がイオン性親水性基を有することはない。)

20

【 0 0 2 4 】

【 化 5 】



30

【 0 0 2 5 】

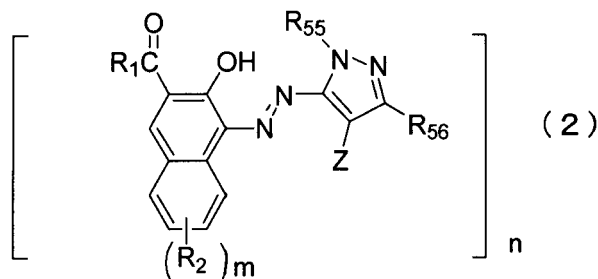
(一般式 (A - 1) ~ (A - 6) 中、 R_{55} は置換基を表し、 $R_{56} \sim R_{59}$ はそれぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、隣接する R_{55} と R_{56} 、 R_{57} と R_{58} 、 R_{56} と R_{58} は互いに結合して 5 ~ 6 員環を形成していてもよい。* は一般式 (1) のアゾ基との結合位置を表す。)

〔 7 〕

前記一般式 (1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (2) で表わされることを特徴とする〔 6 〕記載のアゾ化合物。

40

【化 6】



10

(一般式(2)中、 R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 、 m 、及び n は一般式(1)で定義したものと同一である。 Z はハメットの σ_p 値が0.2以上の電子求引性基を表す。 $n=2$ の場合は、 R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した2量体を表す。 $n=3$ の場合は R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した3量体を表す。 $n=4$ の場合は R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した4量体を表す。一般式(2)がイオン性親水性基を有することはない。)

【発明を実施するための形態】

【0026】

まず、本発明における脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基及び置換基について説明する

20

本発明における脂肪族基において、その脂肪族部位は直鎖、分岐鎖及び環状のいずれであってもよい。また、飽和であっても不飽和であってもよい。具体的には例えば、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基等を挙げることができる。さらに脂肪族基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

【0027】

また、アリール基は、単環であっても縮合環であってもよい。また、無置換であっても置換基を有していてもよい。また、ヘテロ環基は、そのヘテロ環部位は環内にヘテロ原子(例えば、窒素原子、イオウ原子、酸素原子)を持つものであればよく、飽和環であっても、不飽和環であってもよい。また、単環であっても縮合環であってもよく、さらに無置換であっても置換基を有していてもよい。

30

アシル基は、脂肪族カルボニル基であっても、アリールカルボニル基であっても、ヘテロ環カルボニル基であってもよく、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、下記置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。例えばアセチル、プロパノイル、ベンゾイル、3-ピリジンカルボニル等が挙げられる。

【0028】

また、本発明における置換基とは、置換可能な基であればよく、例えば脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、脂肪族スルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルフィニル基、アリールスルフィニル基、脂肪族チオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、脂肪族オキシアミノ基、アリールオキシアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ハロゲン原子、スルファモイルカルバモイル基、カルバモイルスルファモイル基、ジ脂肪族オキシホスフィニル基、ジアリールオキシホスフィニル基等をあげることができる。

40

50

【 0 0 2 9 】

本発明のアゾ顔料は溶解性の観点からイオン性親水性基（例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基及び４級アンモニウム基）を置換基として含有することはない。イオン性親水性基を含有する場合は、多価金属カチオンとの塩（例えば、マグネシウム、カルシウム、バリウム）であることが好ましく、レーキ顔料であることがより好ましい。

【 0 0 3 0 】

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 σ_p 値について若干説明する。

ハメット則はベンゼン誘導体の反応又は平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために 1935 年 L. P. Hammett により提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean 編、「Langley's Handbook of Chemistry」第 12 版、1979 年 (Mc Graw-Hill) や「化学の領域」増刊、122 号、96～103 頁、1979 年 (南光堂) に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 σ_p により限定したり説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。本発明の一般式 (1) 又は (2)、で表される化合物はベンゼン誘導体ではないが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明においては今後、 σ_p 値をこのような意味で使用する。

10

20

【 0 0 3 1 】

< アゾ顔料 >

顔料は、色素分子間の強力な相互作用による凝集エネルギーによって、分子同士がお互いに強固に結合しあっている状態のことである。この状態を作るには、分子間のファンデルワールス力、分子間水素結合が必要であることが、例えば、日本画像学会誌、43 巻、10 頁 (2004 年) 等に記載されている。

分子間のファンデルワールス力を強めるには、分子への芳香族基、極性基及び / 又はヘテロ原子の導入等が考えられる。また、分子間水素結合を形成させるには、分子へのヘテロ原子に結合した水素原子を含有する置換基の導入及び / 又は電子供与性の置換基の導入等が考えられる。更に分子全体の極性が高い方が好ましいと考えられる。そのためには、例えば、アルキル基等鎖状の基は短い方が好ましく、分子量 / アゾ基の値は小さい方が好ましいと考えられる。

30

これらの観点から、顔料分子は、アミド結合、スルホンアミド結合、エーテル結合、スルホン基、オキシカルボニル基、イミド基、カルバモイルアミノ基、ヘテロ環、ベンゼン環等を含有することが好ましい。

【 0 0 3 2 】

本発明のアゾ顔料は下記一般式 (1) で表されることを特徴とする。

一般式 (1) で表される化合物は、その特異的な構造により色素分子の分子間相互作用を形成しやすく、水又は有機溶媒等に対する溶解性が低く、アゾ顔料とすることができる。

40

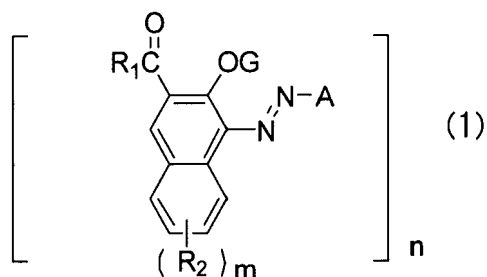
顔料は、水や有機溶媒等に分子分散状態で溶解させて使用する染料とは異なり、溶媒中に分子集合体等の固体粒子として微細に分散させて用いるものである。

また、下記一般式 (1) で表される特定の構造を有することにより、着色力、色相等の色彩的特性において優れた特性を示し、かつ耐光性、耐オゾン性等の耐久性にも優れた特性を示すことができる。

次に一般式 (1) で表される顔料について説明する。

【 0 0 3 3 】

【化 7】



10

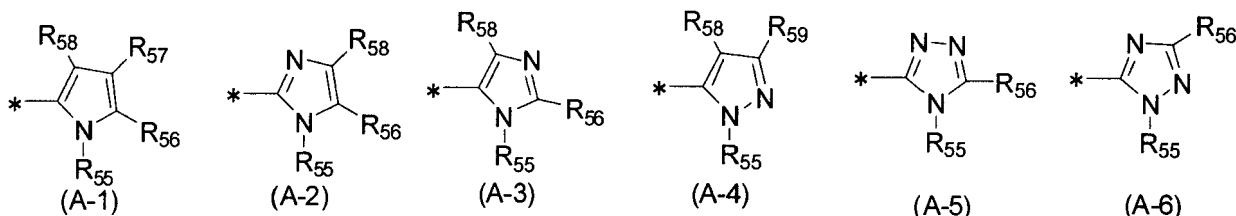
【0034】

(一般式(1)中、Gは水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基又はアリールスルホニル基を表し、 R_1 は、アミノ基脂肪族オキシ基、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 R_2 は置換基を表し、Aは下記一般式(A-1)～(A-6)のいずれかを表す。 m は0～5の整数を表し、 n は1～4の整数を表す。 $n=2$ の場合は、 R_1 、 R_2 、A又はGを介した2量体を表す。 $n=3$ の場合は R_1 、 R_2 、A又はGを介した3量体を表す。 $n=4$ の場合は R_1 、 R_2 、A又はGを介した4量体を表す。一般式(1)がイオン性親水性基を有することはない。)

20

【0035】

【化 8】



30

【0036】

(一般式(A-1)～(A-6)中、 R_{55} はヘテロ環基又はアリール基を表し、 R_{56} ～ R_{59} はそれぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、隣接する R_{55} と R_{56} は互いに結合して5～6員環を形成していてもよい。*は一般式(1)のアゾ基との結合位置を表す。)

【0037】

Gで表される脂肪族基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよい。置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。Gで表される脂肪族基として、好ましくは総炭素原子数1～8の脂肪族基であり、より好ましくは総炭素原子数1～4のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、ビニル、シクロヘキシル、カルバモイルメチル等が挙げられる。

40

【0038】

Gで表されるアリール基としては、縮環していてもよく、置換基を有していてもよい。置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ニトロ基、ハロゲン原子、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシル

50

アミノ基、カルバモイルアミノ基である。Gで表されるアリール基として、好ましくは炭素数6～12のアリール基であり、より好ましくは総炭素原子数6～10のアリール基であり、例えばフェニル、4-ニトロフェニル、4-アセチルアミノフェニル、4-メタンスルホニルフェニル等が挙げられる。

【0039】

Gで表されるヘテロ環基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、縮環していてもよい。置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としてはハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。Gで表されるヘテロ環基として、好ましくは総炭素原子数2～12の炭素原子で結合したヘテロ環基であり、より好ましくは炭素原子で結合した総炭素原子数2～10の5～6員ヘテロ環であり、例えば2-テトラヒドロフリル、2-ピリミジル等が挙げられる。

10

【0040】

Gで表されるアシル基としては、脂肪族カルボニル基であっても、アリールカルボニル基であっても、ヘテロ環カルボニル基であってもよく、置換基を有していてもよい。置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリール基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。Gで表されるアシル基として、好ましくは総炭素原子数2～8のアシル基であり、より好ましくは総炭素原子数2～4のアシル基であり、例えばアセチル、プロパノイル、ベンゾイル、3-ピリジンカルボニル等が挙げられる。

20

【0041】

Gで表される脂肪族オキシカルボニル基としては、飽和であっても不飽和であってもよく、置換基を有していてもよい。置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。Gで表される脂肪族オキシカルボニル基として、好ましくは総炭素原子数2～8のアルコキシカルボニル基であり、より好ましくは総炭素原子数2～4のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、(t)-ブトキシカルボニル等が挙げられる。

30

【0042】

Gで表されるカルバモイル基としては、置換基を有していてもよい。置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等が好ましい。Gで表される置換基を有してもよいカルバモイル基として、好ましくは無置換のカルバモイル基、総炭素数2～9のアルキルカルバモイル基、総炭素原子数7～11であり、より好ましくは無置換のカルバモイル基、総炭素原子数2～5のアルキルカルバモイル基であり、例えばN-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等が挙げられる。

40

【0043】

Gで表される脂肪族スルホニル基としては、飽和であっても不飽和であってもよく、置換基を有していてもよい。置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、アリール基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。Gで表される脂肪族スルホニル基として、好ましくは総炭素原子数1～6のアルキルスルホニル基であり、より好ましくは総炭素原子数1～4のアルキルスルホニル基であり、例えばメタンスルホニル等が挙げられる。

50

Gで表されるアリールスルホニル基としては、置換基を有していてもよい。置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、脂肪族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。Gで表されるアリールスルホニル基として、好ましくは総炭素原子数6～10のアリールスルホニル基であり、例えばベンゼンスルホニル等が挙げられる。

【0044】

Gとして好ましくは、水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基であり、より好ましくは水素原子である。分子内水素結合又は分子内交叉水素結合を形成しやすくなるためである。

10

【0045】

R₁で表されるアミノ基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、置換基として好ましくは、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等が挙げられる。

これらの置換基は、更に置換基を有していてもよく、その置換基としては、脂肪族基、ヒドロキシ基、アミド結合、エーテル結合、オキシカルボニル結合、チオエーテル結合等を有する置換基が好ましく、ヘテロ原子と水素原子の結合を有する置換基が、分子間水素結合等の分子間相互作用をし易くする観点でより好ましい。

R₁で表される置換基を有してもよいアミノ基として、好ましくは無置換のアミノ基、総炭素原子数1～10のアルキルアミノ基、総炭素原子数2～10のジアルキルアミノ基、総炭素原子数6～13のアリールアミノ基、総炭素原子数2～12の飽和であっても、不飽和であってもよいヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは、無置換のアミノ基、総炭素原子数1～8のアルキルアミノ基、総炭素原子数6～13のアリールアミノ基、総炭素原子数2～12の飽和であっても、不飽和であってもよいヘテロ環アミノ基であり、例えばメチルアミノ、N,N-ジメチルアミノ、N-フェニルアミノ、N-(2-ピリミジル)アミノ等が挙げられる。

20

更に好ましくは、置換基を有していてもよい総炭素原子数6～13のアリールアミノ基及び置換基を有していてもよい総炭素原子数2～12の飽和であっても、不飽和であってもよいヘテロ環アミノ基である。

30

【0046】

R₁がアリールアミノ基の場合、アリール基上の置換基が、アミノ基との結合位置からパラ位に置換基を有する場合が好ましく、パラ位にのみ置換基を有する場合が最も好ましい。その置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で置換可能な基であればなんでもよく、好ましくは、総炭素原子数1～7、より好ましくは総炭素原子数1～4の置換基を有していてもよい脂肪族基（例えばメチル、エチル、アリル、(i)-プロピル、(t)-ブチル等）、総炭素原子数1～7の置換基を有していてもよい脂肪族オキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、(i)-プロピルオキシ、アリルオキシ等）、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素等）、総炭素原子数1～7の置換基を有していてもよいカルバモイル基（例えばカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-メチルカルバモイル等）、総炭素原子数1～7、より好ましくは総炭素原子数1～4の置換基を有していてもよいウレイド基（例えばウレイド、N-メチルウレイド、N,N-ジメチルウレイド、N-4-ピリジルウレイド、N-フェニルウレイド等）、ニトロ基、総炭素原子数1～7のアリール基と縮環したヘテロ環（例えばイミダゾロン）、ヒドロキシ基、総炭素原子数1～7、より好ましくは総炭素原子数1～4の置換基を有していてもよい脂肪族チオ基（例えばメチルチオ、エチルチオ、(i)-プロピルチオ、アリルチオ、(t)-ブチルチオ等）、総炭素原子数2～7、より好ましくは総炭素原子数2～4の置換基を有していてもよいアシルアミノ基（例えばアセトアミノ、プロピオニルアミノ、ピバロイルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、総炭素原子数2～7、より好ましくは総炭素原子数2～4の置換基を有していてもよい脂肪族オキシカルボニルアミノ基（例えばメトキシカルボニルアミノ、プロ

40

50

ピロキシカルボニルアミノ等)、総炭素原子数2~7、より好ましくは総炭素原子数2~4の置換基を有していても良い脂肪族オキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)、総炭素原子数2~7、より好ましくは総炭素原子数2~4の置換基を有していても良いアシル基(脂肪族カルボニル基であっても、アリールカルボニル基であっても、ヘテロ環カルボニル基であってもよく、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。好ましくは総炭素原子数2~7のアシル基であり、より好ましくは総炭素原子数2~4のアシル基であり、例えばアセチル、プロパノイル、ベンゾイル、3-ピリジンカルボニル等が挙げられる。)等が挙げられる。

アリール基上の置換基が、アミノ基との結合位置からパラ位に置換した場合、置換基が分子の末端にあるために、分子間水素結合等の分子間相互作用をし易く、そのために色相がシャープになる。該アリール基上の置換基が更に置換基を有する場合は、脂肪族基、ヒドロキシ基、アミド結合、エーテル結合、オキシカルボニル結合、チオエーテル結合等を有する置換基が好ましく、ヘテロ原子と水素原子の結合を有する置換基が、分子間水素結合等の分子間相互作用をし易くする観点でより好ましい。

R₁がヘテロ環アミノ基の場合、その置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で置換可能な基であればなんでも良く、好ましくは、前記アリールアミノ基の場合と同じ置換基が好ましい。該ヘテロ環基上の置換基が更に置換基を有する場合は、脂肪族基、ヒドロキシ基、アミド結合、エーテル結合、オキシカルボニル結合、チオエーテル結合等を有する置換基が好ましく、ヘテロ原子と水素原子の結合を有する置換基が、分子間水素結合等の分子間相互作用をし易くする観点でより好ましい。

【0047】

R₁がアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基の場合のより好ましい置換基としては、脂肪族基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、該アリール基と縮環したヘテロ環、脂肪族オキシカルボニル基である。置換基として更に好ましくは総炭素原子数1~4の脂肪族基、総炭素原子数1~4の脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、総炭素原子数1~4のカルバモイル基、総炭素原子数2~4の脂肪族オキシカルボニル基である。

【0048】

R₁で表される脂肪族オキシ基としては、置換基を有していてもよく、置換基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。R₁の脂肪族オキシ基として、好ましくは総炭素原子数1~8のアルコキシ基であって、より好ましくは総炭素原子数1~4のアルコキシ基であって、更に好ましくは総炭素数1~2であり、例えば、メトキシ、エトキシ、(t)-ブトキシ、メトキシエトキシ、カルバモイルメトキシ等が挙げられる。

【0049】

R₁で表される脂肪族基としては、置換基を有していてもよく、置換基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。R₁の脂肪族基として、好ましくは総炭素原子数1~8のアルキル基であって、より好ましくは総炭素数1~4のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、(s)-ブチル、メトキシエチル、カルバモイルメチル等が挙げられる。

【0050】

R₁で表されるアリール基としては、置換基を有していてもよく、置換基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、好ましい置換基としては、脂肪族基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、該アリール基と縮環したヘテロ環、脂肪族オキシカルボニル基である。R₁のアリール基として、好ま

しくは総炭素原子数 6 ~ 12 のアリール基であって、より好ましくは総炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基であり、例えば、フェニル、4 - メチルフェニル、3 - クロルフェニル等が挙げられる。

【0051】

R₁ で表されるヘテロ環基としては、飽和ヘテロ環であっても、不飽和ヘテロ環基であってもよく、置換基を有していてもよく、置換基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、好ましい置換基としては、脂肪族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、該ヘテロ基と縮環したヘテロ環、脂肪族オキシカルボニル基である。R₁ のヘテロ環基として、好ましくは総炭素原子数 2 ~ 10 のヘテロ環基であって、より好ましくは総炭素原子数 2 ~ 8 の窒素原子で結合した 5 ~ 6 員環の非芳香族ヘテロ環基であり、例えば、1 - ピペリジル、4 - モルホリニル、1 - キノイル、2 - ピリミジル、4 - ピリジル等が挙げられる。

10

【0052】

R₁ として好ましくは、置換基を有していてもよいアミノ基、脂肪族オキシ基、窒素原子で結合した 5 ~ 6 員環の非芳香族ヘテロ環基の場合であり、より好ましくは、置換基を有していてもよいアミノ基、脂肪族オキシ基、更に好ましくは置換基を有していてもよいアミノ基である。

【0053】

R₂ で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であればなんでもよく、好ましくは脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルボキシ基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、置換基を有していてもよいカルバモイルアミノ基、置換基を有していてもよいスルファモイル基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基であり、より好ましくは、脂肪族オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、アシルアミノ基、置換基を有していてもよいカルバモイルアミノ基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子であり、最も好ましくは、脂肪族オキシ基である。

20

これらの置換基が更に置換基を有する場合は、脂肪族基、ヒドロキシ基、アミド結合、エーテル結合、オキシカルボニル結合、チオエーテル結合等を有する置換基が好ましく、ヘテロ原子と水素原子の結合を有する置換基が、分子間水素結合等の分子間相互作用をし易くする観点でより好ましい。

30

【0054】

R₂ で表される脂肪族基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。R₂ の脂肪族基として、好ましくは総炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基であり、より好ましくは総炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、i - プロピル、シクロヘキシル、t - ブチル等が挙げられる。

【0055】

R₂ で表されるアリール基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。R₂ のアリール基として、好ましくは総炭素原子数 6 ~ 12 のアリール基であり、より好ましくは総炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基であり、例えばフェニル、3 - メトキシフェニル、4 - カルバモイルフェニル等が挙げられる。

40

【0056】

R₂ で表されるヘテロ環基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、縮環していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。R₂ のヘテロ環基として、好ましくは総炭素原子数 2 ~ 16 のヘテロ環基であり、より好ましくは総炭素原子数 2 ~ 12 の 5 ~ 6 員環のヘテロ環基であり、例えば 1 - ピロリジニル、4 - モルホリニル、2 - ピリジル、1 - ピロリル、1 - イミダゾリル、1 - ベンゾイミダゾリル等が挙げられる。

【0057】

50

R_2 で表される脂肪族オキシカルボニル基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R_2 の脂肪族オキシカルボニル基として、好ましくは総炭素原子数 1 ~ 8 のアルコキシカルボニル基であり、より好ましくは総炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル、*i*-プロピルオキシカルボニル、カルバモイルメトキシカルボニル等が挙げられる。

【0058】

R_2 で表されるカルバモイル基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましくは、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等である。 R_2 の置換基を有していてもよいカルバモイル基として、好ましくはカルバモイル基、総炭素原子数 2 ~ 9 のアルキルカルバモイル基、総炭素原子数 3 ~ 10 のジアルキルカルバモイル基、総炭素原子数 7 ~ 13 のアリールカルバモイル基、総炭素原子数 3 ~ 12 のヘテロ環カルバモイル基であり、より好ましくはカルバモイル基、総炭素原子数 2 ~ 7 のアルキルカルバモイル基、総炭素原子数 3 ~ 6 のジアルキルカルバモイル基、総炭素原子数 7 ~ 11 のアリールカルバモイル基、総炭素原子数 3 ~ 10 のヘテロ環カルバモイル基であり、例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、フェニルカルバモイル、4-ピリジンカルバモイル等が挙げられる。

10

【0059】

R_2 で表されるアシルアミノ基としては、置換基を有していてもよく、脂肪族であっても、芳香族であっても、ヘテロ環であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R_2 のアシルアミノ基として、好ましくは総炭素原子数 2 ~ 12 のアシルアミノ基であり、より好ましくは総炭素原子数 2 ~ 8 のアシルアミノ基であり、更に好ましくは総炭素原子数 2 ~ 8 のアルキルカルボニルアミノ基であって、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、2-ピリジンカルボニルアミノ、プロパノイルアミノ等が挙げられる。

20

【0060】

R_2 で表されるスルホンアミド基としては、置換基を有していてもよく、脂肪族であっても、芳香族であっても、ヘテロ環であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R_2 のスルホンアミド基として、好ましくは総炭素原子数 1 ~ 12 のスルホンアミド基であり、より好ましくは総炭素原子数 1 ~ 8 のスルホンアミド基であり、更に好ましくは総炭素原子数 1 ~ 8 のアルキルスルホンアミド基であって、例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、2-ピリジンスルホンアミド等が挙げられる。

30

【0061】

R_2 で表されるカルバモイルアミノ基としては置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましくは、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等である。 R_2 の置換基を有していてもよいカルバモイルアミノ基として、好ましくはカルバモイルアミノ基、総炭素原子数 2 ~ 9 のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数 3 ~ 10 のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数 7 ~ 13 のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数 3 ~ 12 のヘテロ環カルバモイルアミノ基であり、より好ましくはカルバモイルアミノ基、総炭素原子数 2 ~ 7 のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数 3 ~ 6 のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数 7 ~ 11 のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数 3 ~ 10 のヘテロ環カルバモイルアミノ基であり、例えば、カルバモイルアミノ、メチルカルバモイルアミノ、*N,N*-ジメチルカルバモイルアミノ、フェニルカルバモイルアミノ、4-ピリジンカルバモイルアミノ等が挙げられる。

40

【0062】

R_2 で表される置換基を有していてもよいスルファモイル基として、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましく

50

は、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等である。R₂の置換基を有していてもよいスルファモイル基として、好ましくはスルファモイル基、総炭素原子数1～9のアルキルスルファモイル基、総炭素原子数2～10のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数7～13のアリールスルファモイル基、総炭素原子数2～12のヘテロ環スルファモイル基であり、より好ましくはスルファモイル基、総炭素原子数1～7のアルキルスルファモイル基、総炭素原子数3～6のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数6～11のアリールスルファモイル基、総炭素原子数2～10のヘテロ環スルファモイル基であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、N, N - ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、4 - ピリジンスルファモイル等が挙げられる。

【0063】

R₂で表される脂肪族オキシ基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。R₂の脂肪族オキシ基として、好ましくは総炭素原子数1～8のアルコキシ基であり、より好ましくは総炭素原子数1～6のアルコキシ基であり、例えばメトキシ、エトキシ、i - プロピルオキシ、シクロヘキシルオキシ、メトキシエトキシ等が挙げられる。

【0064】

R₂で表される脂肪族チオ基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。R₂の脂肪族チオ基として、好ましくは総炭素原子数1～8のアルキルチオ基であり、より好ましくは総炭素原子数1～6のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ、エチルチオ、カルバモイルメチルチオ、t - ブチルチオ等が挙げられる。

【0065】

R₂で表されるハロゲン原子としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子であり、より好ましくは塩素原子が挙げられる。

本発明の効果の点で、R₂は、脂肪族オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基である場合が好ましく、脂肪族オキシ基である場合はより好ましい。

【0066】

Aで表される一般式(A - 1)～(A - 6)について説明する。一般式(A - 1)～(A - 6)で表される部位は、好ましくは、総炭素原子数2～15であって、より好ましくは総炭素原子数2～12である。

Aで表される一般式(A - 1)～(A - 6)は、置換含窒素5員ヘテロ環であり、アゾ基に結合する炭素原子(アゾ基との結合部位)の隣接原子が窒素原子であり、その窒素原子に置換基R₅₅を有する。

【0067】

本発明の効果の点で、R₅₅は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基である場合が好ましく、脂肪族基、アリール基、窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族5～6員ヘテロ環基である場合はより好ましく、窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族5～6員ヘテロ環基である場合は更に好ましい。R₅₅が窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族5～6員ヘテロ環基あることにより、色素分子の分子間相互作用だけでなく、分子内相互作用を強固に形成しやすくなる。それにより安定な分子配列の顔料を構成しやすくなり、良好な色相、高い堅牢性(耐光・ガス・熱・水等)を示す点で好ましい。

【0068】

本発明の効果の点で、R₅₅として好ましい、窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族5～6員ヘテロ環基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキ

10

20

30

40

50

シカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基であり、飽和ヘテロ環であっても不飽和ヘテロ環であっても、縮環ヘテロ環であってもよく、好ましくは総炭素原子数 2 ~ 12 の窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5 ~ 6 員ヘテロ環基であり、より好ましくは総炭素原子数 2 ~ 10 の窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5 ~ 6 員ヘテロ環基である。例えば、2 - チアゾリル、2 - ベンゾチアゾリル、2 - オキサゾリル、2 - ベンゾオキサゾリル、2 - ピリジル、2 - ピラジニル、3 - ピリダジニル、2 - ピリミジニル、4 - ピリミジニル、2 - イミダゾリル、2 - ベンズイミダゾリル、2 - トリアジニル等が挙げられ、これらのヘテロ環基は置換基と共に互変異性体構造であってもよい。

【0069】

10

本発明の効果の点で、 R_{55} として好ましいアリール基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、ニトロ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。 R_{55} のアリール基として、好ましくは総炭素原子数 6 ~ 12 のアリール基であり、より好ましくは総炭素原子数 6 ~ 10 のアリール基であり、例えばフェニル、3 - メトキシフェニル、4 - カルバモイルフェニル等が挙げられ、フェニル基が好ましい。

【0070】

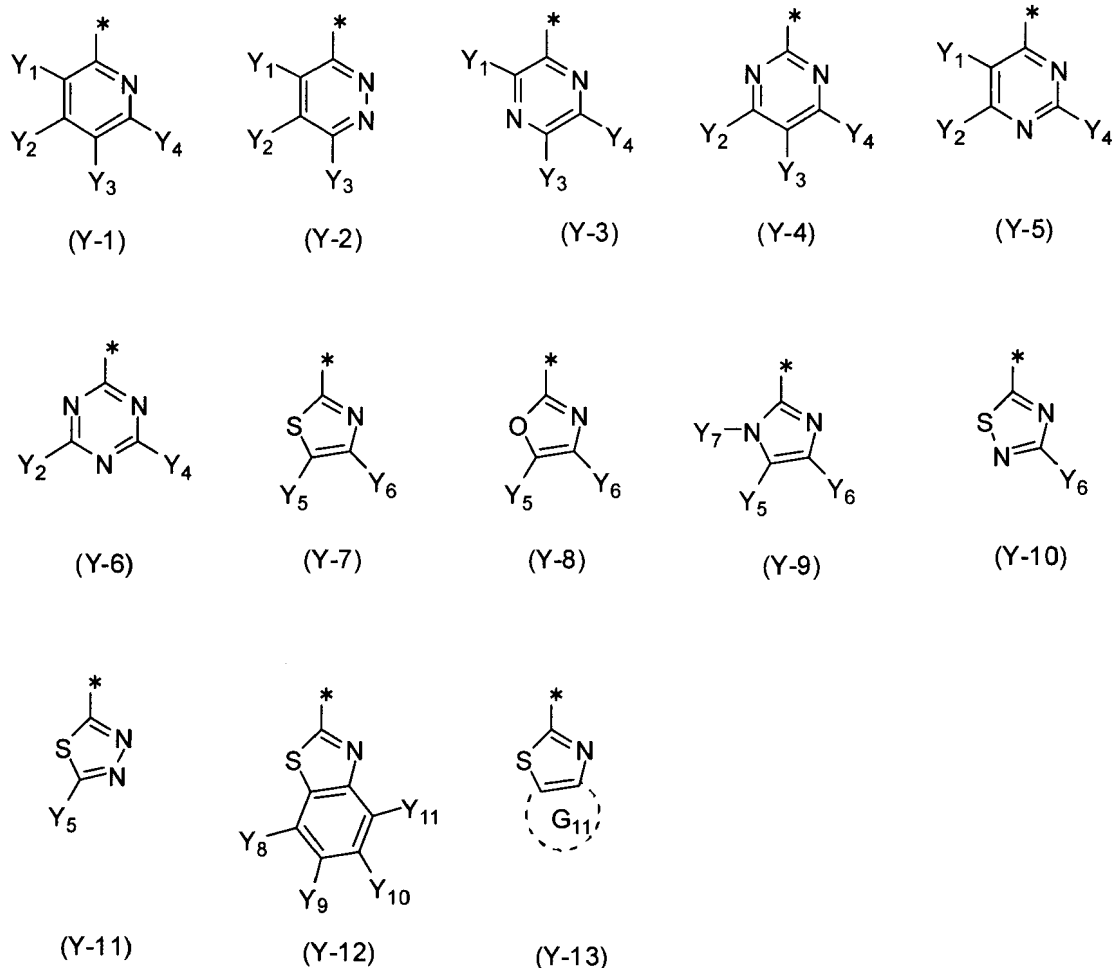
20

一般式 (1) 中、 R_{55} としては、下記 (Y - 1) ~ (Y - 13) のいずれかである場合が好ましく、分子内水素結合構造をとり易い構造にするために 6 員環の下記 (Y - 1) ~ (Y - 6) のいずれかである場合はより好ましく、下記 (Y - 1)、(Y - 3)、(Y - 4)、(Y - 6) のいずれかである場合は更に好ましく、下記 (Y - 1)、又は (Y - 4) である場合は特に好ましい。一般式 (Y - 1) ~ (Y - 13) 中の * は、ピラゾール環の N 原子との結合部位を表す。 $Y_1 \sim Y_{11}$ は水素原子又は置換基を表す。(Y - 13) における G_{11} は 5 ~ 6 員ヘテロ環を構成する事ができる非金属原子群を表し、 G_{11} で表されるヘテロ環は無置換であっても、置換基を有していてもよく、ヘテロ環は単環であっても縮環していてもよい。式 (Y - 1) ~ (Y - 13) は置換基と共に互変異性体構造であってもよい。

【0071】

30

【化 9】



10

20

【0072】

Y₁ ~ Y₁₁ で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。Y₁ ~ Y₁₁ の置換基として、好ましくは脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等であり、より好ましくは脂肪族基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である。Y₁ ~ Y₁₁ 中隣接する2つの置換基は5 ~ 6 員環を形成していても良い。

30

本発明の効果の点で Y₁ ~ Y₁₁ は水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である場合が好ましく、水素原子、脂肪族基、脂肪族オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、脂肪族オキシ基、シアノ基である場合はより好ましい。

40

【0073】

R₅₆、R₅₇、R₅₉ で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。R₅₆、R₅₇、R₅₉ の置換基として、好ましくは脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等であり、より好ましくは脂肪族基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である。

【0074】

本発明の効果の点で、R₅₆、R₅₇、R₅₉ は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、アシルアミノ基

50

、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である場合が好ましく、脂肪族基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基である場合はより好ましい。

【0075】

$R_{5.8}$ で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。本発明の効果の点で、 $R_{5.8}$ として、好ましくは、ヘテロ環基、ハメットの置換基定数 σ_p 値が 0.2 以上の電子求引性基であり、 σ_p 値が 0.3 以上の電子求引性基であることが好ましい。上限としては 1.0 以下の電子求引性基である。 $R_{5.8}$ は σ_p 値がこの範囲であれば、同様な合成方法で合成可能であり、色相長波長化の点で同様の効果を得ることができる。

【0076】

σ_p 値が 0.2 以上の電子求引性基である $R_{5.8}$ の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σ_p 値が 0.2 以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。

【0077】

本発明の効果の点で、 $R_{5.8}$ として、総炭素原子数 2 ~ 6 の置換基を有していても良いアシル基（例えば、アセチル、プロパノイル）、総炭素原子数 1 ~ 7 の置換基を有していても良いカルバモイル基（例えば、カルバモイル、N - メチルカルバモイル、N, N - ジメチルカルバモイル）、総炭素原子数 2 ~ 7 の置換基を有していても良い脂肪族オキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、アリルオキシカルボニル）、シアノ基、総炭素原子数 1 ~ 6 の置換基を有していても良いアルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル、プロパンスルホニル）、総炭素原子数 0 ~ 6 の置換基を有していても良いスルファモイル基（例えばスルファモイル、メチルスルファモイル）が好ましく、シアノ基、アルキルスルホニル基が好ましく、シアノ基である場合がより好ましい。

本発明の効果の点で A は、色相長波長化の点からヘテロ原子を 2 個以上含有する 5 員ヘテロ環である場合は更に好ましく、(A - 4) である場合は更に好ましい。

【0078】

m は、0 ~ 3 である場合が好ましく、0 ~ 1 である場合はより好ましく、0 である場合は、更に好ましい。n は 1 又は 2 である場合が好ましい。

【0079】

本発明の効果の点で、一般式 (1) で表される顔料は、G が水素原子であって、 R_1 が置換基を有していてもよいアミノ基、脂肪族オキシ基であって、m が 0 又は 1 であって、 R_2 が脂肪族オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基であって、A が、(A - 4) であって、n が 1 又は 2 である場合が好ましく、G が水素原子であって、 R_1 が置換基を有していてもよいアミノ基又は脂肪族オキシ基であって、m が 0 又は 1 であって、 R_2 が脂肪族オキシ基であって、A が (A - 4) であって、n が 1 又は 2 である場合がより好ましく、G が水素原子であって、 R_1 が置換基を有していてもよいアミノ基であって、m が 0 であって A が (A - 4)、であって、n が 1 又は 2 である場合がより好ましい。

【0080】

一般式 (1) で表されるアゾ顔料は、下記一般式 (2) で表されるアゾ顔料である場合が好ましい。

【0081】

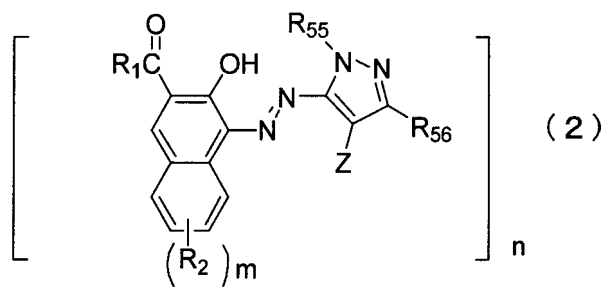
10

20

30

40

【化 10】



10

【0082】

(一般式(2)中、 R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 、 m 、及び n は一般式(1)で定義したものと同一である。 Z はハメットの σp 値が0.2以上の電子求引性基を表す。 $n=2$ の場合は、 R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した2量体を表す。 $n=3$ の場合は R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した3量体を表す。 $n=4$ の場合は R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した4量体を表す。一般式(2)がイオン性親水性基を有することはない。)

【0083】

R_1 で表されるアミノ基、脂肪族オキシ基としては、一般式(1)の R_1 で説明したものと同一である。本発明の効果の点で、 R_1 として好ましくは、置換基を有していてもよいアミノ基の場合である。

20

R_2 で表される置換基として好ましくは、一般式(1)で表される R_2 で説明したものと同一である。

【0084】

一般式(2)で表される顔料の R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 、 m 、 n の好ましい置換基、範囲は、一般式(1)と同一である。

Z は一般式(1)の R_{58} に相当する基であって、ハメットの σp 値が0.2以上の電子求引性基を表し、好ましくはアシル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基、又はアルキルスルホニル基を表す。

30

本発明の効果の点で、 Z としては、総炭素原子数1~7の置換基を有していてもよいカルバモイル基(例えば、カルバモイル、 N -メチルカルバモイル、 N,N -ジメチルカルバモイル)、総炭素原子数2~7の置換基を有し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、エトキシカルボニル、アリルオキシカルボニル)、シアノ基、総炭素原子数1~6の置換基を有していてもよいアルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル、エタンスルホニル、プロパンスルホニル)であることがより好ましく、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基又はシアノ基がさらに好ましく、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基である場合が特に好ましく、シアノ基である場合が最も好ましい。

Z がシアノ基である場合色相長波長化、高光堅牢性であり好ましい。

【0085】

40

本発明の効果の点で、一般式(2)で表される顔料は、 R_1 が置換基を有していてもよいアミノ基、又は脂肪族オキシ基であって、 m が0又は1であって、 R_2 が脂肪族オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、置換基を有していてもよいカルバモイル基のいずれかであって、 R_{55} が、窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族5~6員ヘテロ環基であって、 R_{56} が水素原子、脂肪族基であって、 Z がアシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基のいずれかであって、 n が1又は2である場合が好ましく、 R_1 が置換基を有していてもよいアミノ基であって、 m が0又は1であって、 R_{55} が $(Y-1) \sim (Y-13)$ のいずれかであって、 R_{56} が水素原子、又は脂肪族基であって、 Z がカルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基のいずれかであって、 n が1又は2である場合

50

がより好ましく、 R_1 が置換基を有していてもよいアミノ基であって、 m が 0 又は 1 であって、 R_{55} が、 $(Y-1) \sim (Y-6)$ のいずれかであって、 R_{56} が水素原子、又は脂肪族基であって、 Z がカルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基のいずれかであって、 n が 1 又は 2 である場合が更に好ましく、 R_1 が置換基を有していてもよいアミノ基であって、 m が 0 又は 1 であって、 R_{55} が、 $(Y-1)$ 、 $(Y-3)$ 、 $(Y-4)$ のいずれかであって、 R_{56} が水素原子、又は脂肪族基であって、 Z がカルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基のいずれかであって、 n が 1 又は 2 である場合が特に好ましく、 R_1 が置換基を有していてもよいアミノ基であって、 m が 0 であって、 R_{55} が、 $(Y-1)$ 、 $(Y-3)$ 、 $(Y-4)$ のいずれかであって、 R_{56} が水素原子であって、 Z がシアノ基であって、 n が 1 又は 2 である場合が最も好ましい。

10

【0086】

本発明の効果の点で、一般式(1)、及び一般式(2)で表される顔料は、「総炭素数/アゾ基の数」が 40 以下であることが好ましく、30 以下である場合はより好ましい。本発明の効果の点で、一般式(1)、及び一般式(2)で表される顔料は、「分子量/アゾ基の数」が 700 以下であることが好ましい。本発明の効果の点で、一般式(1)、及び一般式(2)で表される顔料は、スルホ基、カルボキシル基等イオン性置換基が置換していない場合が好ましい。

【0087】

本発明は、一般式(1)、及び一般式(2)で表されるアゾ顔料の互変異性体もその範囲に含むものである。

20

一般式(1)、及び一般式(2)は、化学構造上取りうる数種の互変異性体の中から極限構造式の形で示しているが、記載された構造以外の互変異性体であってもよく、複数の互変異性体を含む混合物として用いてもよい。

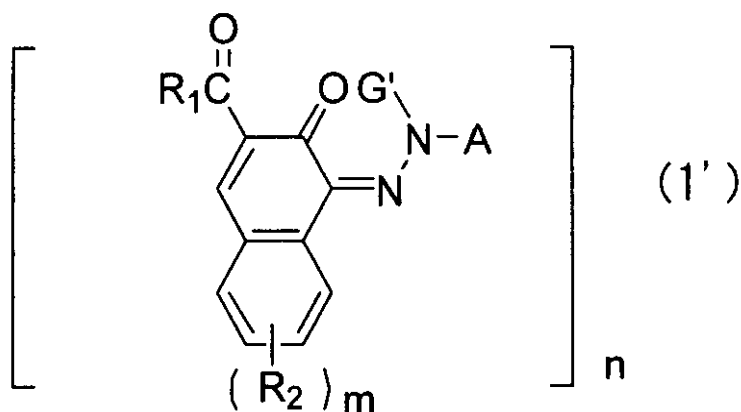
例えば、一般式(1)で表される顔料には、下記一般式(1')で表されるアゾ-ヒドラゾンの互変異性体が考えられる。

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

【0088】

【化11】

30



40

【0089】

(一般式(1')中、 R_1 、 R_2 、 A 、 m 、 n は一般式(1)で定義したものと同一である。一般式(1')中、 G' は一般式(1)で定義した G に対応する基である。一般式(1')がイオン性親水性基を有することはない。)

【0090】

一般式(1)及び一般式(2)で表されるアゾ顔料のうち、前述したように特に好ましいアゾ顔料の一般式の例としては、下記一般式(3-1)～一般式(3-4)で表されるアゾ顔料を挙げることができる。上記一般式(1)で表される顔料は、下記一般式(3-1)～一般式(3-4)で表されるアゾ顔料であることが好ましい。

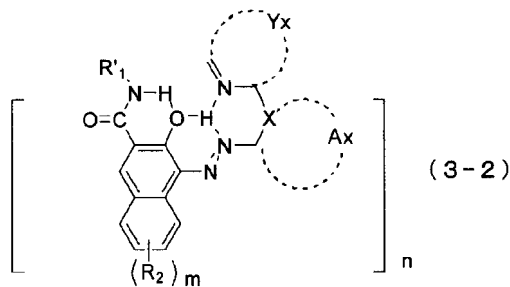
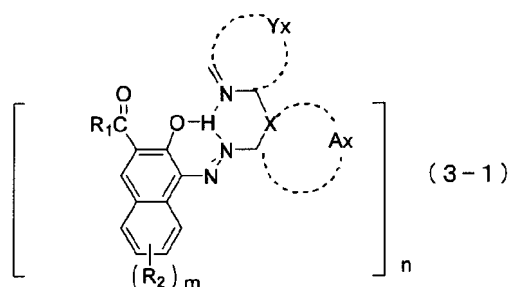
50

【 0 0 9 1 】

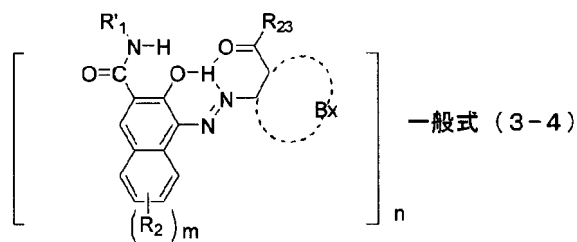
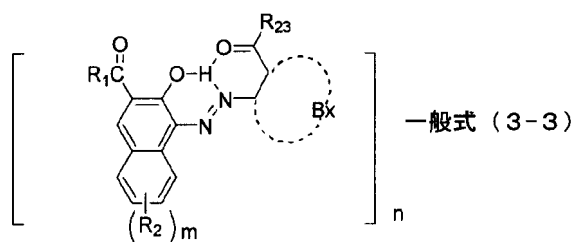
以下、一般式 (3 - 1) 又は一般式 (3 - 2) により表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物について詳細に説明する。

【 0 0 9 2 】

【 化 1 2 】



10



20

【 0 0 9 3 】

(一般式 (3 - 1) ~ 一般式 (3 - 4) 中、 R_1 、 R_2 、 m 、及び n は一般式 (1) 及び一般式 (2) で定義したものと同一である。 X は炭素原子又は窒素原子を表し、 A_x 、及び B_x は、一般式 (1) の A で定義した ($A - 1$) ~ ($A - 6$) の中で該当するものを表す。それぞれ形成されるヘテロ環基は、一般式 (1) の A で定義した基の中で該当するものを表す。 Y_x は該窒素原子及び炭素原子と共に一般式 (2) の R_{55} で定義したヘテロ環基のうち該当するものを表す。 R_{23} は一般式 (2) で規定した R_{58} の置換基の内、該当する置換基からカルボニル基を除いた置換基を表す。 R'_{1} は、一般式 (1) で定義した R_1 のアミノ基から $-NH-$ を除いた相当する置換基を表す。)

30

【 0 0 9 4 】

上記一般式 (1)、(2)、(3 - 1) ~ (3 - 4) で表されるアゾ顔料において、多数の互変異性体が考えられる。

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

【 0 0 9 5 】

この構造が好ましい要因としては、一般式 (3 - 1) ~ (3 - 4) で示すようにアゾ顔料構造に含有するヘテロ環基を構成する窒素原子、ナフタレン置換基のヒドロキシ基の水素原子及び酸素原子、及びアゾ基又はその互変異性体であるヒドラゾン基の窒素原子、あるいはアゾ顔料構造に含有するアゾ成分に置換するカルボニル基、ナフタレン置換基のヒドロキシ基の水素原子及び酸素原子、及びアゾ基又はその互変異性体であるヒドラゾン基の窒素原子が分子内の交叉水素結合を容易に形成し易いことが挙げられる。

40

また、一般式 (3 - 2) 及び (3 - 4) で示すように、一般式 (1) の R_1 がアミノ基である場合には更に分子内水素結合を形成しやすい構造であり、好ましい。

その結果、分子の平面性が上がり、更に分子内・分子間相互作用が向上し、一般式 (3 - 1) ~ 一般式 (3 - 4) で表されるアゾ顔料の結晶性が高くなり (高次構造を形成し易くなり)、顔料としての要求性能である、光堅牢性、熱安定性、湿熱安定性、耐水性、耐

50

ガス性及び又は耐溶剤性が大幅に向上するため、更に好ましい例となる。

この観点からも、一般式(1)及び(2)で表される顔料は、(3-1)～(3-4)で表される顔料であることが好ましく、(3-2)及び(3-4)で表される顔料がより好ましい。

【0096】

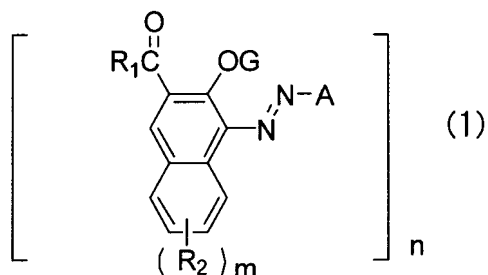
<アゾ化合物>

本発明は前記一般式(1)で表されるアゾ化合物、その互変異性体、それらの塩又は水和物にも関する。

【0097】

【化13】

10



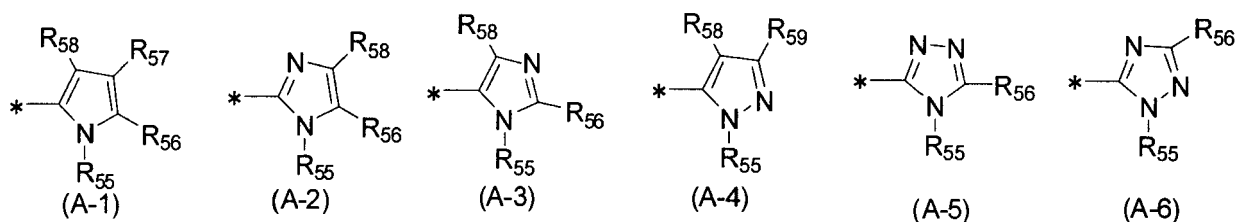
【0098】

20

(一般式(1)中、Gは水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基又はアリールスルホニル基を表し、 R_1 は、アミノ基、脂肪族オキシ基、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 R_2 は置換基を表し、Aは下記一般式(A-1)～(A-6)のいずれかを表す。 m は0～5の整数を表し、 n は1～4の整数を表す。 $n=2$ の場合は、 R_1 、 R_2 、A又はGを介した2量体を表す。 $n=3$ の場合は R_1 、 R_2 、A又はGを介した3量体を表す。 $n=4$ の場合は R_1 、 R_2 、A又はGを介した4量体を表す。一般式(1)がイオン性親水性基を有することはない。)

【化14】

30



【0099】

40

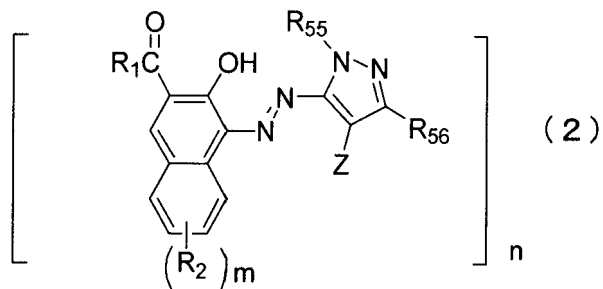
(一般式(A-1)～(A-6)中、 R_{55} は置換基を表し、 R_{56} ～ R_{59} はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表し、隣接する R_{55} と R_{56} は互いに結合して5～6員環を形成していてもよい。*は一般式(1)のアゾ基との結合位置を表す。)

【0100】

前記一般式(1)で表されるアゾ化合物は、下記一般式(2)のアゾ化合物、その互変異性体、それらの塩又は水和物であることが好ましい。

【0101】

【化 1 5】



10

【0102】

(一般式(2)中、 R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 、 m 、及び n は一般式(1)で定義したものと同一である。 Z はハメットの σ_p 値が0.2以上の電子求引性基を表す。 $n=2$ の場合は、 R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した2量体を表す。 $n=3$ の場合は R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した3量体を表す。 $n=4$ の場合は R_1 、 R_2 、 R_{55} 、 R_{56} 又は Z を介した4量体を表す。一般式(2)がイオン性親水性基を有することはない。)

【0103】

本発明の一般式(1)及び一般式(2)で表されるアゾ化合物の塩、水和物及びその互変異性としては本発明のアゾ顔料塩、水和物及びその互変異性と同様のものを挙げることもできる。

20

本発明の新規なアゾ化合物は、アゾ顔料として有用である。

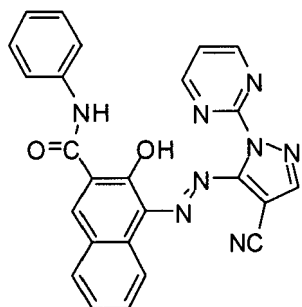
【0104】

以下に前記一般式(1)及び一般式(2)で表されるアゾ顔料及びアゾ化合物の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ顔料及び本発明のアゾ化合物は、下記の例に限定されるものではない。また、以下の具体例の構造は化学構造上取りうる数種の互変異性体の中から極限構造式の形で示されるが、記載された構造以外の互変異性体構造であってもよいことは言うまでもない。

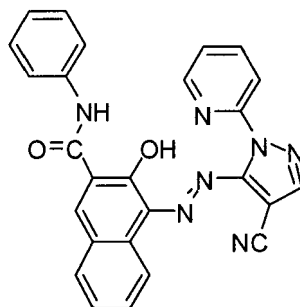
【0105】

【化 1 6】

D-1

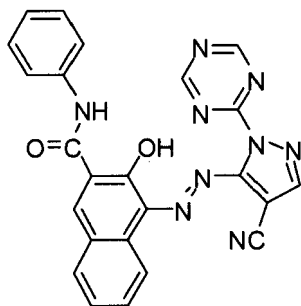


D-2

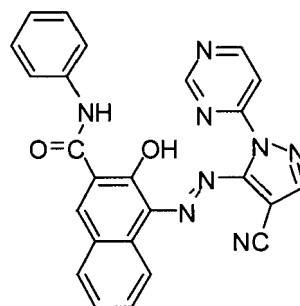


10

D-3

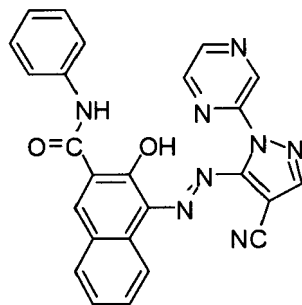


D-4

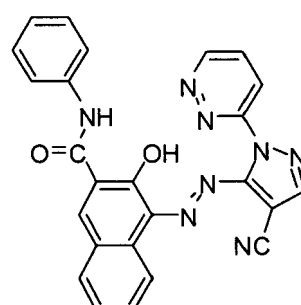


20

D-5

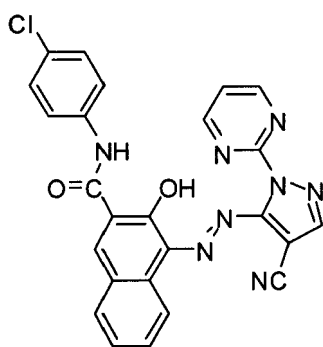


D-6

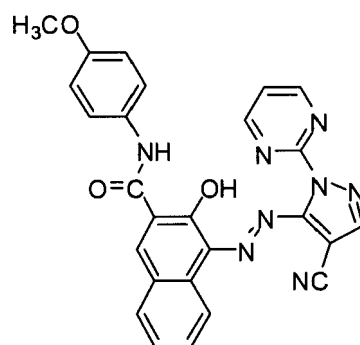


30

D-7

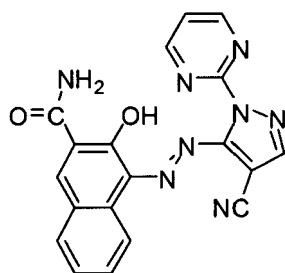


D-8

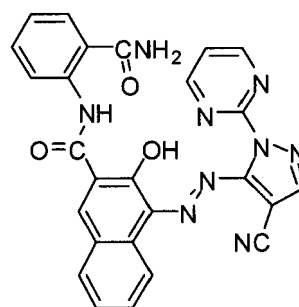


40

D-9



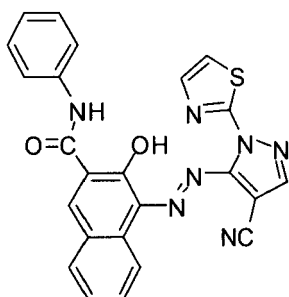
D-10



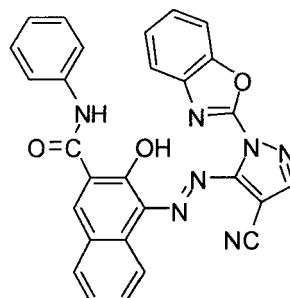
【 0 1 0 6】

【化 1 7】

D-11

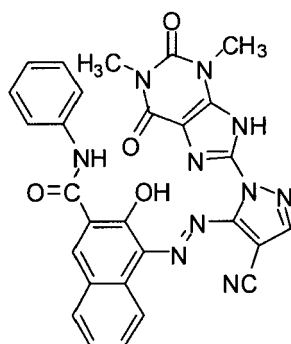


D-12

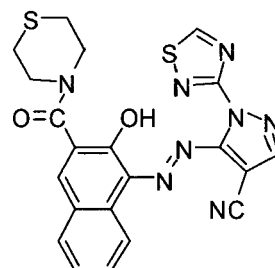


10

D-13

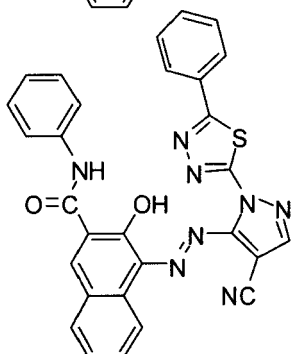


D-14

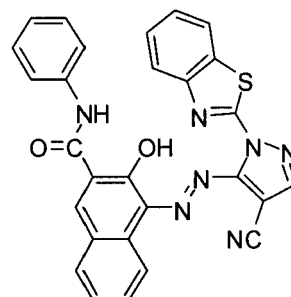


20

D-15

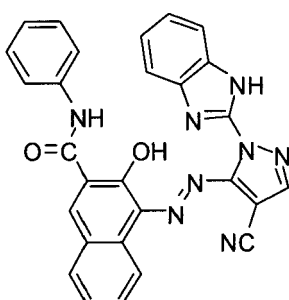


D-16

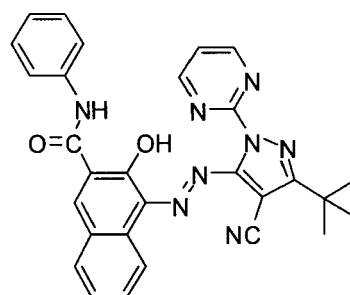


30

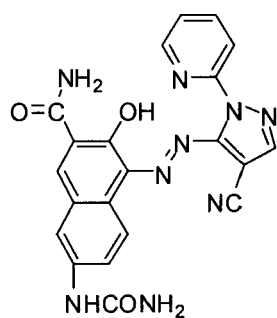
D-17



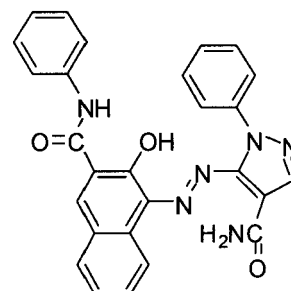
D-18



D-19



D-20

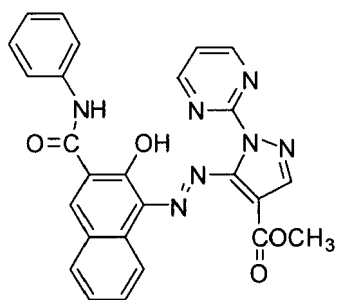


40

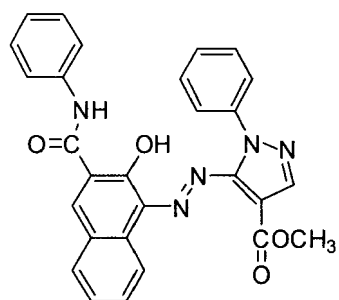
【 0 1 0 7 】

【化 1 8】

D-21

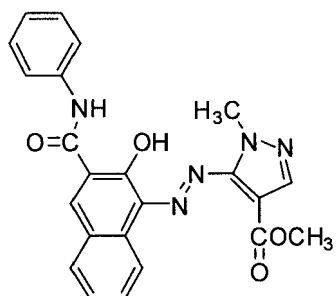


D-22

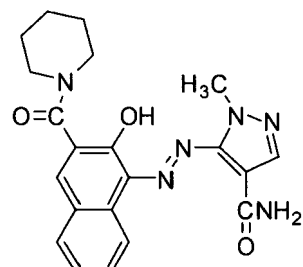


10

D-23

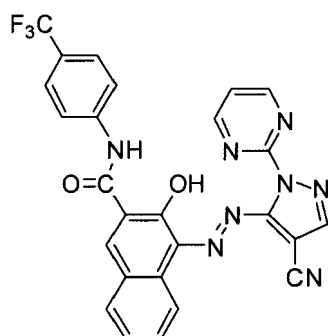


D-24

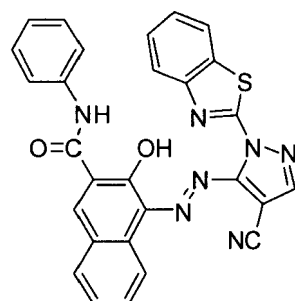


20

D-25

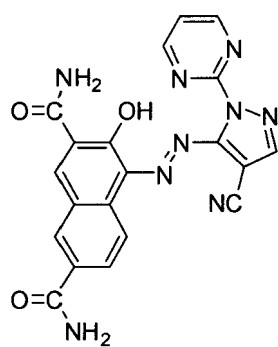


D-26

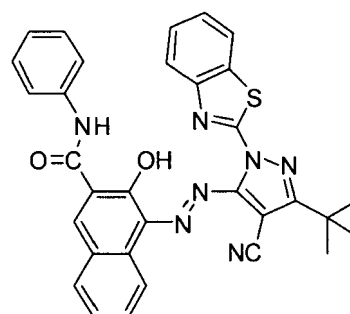


30

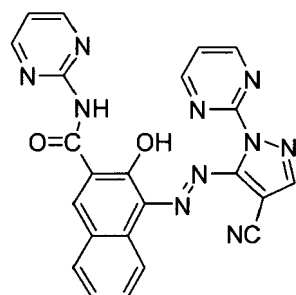
D-27



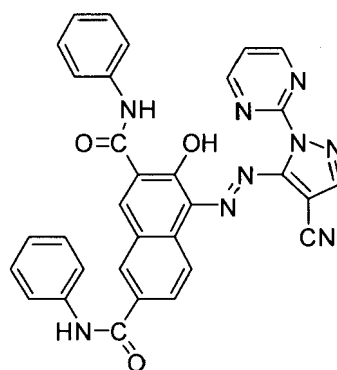
D-28



D-29



D-30

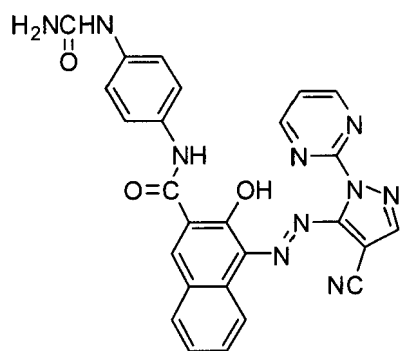


40

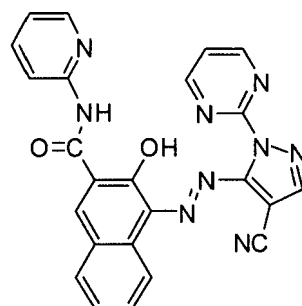
【 0 1 0 8 】

【化 19】

D-31

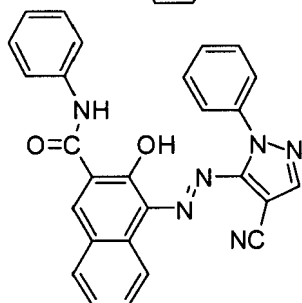


D-32

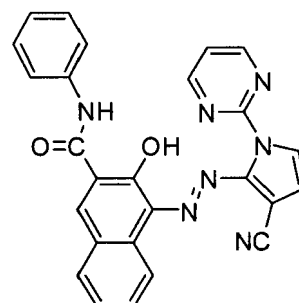


10

D-33

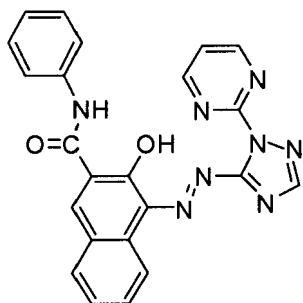


D-34

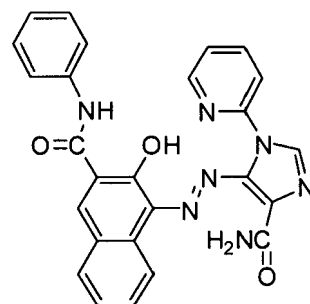


20

D-35

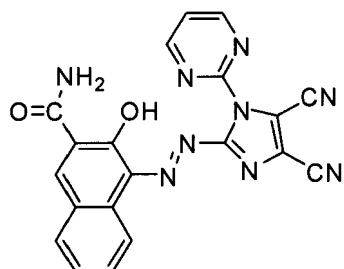


D-36

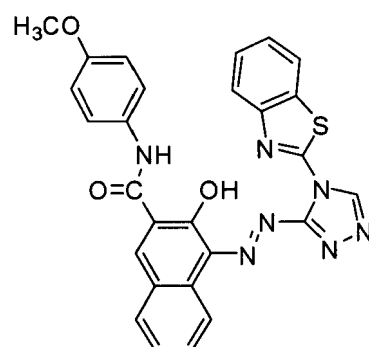


30

D-37

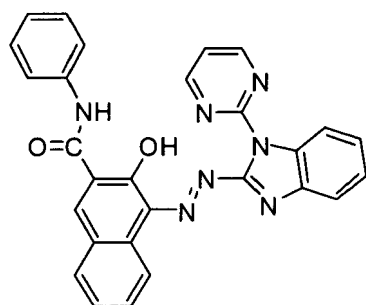


D-38

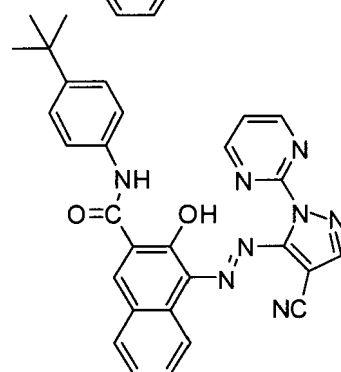


40

D-39



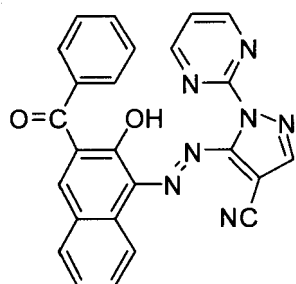
D-40



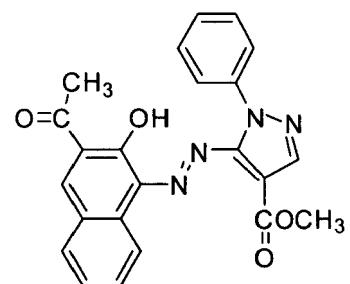
【 0 1 0 9 】

【化 2 0】

D-41

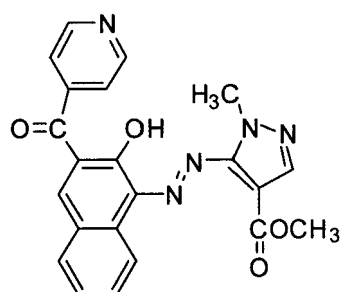


D-42

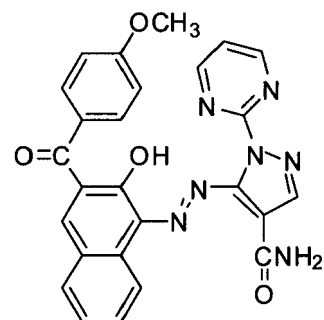


10

D-43

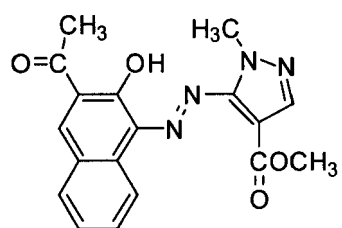


D-44



20

D-45

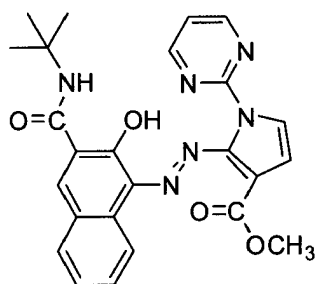


30

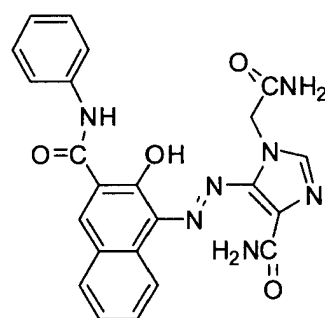
【 0 1 1 0】

【化 2 1】

D-71

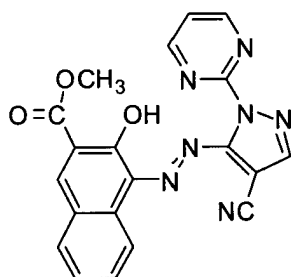


D-72

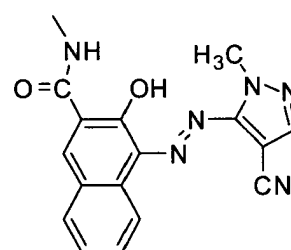


10

D-73

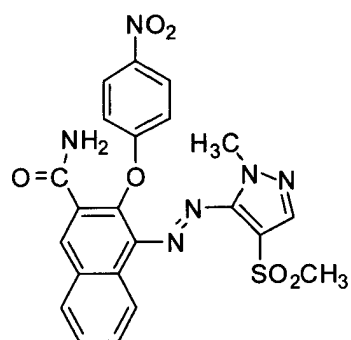


D-74

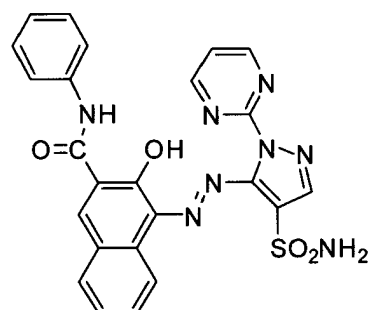


20

D-75

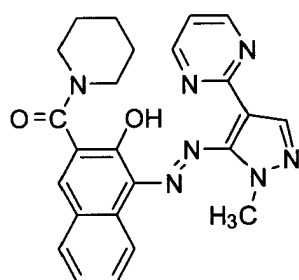


D-76

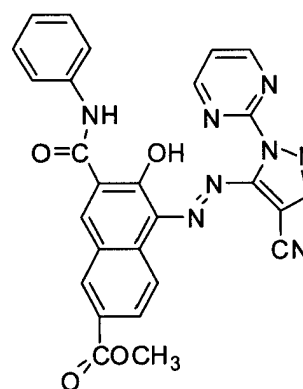


30

D-77

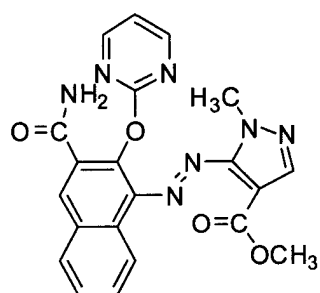


D-78

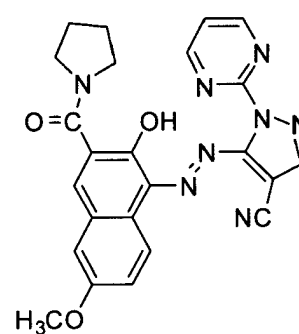


40

D-79



D-80

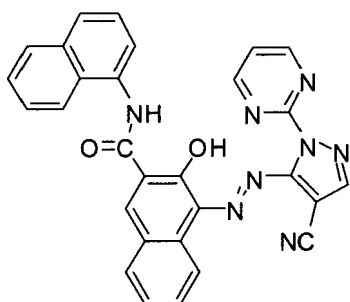


【 0 1 1 1】

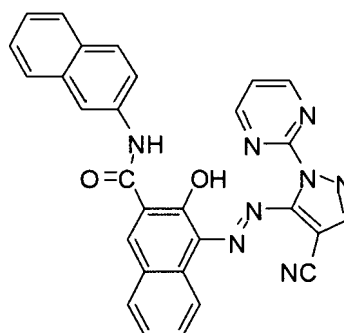
50

【化 2 2】

D-81

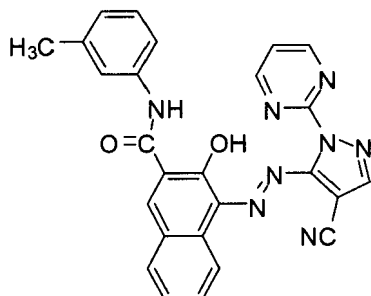


D-82

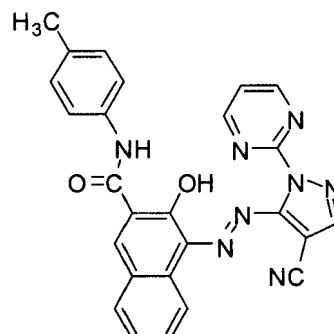


10

D-83

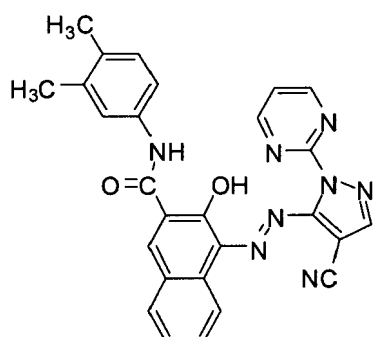


D-84

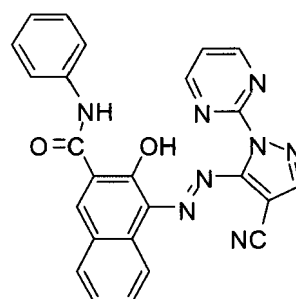


20

D-85

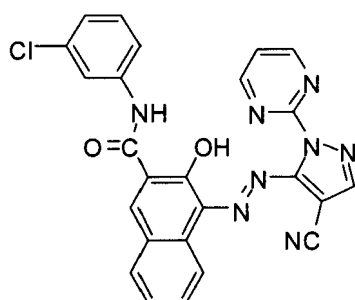


D-86

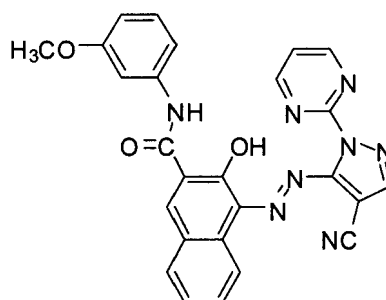


30

D-87

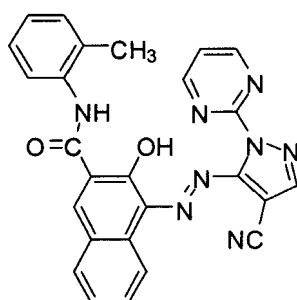


D-88

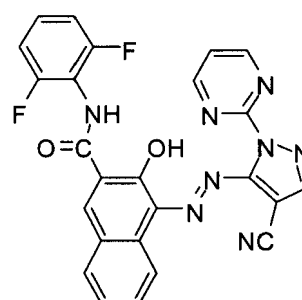


40

D-89



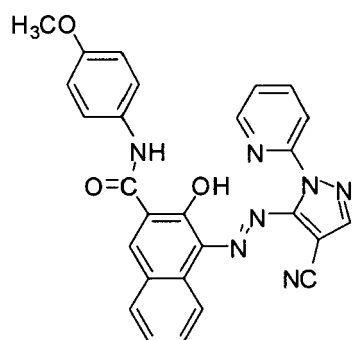
D-90



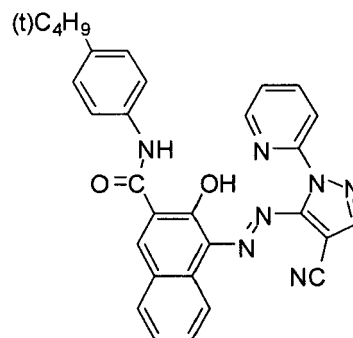
【 0 1 1 2】

【化 2 3】

D-91

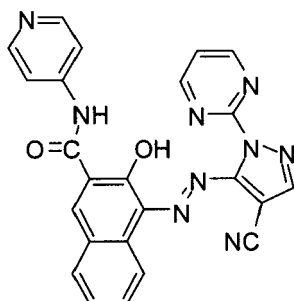


D-92

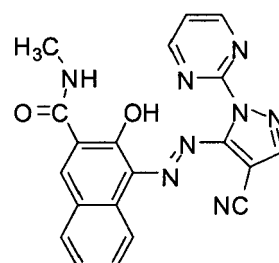


10

D-93

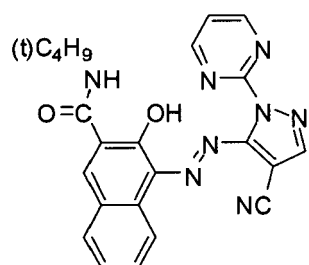


D-94

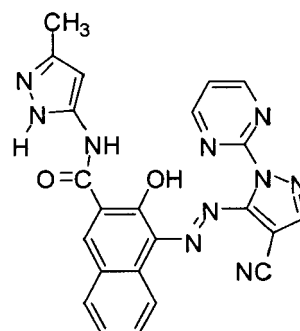


20

D-95

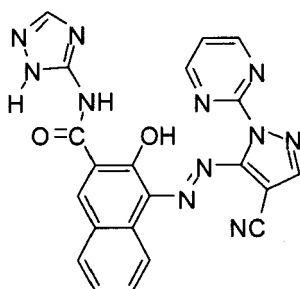


D-96

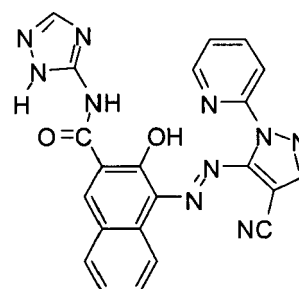


30

D-97

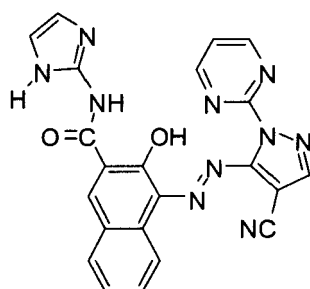


D-98

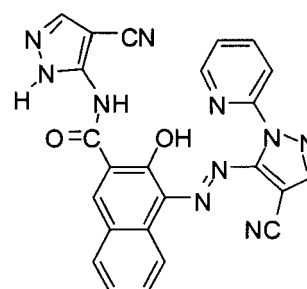


40

D-99

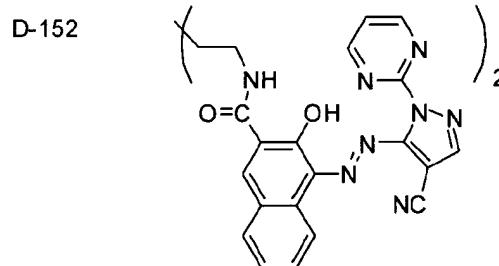
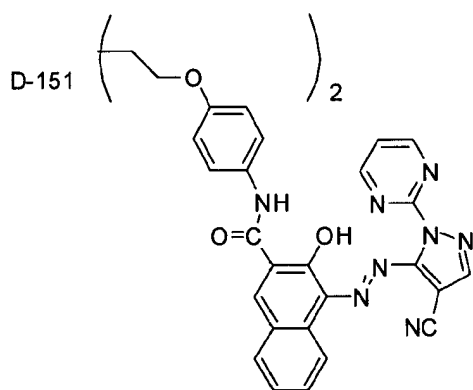


D-100

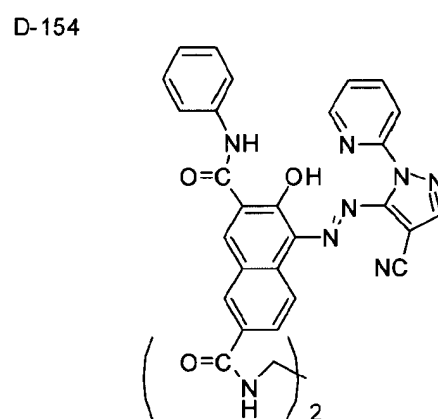
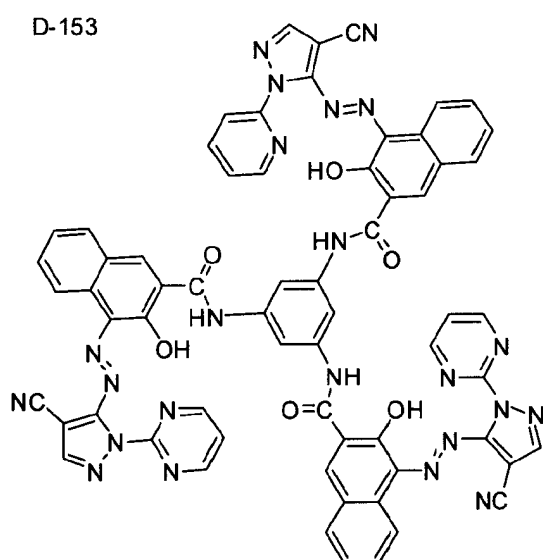


【 0 1 1 3 】

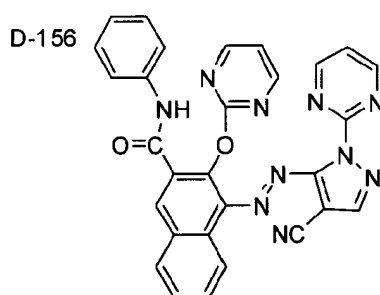
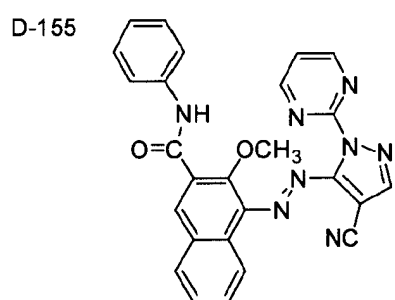
【化 2 4】



10

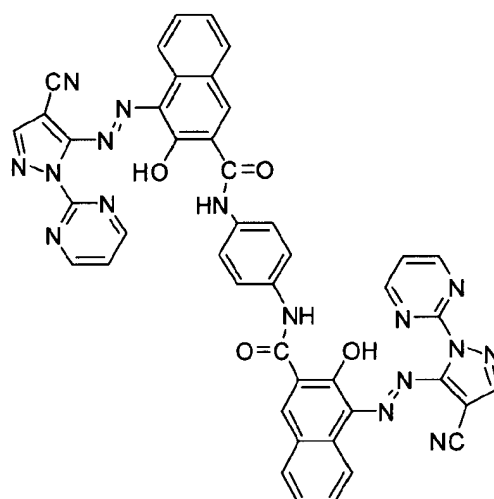


20



30

D-157



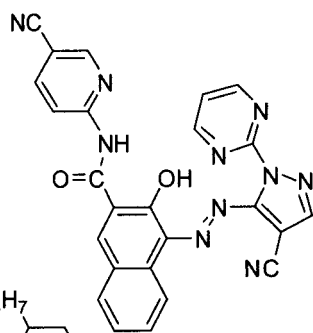
40

【 0 1 1 4】

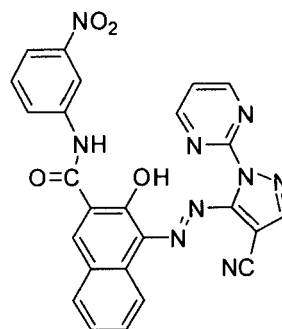
50

【化 2 5】

D-101

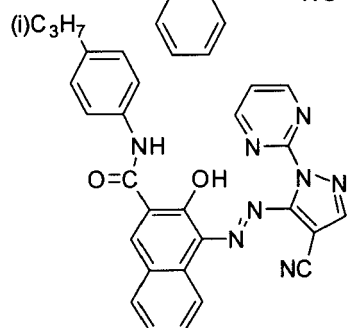


D-102

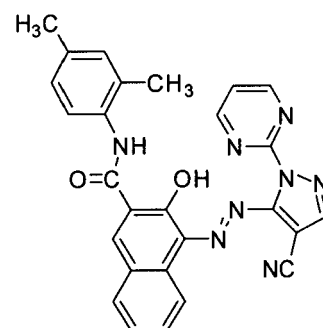


10

D-103

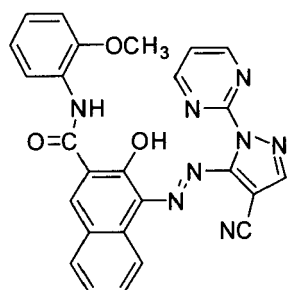


D-104

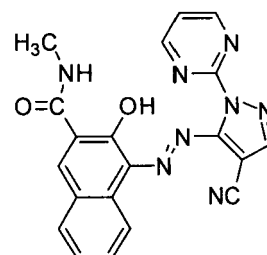


20

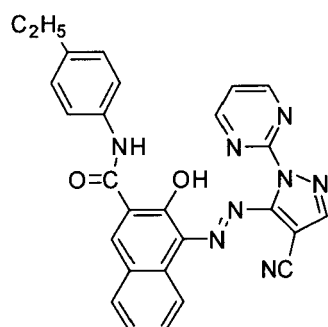
D-105



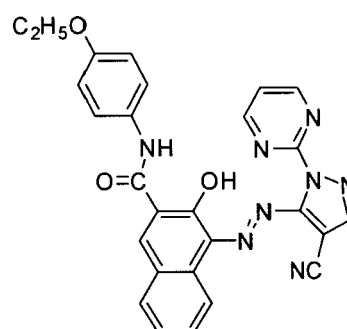
D-106



D-107

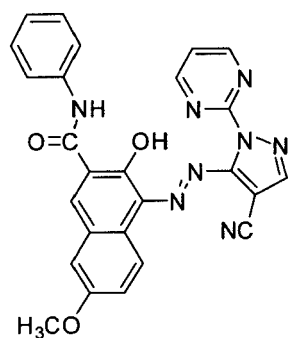


D-108

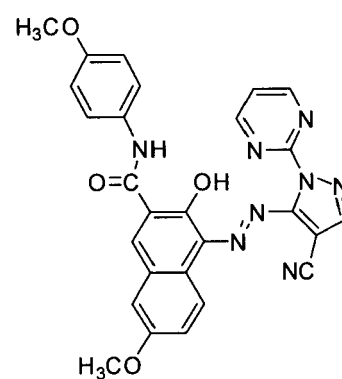


30

D-109



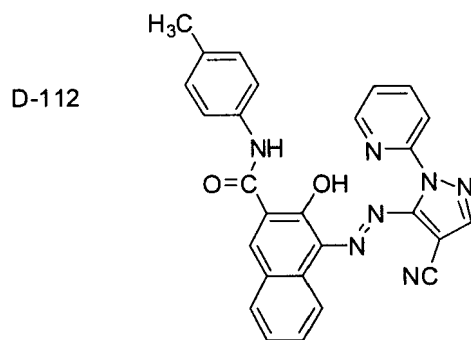
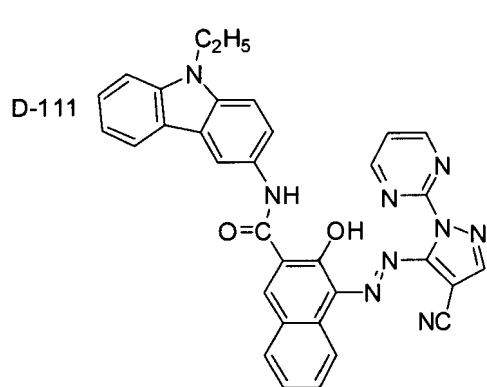
D-110



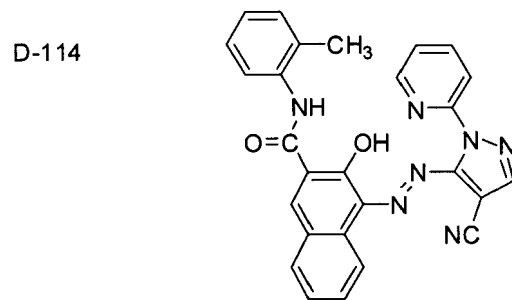
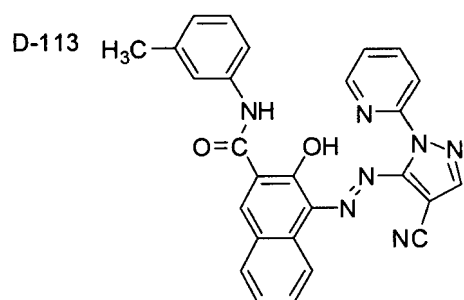
40

【 0 1 1 5】

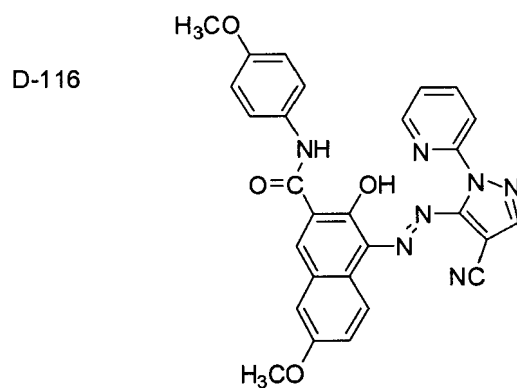
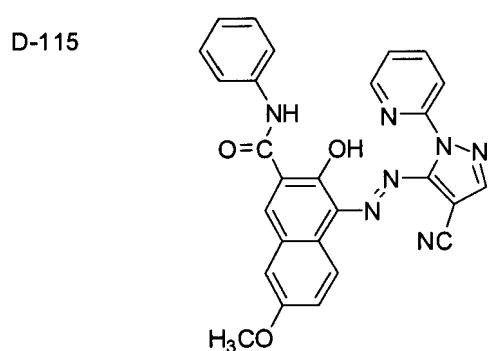
【化 2 6】



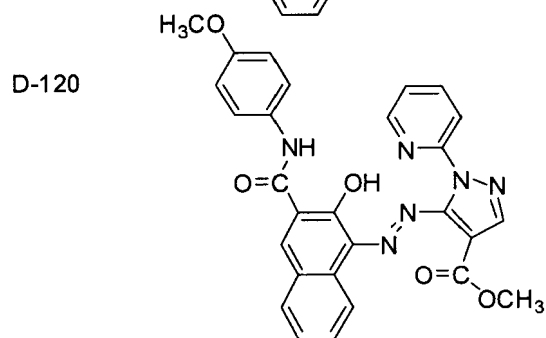
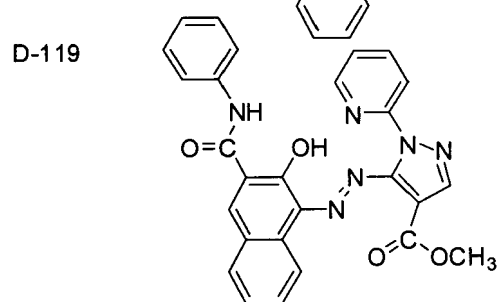
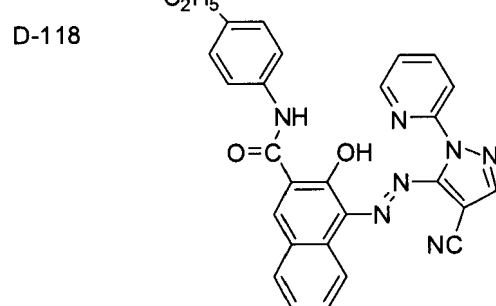
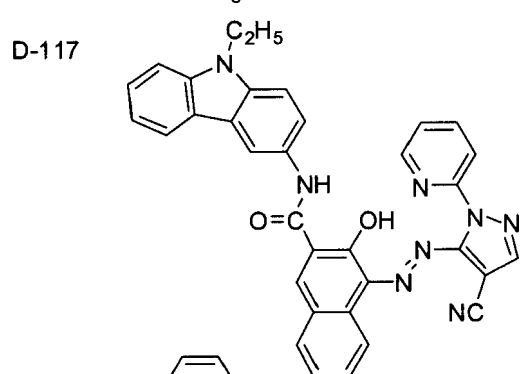
10



20



30

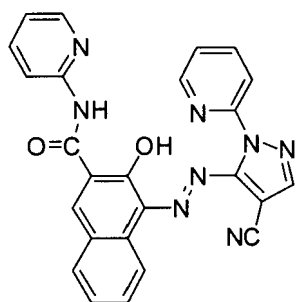


40

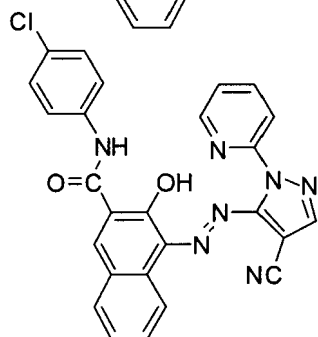
【 0 1 1 6】

【化 2 7】

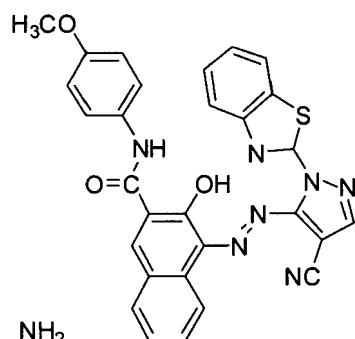
D-121



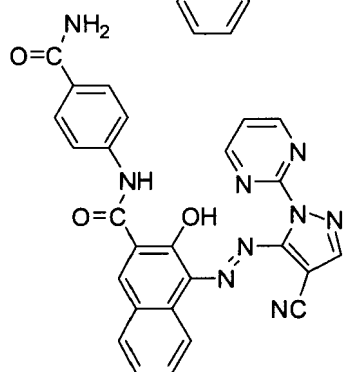
D-123



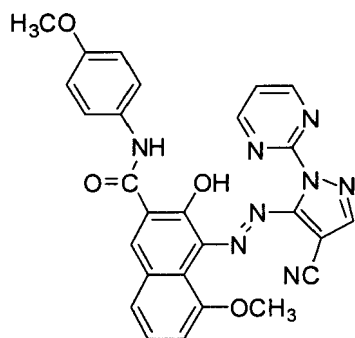
D-125



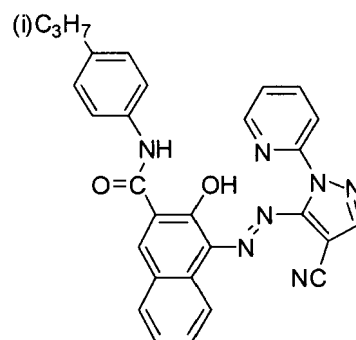
D-127



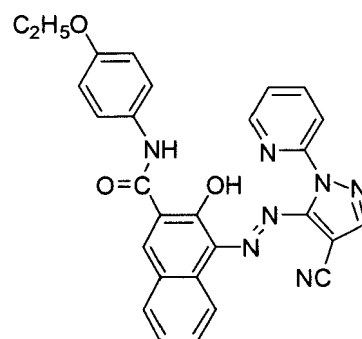
D-129



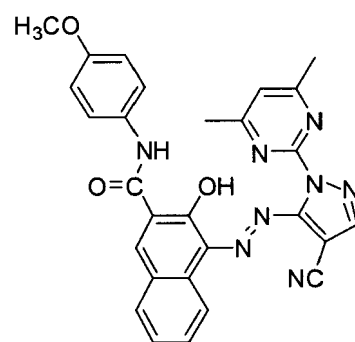
D-122



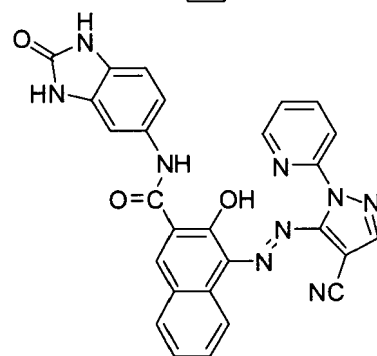
D-124



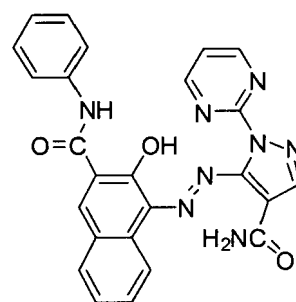
D-126



D-128



D-130



10

20

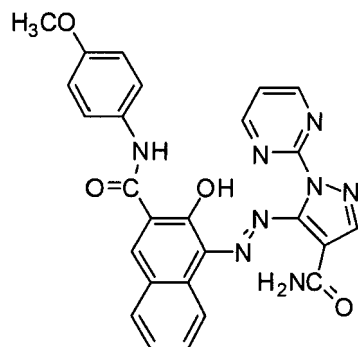
30

40

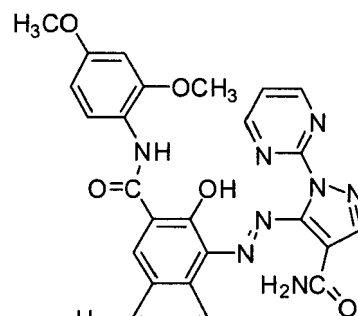
【 0 1 1 7 】

【化 2 8】

D-131

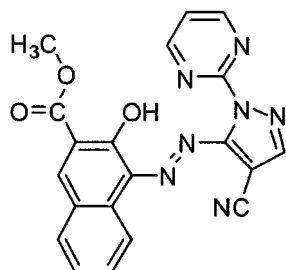


D-132

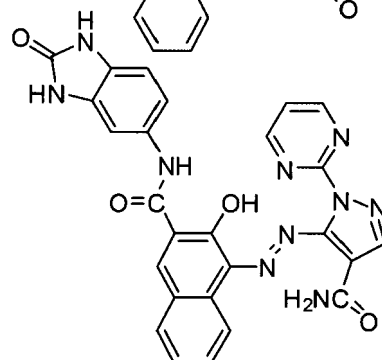


10

D-133

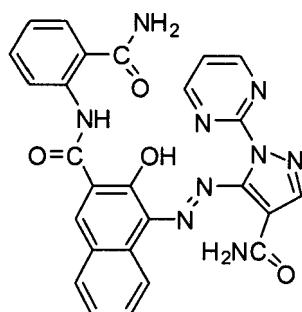


D-134

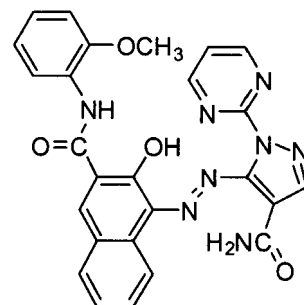


20

D-135

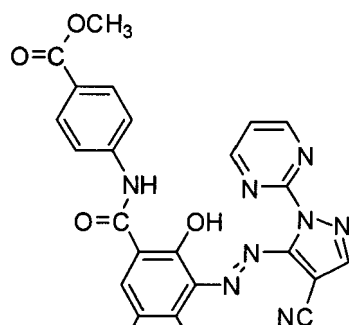


D-136

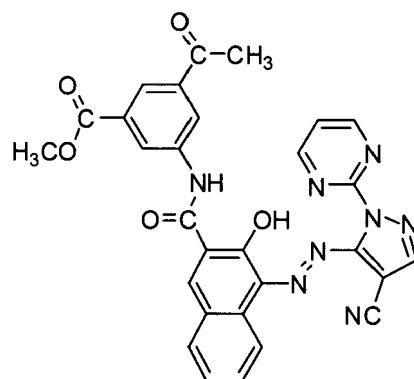


30

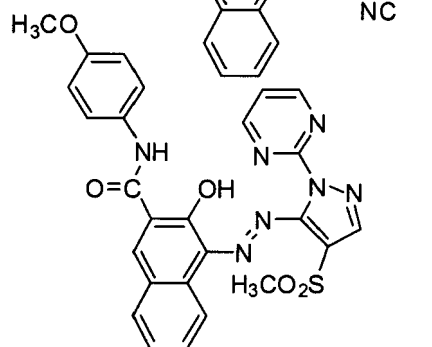
D-137



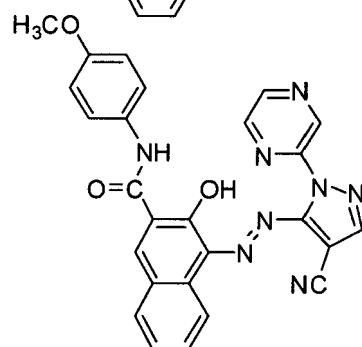
D-138



D-139



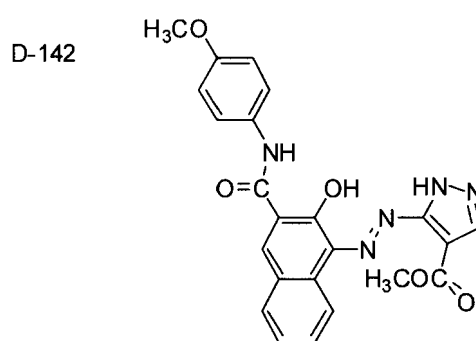
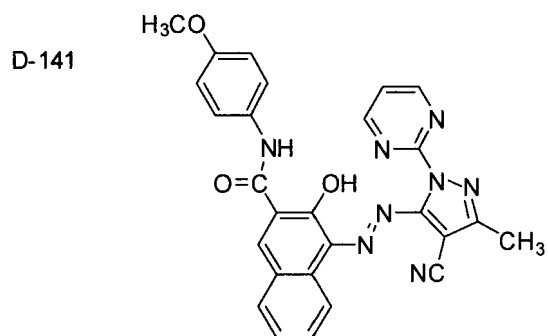
D-140



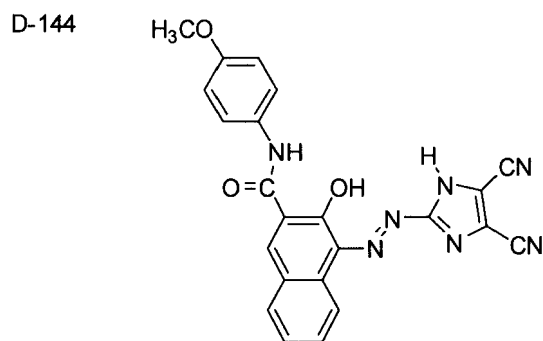
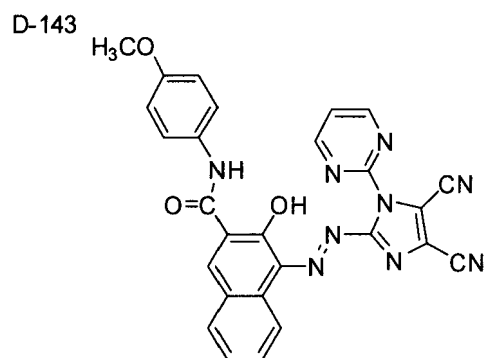
40

【 0 1 1 8】

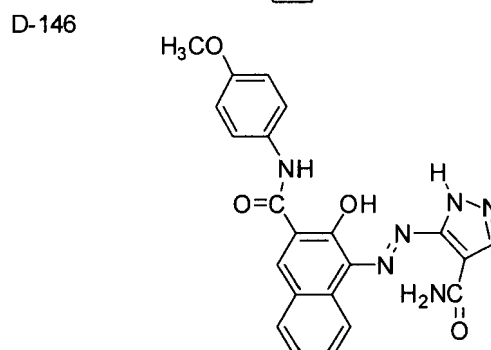
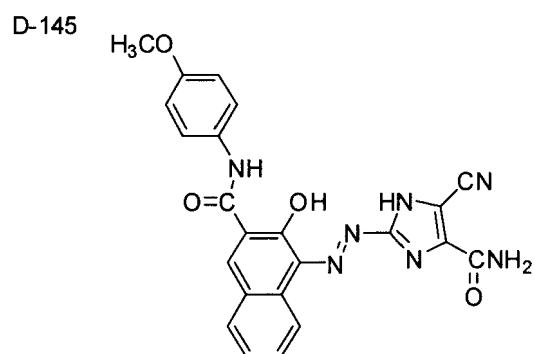
【化 2 9】



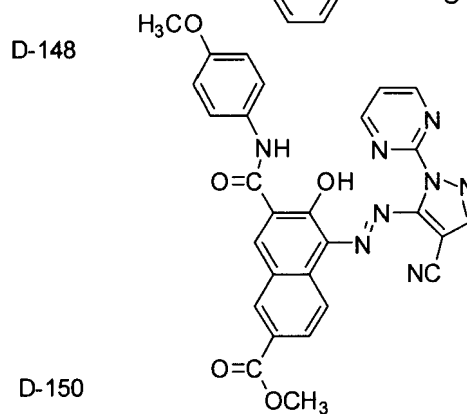
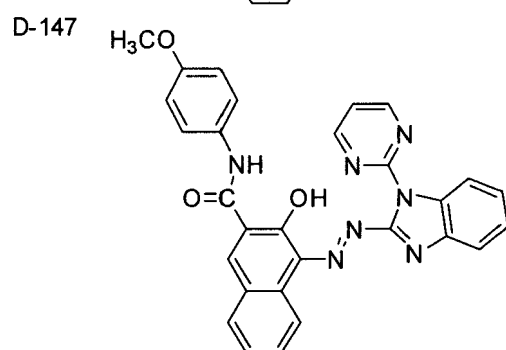
10



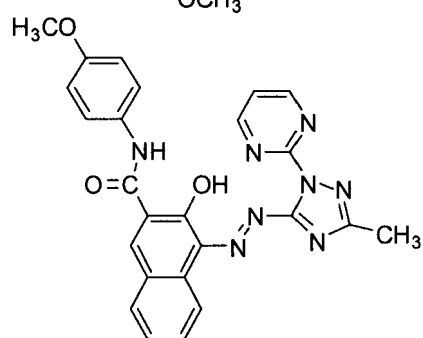
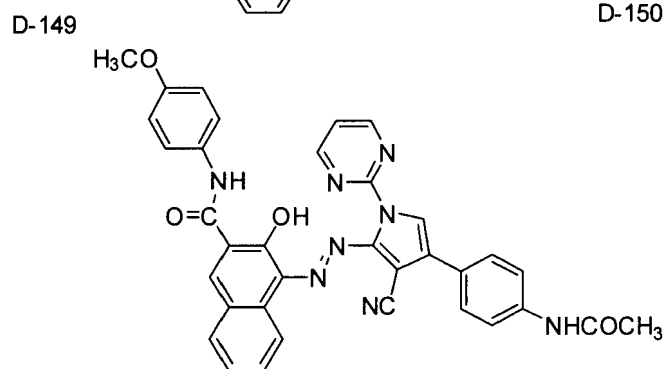
20



30



40

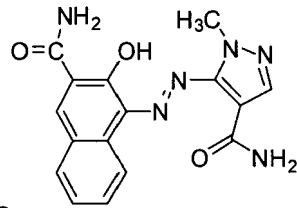


【 0 1 1 9】

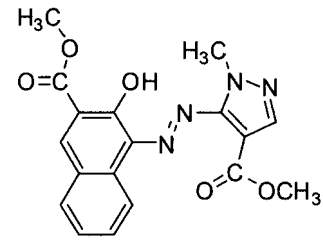
50

【化 3 0】

D-171

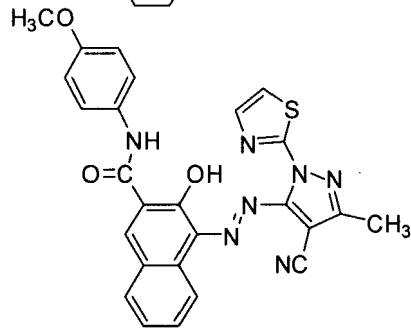


D-172

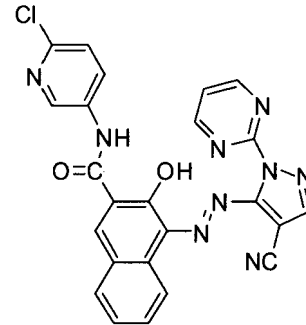


10

D-173

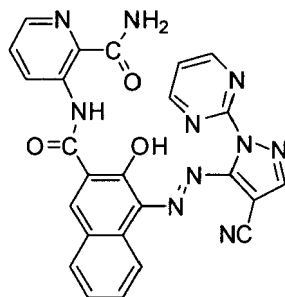


D-174

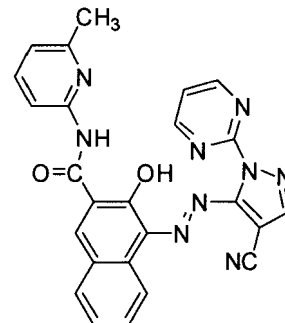


20

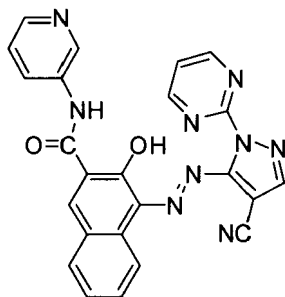
D-175



D-176



D-177



30

【0 1 2 0】

本発明の一般式(1)、及び一般式(2)で表される顔料は、化学構造式が一般式(1)、及び一般式(2)又はその互変異性体であればよく、多形とも呼ばれるいかなる結晶形態の顔料であってもよい。

40

【0 1 2 1】

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

【0 1 2 2】

50

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

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

【0123】

上述した互変異性及び結晶多形の制御は、カップリング反応の際の製造条件で制御することができる。

【0124】

また、本発明において一般式(1)、及び一般式(2)で表されるアゾ顔料は、酸基のある場合には、酸基の一部あるいは全部が塩型のものであってもよく、塩型の顔料と遊離酸型の顔料が混在していてもよい。上記の塩型の例としてNa、Li、K等のアルカリ金属の塩、アルキル基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塩、又は有機アミンの塩が挙げられる。有機アミンの例として、低級アルキルアミン、ヒドロキシ置換低級アルキルアミン、カルボキシ置換低級アルキルアミン及び炭素数2~4のアルキレンイミン単位を2~10個有するポリアミン等が挙げられる。これらの塩型の場合、その種類は1種類に限られず複数種混在していてもよい。

【0125】

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

【0126】

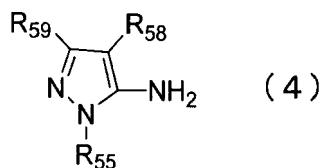
本発明において、前記一般式(1)、及び一般式(2)で表されるアゾ顔料は、結晶中に水分子を含む水和物であってもよい。

【0127】

次に上記一般式(1)で表されるアゾ顔料の製造方法の一例について説明する。例えば、下記一般式(4)で表されるヘテロ環アミンを非水系酸性あるいは水系酸性でジアゾニウム化し、下記一般式(5)で表される化合物と酸性状態でカップリング反応を行い、常法による後処理を行って本発明の一般式(6)で表されるアゾ顔料を製造することができる。一般式(4)に代えて一般式(1)のAに対応するヘテロ環アミンを用い、同様の操作を行うことにより一般式(1)で表されるアゾ顔料を製造することができる。

【0128】

【化31】

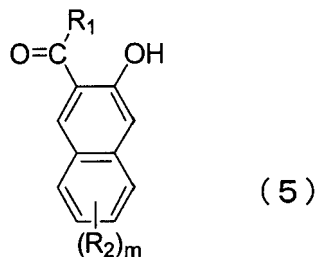


【0129】

(式中、R₅₅、R₅₉及びR₅₈は、前記一般式(2)で定義したものと同義である。)

【0130】

【化 3 2】



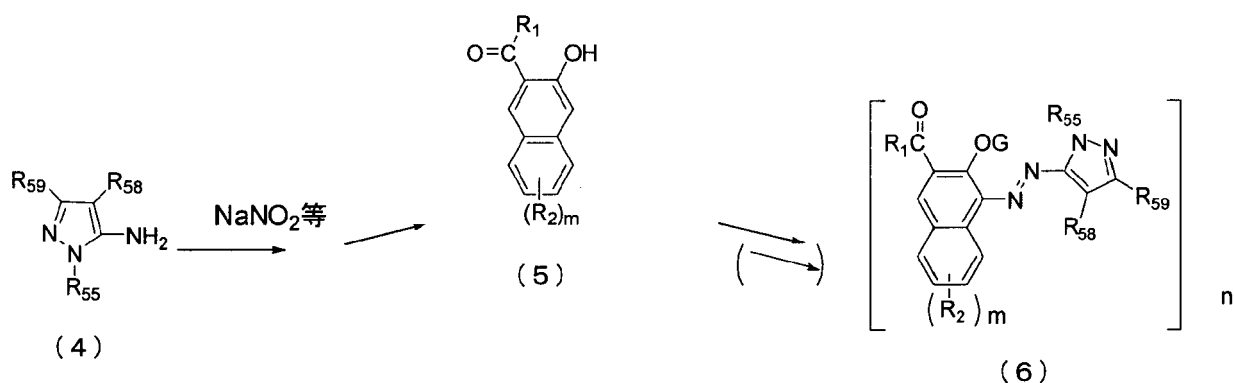
【 0 1 3 1】

10

(式中、 R_1 、 R_2 及び m は、前記一般式 (1) で定義したものと同義である。)
以下に反応スキームを示す。

【 0 1 3 2】

【化 3 3】



【 0 1 3 3】

(式中 G 、 $R_1 \sim R_2$ 、 R_{55} 、 R_{58} 、 R_{59} 、 n 及び m は一般式 (1) 及び一般式 (2) で定義したものと同義である。)

【 0 1 3 4】

30

上記一般式 (4) 及び (A - 1) ~ (A - 6) のアミノ体に対応するヘテロ環アミンは、市販品で入手することができるものもあるが、一般的には公知慣用の方法、例えば特許第 4 0 2 2 2 7 1 号公報、に記載の方法で製造することができる。上記一般式 (5) で表されるヘテロ環カプラ - は、市販品で入手することもできるが、特開 2 0 0 8 - 1 3 4 7 2 号公報に記載の方法及びそれに準じた方法で製造することができる。上記反応スキームで表されるヘテロ環アミンのジアゾニウム化反応は例えば、硫酸、リン酸、酢酸などの酸性溶媒中、亜硝酸ナトリウム、ニトロシル硫酸、亜硝酸イソアミル等の試薬と 1 5 以下の温度で 1 0 分 ~ 6 時間程度反応させることで行うことができる。カップリング反応は、上述の方法で得られたジアゾニウム塩と上記一般式 (5) で表される化合物とを 4 0 以下、好ましくは 2 5 以下で 1 0 分 ~ 1 2 時間程度反応させることで行うことができる。

40

一般式 (1) 及び一般式 (2) の n が 2 以上の場合の合成方法は、一般式 (4) 又は一般式 (5) の $R_1 \sim R_2$ 、 R_{55} 、 R_{56} 、 R_{58} 等において、置換可能な 2 価、3 価あるいは 4 価の置換基を導入した原料を合成し、前記スキームと同様に合成することができる。このようにして反応させたものは、結晶が析出しているものもあるが、一般的には反応液に水、あるいはアルコール系溶媒を添加し、結晶を析出させ、結晶を濾取することができる。また、反応液にアルコール系溶媒、水等を添加して結晶を析出させて、析出した結晶を濾取することができる。濾取した結晶を必要に応じて洗浄・乾燥して、一般式 (1) で表されるアゾ顔料を得ることができる。

【 0 1 3 5】

上記の製造方法によって、上記一般式 (1) 及び一般式 (2) で表される化合物は粗アゾ顔料 (クロード) として得られるが、本発明の顔料として用いる場合、後処理を行うこ

50

とが望ましい。この後処理の方法としては、例えば、ソルベントソルトミリング、ソルトミリング、ドライミリング、ソルベントミリング、アシッドペースティング等の磨砕処理、溶媒加熱処理などによる顔料粒子制御工程、樹脂、界面活性剤及び分散剤等による表面処理工程が挙げられる。

【0136】

本発明の一般式(1)及び一般式(2)で表される化合物は後処理として溶媒加熱処理及び/又はソルベントソルトミリングを行うことが好ましい。

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

ソルベントソルトミリングとしては、例えば、粗アゾ顔料と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練磨砕を行うことが挙げられる。上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、平均粒子径0.5~50 μ mの無機塩を用いることがより好ましい。当該無機塩の使用量は、粗アゾ顔料に対して3~20質量倍とするのが好ましく、5~15質量倍とするのがより好ましい。有機溶剤としては、水溶性有機溶剤が好適に使用でき、混練時の温度上昇により溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から高沸点溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール又はこれらの混合物が挙げられる。当該水溶性有機溶剤の使用量は、粗アゾ顔料に対して0.1~5質量倍が好ましい。混練温度は、20~130 が好ましく、40~110 が特に好ましい。混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等が使用できる。

【0137】

[顔料分散物(1)]

本発明の顔料分散物は、一般式(1)及び一般式(2)で表されるアゾ顔料、互変異性体、その塩又は水和物を少なくとも1種を含むことを特徴とする。これにより、色彩的特性、耐久性及び分散安定性に優れた顔料分散物とすることができる。

【0138】

本発明の顔料分散物は、水系であっても非水系であってもよいが、水系の顔料分散物であることが好ましい。本発明の水系顔料分散物において顔料を分散する水性の液体は、水を主成分とし、所望により親水性有機溶剤を添加した混合物を用いることができる。

【0139】

前記親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコー

ル、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリ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ジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートトリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコール誘導体、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、モルホリン、N - エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン等のアミン、ホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2 - ピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピロリドン、2 - オキサゾリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン等が挙げられる。

【0140】

さらに、本発明の水系顔料分散物には水性樹脂を含んでいてもよい。水性樹脂としては、水に溶解する水溶解性の樹脂、水に分散する水分散性の樹脂、コロイダルディスパーション樹脂、又はそれらの混合物が挙げられる。水性樹脂として具体的には、アクリル系、スチレン - アクリル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリウレタン系、フッ素系等の樹脂が挙げられる。

【0141】

本発明における水系顔料分散物が水性樹脂を含有する場合、その含有率は特に制限はない。例えば、顔料に対して0 ~ 100質量%とすることができる。

【0142】

さらに、顔料の分散及び画像の品質を向上させるため、界面活性剤及び分散剤を用いてもよい。界面活性剤としては、アニオン性、ノニオン性、カチオン性、両イオン性の界面活性剤が挙げられ、いずれの界面活性剤を用いてもよいが、アニオン性、又は非イオン性の界面活性剤を用いるのが好ましい。

【0143】

本発明における水系顔料分散物が界面活性剤を含有する場合、その含有率は特に制限はない。例えば、顔料に対して0 ~ 100質量%とすることができる。

【0144】

アニオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルジアリールエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル硫酸塩、ナフタレンスルホン酸フォルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル塩、グリセロールポレイト脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセロール脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0145】

ノニオン界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、フッ素系、シリコン系等が挙げられる。

【0146】

本発明の非水系顔料分散物は、前記一般式(1)、及び一般式(2)で表される顔料を

非水系ビヒクルに分散してなるものである。非水系ビヒクルに使用される樹脂は、例えば、石油樹脂、カゼイン、セラック、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、ニトロセルロース、セルロースアセートブチレート、環化ゴム、塩化ゴム、酸化ゴム、塩酸ゴム、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ビニル樹脂、塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、乾性油、合成乾性油、スチレン/マレイン酸樹脂、スチレン/アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂塩素化ポリプロピレン、ブチラル樹脂、塩化ビニリデン樹脂等が挙げられる。非水系ビヒクルとして、光硬化性樹脂を用いてもよい。

10

【0147】

また、非水系ビヒクルに使用される溶剤としては、例えば、トルエンやキシレン、メトキシベンゼン等の芳香族系溶剤、酢酸エチルや酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセート等の酢酸エステル系溶剤、エトキシエチルプロピオネート等のプロピオネート系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、ブチルセロソルブ、プロピ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エチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、アニリン、ピリジン等の窒素化合物系溶剤、 γ -ブチロラクトン等のラクトン系溶剤、カルバミン酸メチルとカルバミン酸エチルの48:52の混合物のようなカルバミン酸エステル等が挙げられる。

20

【0148】

本発明において、顔料の体積平均粒子径は10nm以上250nm以下であることが好ましい。なお、顔料粒子の体積平均粒子径とは、顔料そのものの粒子径、又は顔料に分散剤等の添加物が付着している場合には、添加物が付着した粒子径をいう。本発明において、顔料の体積平均粒子径の測定装置には、ナノトラックUPA粒度分析計(UPA-EX150;日機装社製)を用いた。その測定は、顔料分散物3mlを測定セルに入れ、所定の測定方法に従って行った。尚、測定時に入力するパラメーターとしては、粘度にはインク粘度を、分散粒子の密度には顔料の密度を用いた。

30

【0149】

より好ましい体積平均粒子径は、20nm以上250nm以下であり、更に好ましくは30nm以上230nm以下である。顔料分散物中の粒子の数平均粒子径が20nm未満である場合には、保存安定性が確保できない場合が存在し、一方、250nmを超える場合には、光学濃度が低くなる場合が存在する。

【0150】

本発明の顔料分散物に含まれる顔料の濃度は、1~35質量%の範囲であることが好ましく、2~25質量%の範囲であることがより好ましい。濃度が1質量%に満たないと、インクとして顔料分散物を単独で用いるときに十分な画像濃度が得られない場合がある。濃度が35質量%を超えると、分散安定性が低下する場合がある。

40

【0151】

本発明の顔料分散物は、上記のアゾ顔料および水系又は非水系の媒体とを、分散装置を用いて分散することで得られる。分散装置としては、簡単なスターラーやインペラー攪拌方式、インライン攪拌方式、ミル方式(例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、アトライター、ロールミル、ジェットミル、ペイントシェイカー、アジテーターミル等)、超音波方式、高圧乳化分散方式(高圧ホモジナイザー;具体的な市販装置としてはゴーリンホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、DeBEE2000等)を使用することができる。

【0152】

本発明のアゾ顔料の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための画像記録材

50

料が挙げられ、具体的には、以下に詳述するインクジェット方式記録材料を始めとして、感熱記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等があり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。

【 0 1 5 3 】

また、ＣＣＤなどの固体撮像素子やＬＣＤ、ＰＤＰ等のディスプレイで用いられるカラー画像を記録・再現するためのカラーフィルター、各種繊維の染色の為に染色液にも適用できる。

【 0 1 5 4 】

本発明のアゾ顔料は、その用途に適した耐溶剤性、分散性、熱移動性などの物性を、置換基で調整して使用する。また、本発明のアゾ顔料は、用いられる系に応じて乳化分散状態、さらには固体分散状態でも使用することが出来る。

【 0 1 5 5 】

[着色組成物]

本発明の着色組成物は、少なくとも一種の本発明のアゾ顔料を含有する着色組成物を意味する。本発明の着色組成物は、媒体を含有させることができるが、媒体として溶媒を用いた場合は特にインクジェット記録用インクとして好適である。本発明の着色組成物は、媒体として、親油性媒体や水性媒体を用いて、それらの中に、本発明のアゾ顔料を分散させることによって作製することができる。好ましくは、水性媒体を用いる場合である。本発明の着色組成物には、媒体を除いたインク用組成物も含まれる。本発明の着色組成物は、必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有しうる。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤（湿潤剤）、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤（特開2003-306623号公報に記載）が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性インクの場合には、アゾ顔料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相又は水相に添加してもよい。

【 0 1 5 6 】

[インクジェット記録用インク]

次に、本発明のインクジェット記録用インクについて説明する。

本発明のインクジェット記録用インク（以下、「インク」という場合がある）は、上記で説明した顔料分散物を用いる。好ましくは、水溶性溶媒、水等を混合して調製される。ただし、特に問題がない場合は、前記本発明の顔料分散物をそのまま用いてもよい。

【 0 1 5 7 】

本発明のインク中の顔料分散物の含有割合は、記録媒体上に形成した画像の色相、色濃度、彩度、透明性等を考慮すると、1～100質量％の範囲が好ましく、3～20質量％の範囲が特に好ましく、その中でも3～10質量％の範囲がもっとも好ましい。

【 0 1 5 8 】

本発明のインク100質量部中に、本発明の顔料を0.1質量部以上20質量部以下含有するのが好ましく、0.2質量部以上10質量部以下含有するのがより好ましく、1～10質量部含有するのがさらに好ましい。また、本発明のインクには、本発明の顔料とともに、他の顔料を併用してもよい。2種類以上の顔料を併用する場合は、顔料の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【 0 1 5 9 】

本発明のインクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、マゼンタ色調インク、シアン色調インク、及びイエロー色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。

【 0 1 6 0 】

さらに、本発明におけるインクは、上記本発明におけるアゾ顔料の他に別の顔料を同時に用いることが出来る。適用できるイエロー顔料としては、例えば、C・I・P・Y・74、C・I・P・Y・128、C・I・P・Y・155、C・I・P・Y・213が挙げられ、適用できるマゼンタ顔料としては、C・I・P・V・19、C・I・P・R・122が挙げられ、適用できるシアン顔料としては、C・I・P・B・15：3、C・I・P・B・15：4が挙げられ、これらとは別に、各々任意のものを使用する事が出来る。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ顔料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0161】

本発明のインクジェット記録用インクに用いられる水溶性溶媒としては、多価アルコール類、多価アルコール類誘導体、含窒素溶媒、アルコール類、含硫黄溶媒等が使用される。

10

具体例としては、多価アルコール類では、エチレングリコール、ジ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、トリエチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、1，2，6-ヘキサントリオール、グリセリン等が挙げられる。

【0162】

前記多価アルコール誘導体としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジグリセリンのエチレンオキサイド付加物等が挙げられる。

20

【0163】

また、前記含窒素溶媒としては、ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキシルピロリドン、トリエタノールアミン等が、アルコール類としてはエタノール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール類が、含硫黄溶媒としては、チオジエタノール、チオジグリセロール、スルフォラン、ジメチルスルホキシド等が各々挙げられる。その他、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等を用いることもできる。

【0164】

本発明に使用される水溶性溶媒は、単独で使用しても、2種類以上混合して使用しても構わない。水溶性溶媒の含有量としては、インク全体の1質量%以上60質量%以下、好ましくは、5質量%以上40質量%以下で使用される。インク中の水溶性溶媒量が1質量%よりも少ない場合には、十分な光学濃度が得られない場合が存在し、逆に、60質量%よりも多い場合には、液体の粘度が大きくなり、インク液体の噴射特性が不安定になる場合が存在する。

30

【0165】

本発明のインクジェット記録用インクの好ましい物性は以下の通りである。

インクの表面張力は、20mN/m以上60mN/m以下であることが好ましい。より好ましくは、20mN以上45mN/m以下であり、更に好ましくは、25mN/m以上35mN/m以下である。表面張力が20mN/m未満となると記録ヘッドのノズル面に液体が溢れ出し、正常に印字できない場合がある。一方、60mN/mを超えると、印字後の記録媒体への浸透性が遅くなり、乾燥時間が遅くなる場合がある。

40

なお、上記表面張力は、前記同様ウィルヘルミー型表面張力計を用いて、23、55%RHの環境下で測定した。

【0166】

インクの粘度は、1.2mPa・s以上8.0mPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは1.5mPa・s以上6.0mPa・s未満、更に好ましくは1.8mPa・s以上4.5mPa・s未満である。粘度が8.0mPa・sより大きい場合には、吐出性が低下する場合がある。一方、1.2mPa・sより小さい場合には、長期噴射性

50

が悪化する場合がある。

なお、上記粘度（後述するものを含む）の測定は、回転粘度計レオマット 115（Contraves 社製）を用い、23 でせん断速度を 1400 s⁻¹として行った。

【0167】

インクには、前記各成分に加えて、上記の好ましい表面張力及び粘度となる範囲で、水が添加される。水の添加量は特に制限は無いが、好ましくは、インク全体に対して、10質量%以上99質量%以下であり、より好ましくは、30質量%以上80質量%以下である。

【0168】

さらに必要に応じて、吐出性改善等の特性制御を目的とし、ポリエチレンイミン、ポリアミン類、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、多糖類及びその誘導体、その他水溶性ポリマー、アクリル系ポリマーエマルジョン、ポリウレタン系エマルジョン、親水性ラテックス等のポリマーエマルジョン、親水性ポリマーゲル、シクロデキストリン、大環状アミン類、 dendrimer、クラウンエーテル類、尿素及びその誘導体、アセトアミド、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等を用いることができる。

10

【0169】

また、導電率、pHを調整するため、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属類の化合物、水酸化アンモニウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール等の含窒素化合物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属類の化合物、硫酸、塩酸、硝酸等の酸、硫酸アンモニウム等の強酸と弱アルカリの塩等を使用することができる。

20

その他必要に応じて、pH緩衝剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、導電剤、紫外線吸収剤、等も添加することができる。

【実施例】

【0170】

以下に本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り「%」及び「部」は、「質量%」及び「質量部」を表し、分子量とは重量平均分子量のことを示す。

30

【0171】

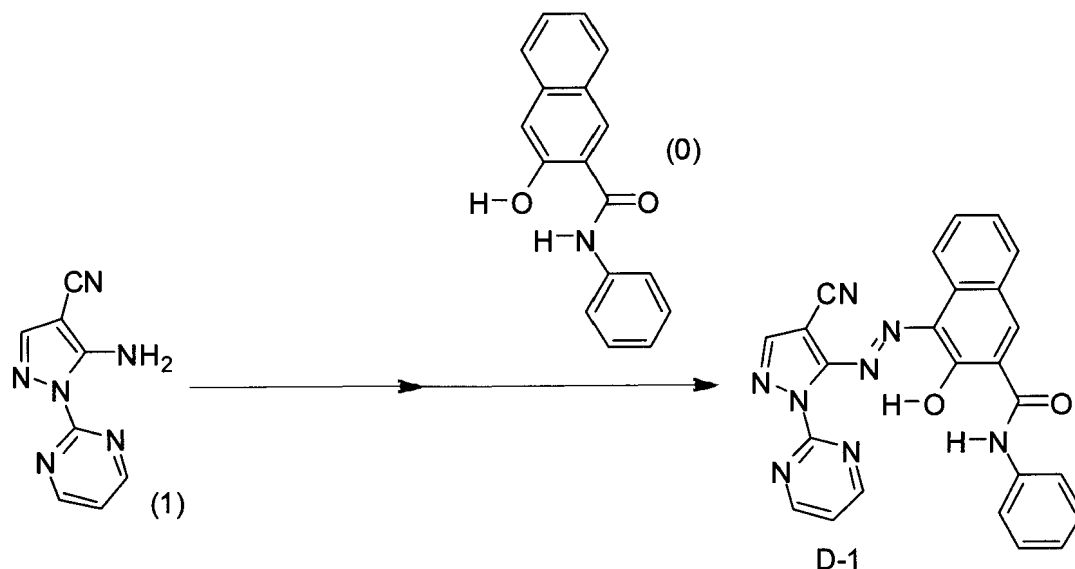
〔合成例1〕

具体的化合物例D-1の合成

具体的化合物例D-1の合成は、以下のルートで合成した。

【0172】

【化 3 4】



10

【 0 1 7 3 】

D - 1 の合成

1.0 g の化合物 (1) を 10 ml のリン酸 (和光純薬株式会社 ; 試薬特級純度 85 % 、以下同様) に加えて溶かした。この溶液を氷冷して - 5 ~ 0 に保ち、亜硝酸ナトリウム 0.38 g を加えて 1 時間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に化合物 (0) 1.30 g にアセトニトリル 25 ml を添加し攪拌下に、前述のジアゾニウム塩溶液を 8 以下で加えた。添加終了と同時に氷浴をはずし、更に 3 時間攪拌した。反応液にアセトニトリル 50 ml を添加し、30 分間攪拌し、析出している結晶を濾別し、アセトニトリル 30 ml でかけ洗いをした。結晶を乾燥せずに水 100 ml に加え、炭酸水素ナトリウム 0.5 g を水 30 ml に溶かした溶液を添加し、20 ~ 25 で 30 分間攪拌した。析出している結晶を濾別し、更に水で充分にかけ洗いをした。得られた結晶を乾燥させずにジメチルアセトアミド 50 ml に加え、100 で加熱攪拌を 30 分間行なった。室温で 30 分間攪拌し、析出している結晶を濾過し、ジメチルアセトアミド 30 ml でかけ洗いをした。得られた結晶を乾燥させずにジメチルアセトアミド 50 ml に加え、水 25 ml を徐々に滴下し、80 で 1 時間攪拌し、更に室温下で 30 分間攪拌した。析出している結晶を濾過し、ジメチルアセトアミド / 水 = 2 / 1 の 20 ml 及びメタノール 20 ml でかけ洗いをした。得られた結晶を乾燥し、本発明の化合物 D - 1 を 1.2 g 得た。収率 52 %。

20

30

図 1 に赤外吸収チャートを示す。

【 0 1 7 4 】

〔 合成例 2 〕

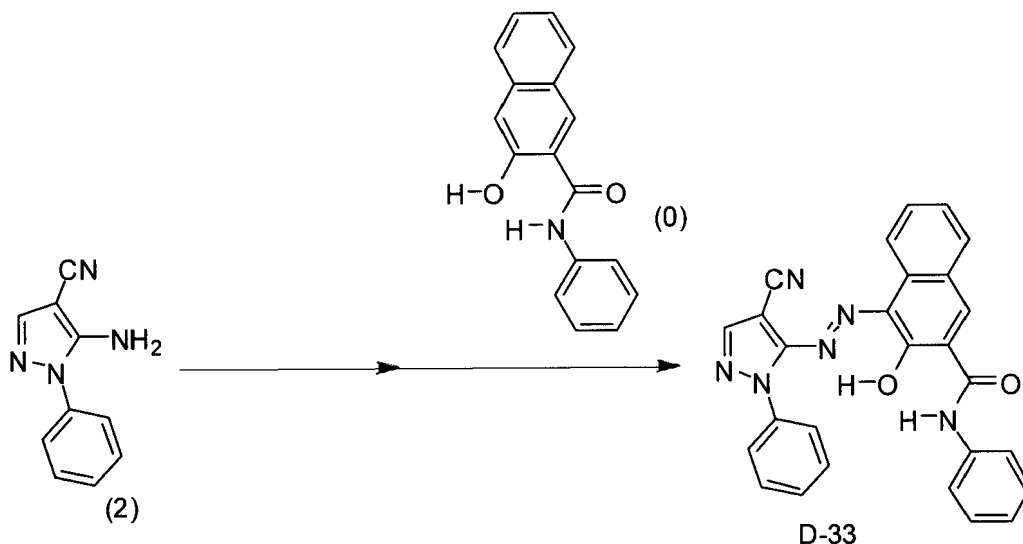
具体的化合物例 D - 33 の合成

具体的化合物例 D - 33 の合成は、以下のルートで合成した。

【 0 1 7 5 】

40

【化 3 5】



10

【0176】

D - 33 の合成

1.0 g の化合物 (2) を 10 ml のリン酸に加えて 30 に加温し溶かした。この溶液を氷冷して 0 ~ 5 に保ち、亜硝酸ナトリウム 0.38 g を加えて 1.5 時間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。このジアゾニウム塩溶液を、化合物 (0) 1.4 g をジメチルアセトアミド 5 ml に溶かした溶液に 5 ~ 10 に保ちながら滴下し、その後 5 ~ 10 に保ちながら 1 時間攪拌した。その後、氷浴をはずし、更に 0.5 時間攪拌した。反応液に酢酸エチル 50 ml を加え、80 で加熱完溶した。その反応液にヘキサン 50 ml を加え、さらに 80 で 20 分間、室温で 40 分間攪拌した。析出した結晶を濾別し、ヘキサン 50 ml でかけ洗いをした。結晶を乾燥せずに水 200 ml、飽和炭酸水素ナトリウムを 0.1 ml 加えて中和した。結晶にアセトニトリル 100 ml を加え、80 で 3 時間、室温で 1 時間攪拌し、析出している結晶を濾過し、アセトニトリル 50 ml でかけ洗いをした。得られた結晶を乾燥し、本発明の化合物 D - 33 を 0.51 g 得た。収率 21 %。 λ_{max} : 504 nm、 ϵ : 1.59×10^4 (CHCl₃)

20

30

図 2 に赤外吸収チャートを示す。

【0177】

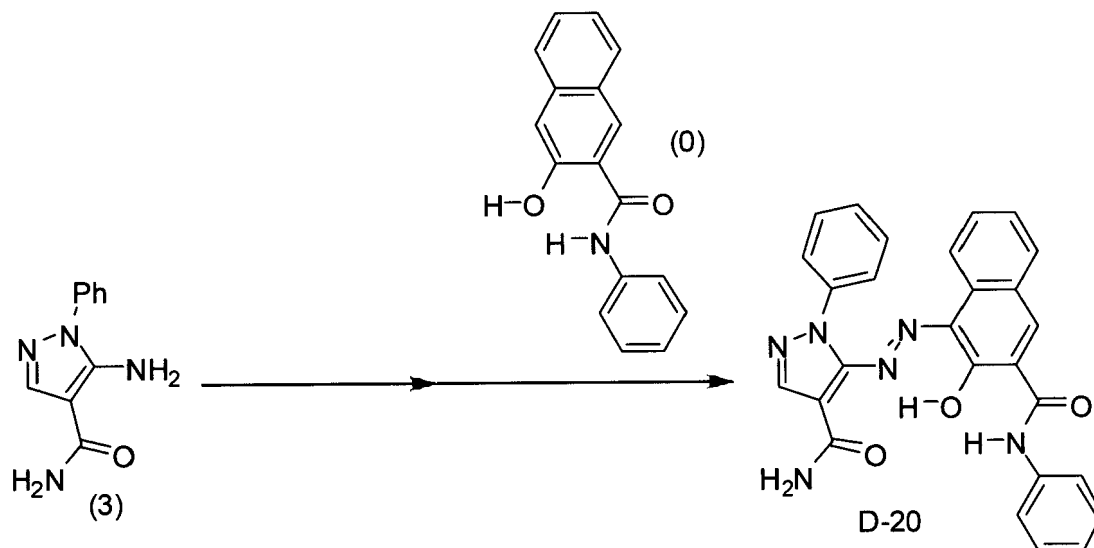
〔合成例 3〕

具体的化合物例 D - 20 の合成

具体的化合物例 D - 20 の合成は、以下のルートで合成した。

【0178】

【化 3 6】



10

【 0 1 7 9 】

D - 2 0 の合成

1.0 g の化合物 (3) を 1 0 m l のリン酸に加えて 3 0 に加温し溶かした。この溶液を氷冷して 0 ~ 5 に保ち、亜硝酸ナトリウム 0.35 g を加えて 2 時間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。このジアゾニウム塩溶液を、化合物 (0) 1.3 g をジメチルアセトアミド 5 m l に溶かした溶液に 5 ~ 1 0 に保ちながら滴下し、その後 5 ~ 1 0 に保ちながら 2 0 分間、その後、氷浴をはずし、更に 2 0 分間攪拌した。反応液にジメチルアセトアミド 1 0 0 m l を加え、4 0 で 2 0 分間攪拌した。その反応液にアセトニトリル 1 0 0 m l を加え、室温で 1 0 分間攪拌した。析出した結晶を濾別し、アセトニトリル 5 0 m l でかけ洗いをした。結晶を乾燥せずに水 2 0 0 m l 、飽和炭酸水素ナトリウムを 0.1 m l 加えて中和し、ジメチルアセトアミド / 水 = 1 / 1、3 0 m l を添加し、内温 8 0 で 4 5 分間攪拌した。その後空冷下で 1 時間拡販し、析出した結晶をろ過し、ジメチルアセトアミド / 水 = 1 / 1、1 0 m l でかけ洗いした後、水、2 0 m l でかけ洗いをした。得られた結晶を乾燥し、本発明の化合物 D - 2 0 を 0.49 g 得た。収率 21%。

20

30

$\lambda_{\max}$: 493 nm、 ϵ : 1.93×10^4 (CHCl₃)

図 3 に赤外吸収チャートを示す。

【 0 1 8 0 】

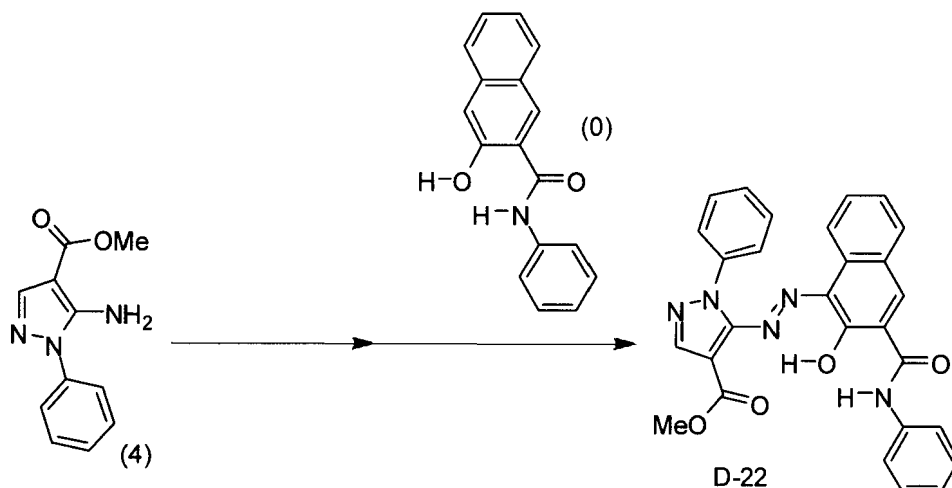
〔合成例 4〕

具体的化合物例 D - 2 2 の合成

具体的化合物例 D - 2 2 の合成は、以下のルートで合成した。

【 0 1 8 1 】

【化 3 7】



10

【0182】

D - 22 の合成

4.5 g の化合物 (4) を 45 ml のリン酸に加えて 30 に加温し溶かした。この溶液を氷冷して 0 ~ 5 に保ち、亜硝酸ナトリウム 1.47 g を加えて 1 時間攪拌し、ジアゾニウム塩溶液を得た。このジアゾニウム塩溶液を、化合物 (0) 4.5 g をジメチルアセトアミド 70 ml に溶かした溶液に 5 ~ 10 に保ちながら滴下し、その後 5 ~ 10 に保ちながら 30 分間、その後、氷浴をはずし、更に 1 時間攪拌した。反応液に水 200 ml を加えて、析出した結晶を濾別し、水 200 ml でかけ洗いをした。結晶にアセトニトリル 200 ml を加え、80 で 2 時間攪拌した。その後、室温で 2 時間攪拌したのちに析出した結晶を濾別した。結晶は飽和炭酸水素ナトリウムを 0.1 ml 加えて中和し、ジメチルアセトアミド / 水 = 1 / 1、30 ml を添加し、内温 80 で 45 分間攪拌した。その後空冷下で 1 時間拡販し、析出した結晶をろ過し、ジメチルアセトアミド / 水 = 1 / 1、10 ml でかけ洗いした後、水、20 ml でかけ洗いをした。得られた結晶を乾燥し、本発明の化合物 D - 22 を 6.9 g 得た。収率 82 %。 $\lambda_{\max}$: 494 nm、 ϵ : 1.91×10^4 (CHCl₃)

20

30

図 4 に赤外吸収チャートを示す。

具体的化合物例 3 と同様にして他の化合物を合成した。合成した化合物の赤外吸収チャートを図 5 ~ 53 に示す。

【0183】

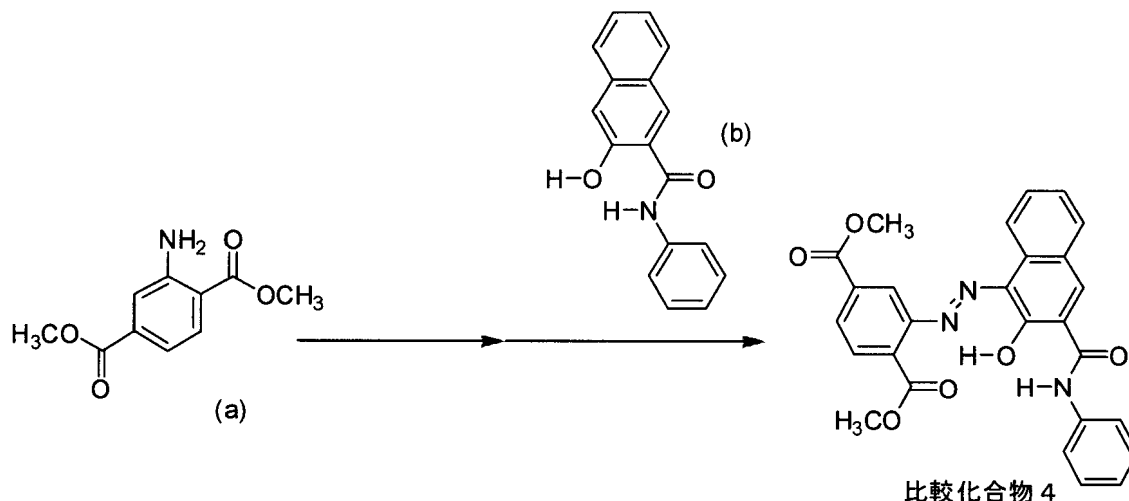
〔比較化合物の合成例 1〕

比較化合物 4 の合成

比較化合物 4 の合成は、以下のルートで合成した。

【0184】

【化 3 8】



10

【0185】

2.1 g の化合物 (a) に水 15 ml、濃塩酸 2.2 ml を加えて、 $-2 \sim 2$ で攪拌した。この溶液に、亜硝酸ナトリウム 0.72 g を水 5 ml に溶かした溶液を 10 分間で滴下し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に化合物 (b) 2.50 g に DMAc 10 ml を添加し攪拌下に、前述のジアゾニウム塩溶液を $5 \sim 10$ で加えた。添加終了と同時に氷浴をはずし、更に 2 時間攪拌した。析出している結晶を濾別し、水 50 ml で洗浄した。得られた結晶をメタノール 50 ml で再結晶を行ない、 25 に冷却し、析出している結晶を濾別した。得られた結晶を乾燥し、比較化合物 4 を 2.4 g 得た。収率 51.8 %。

20

【0186】

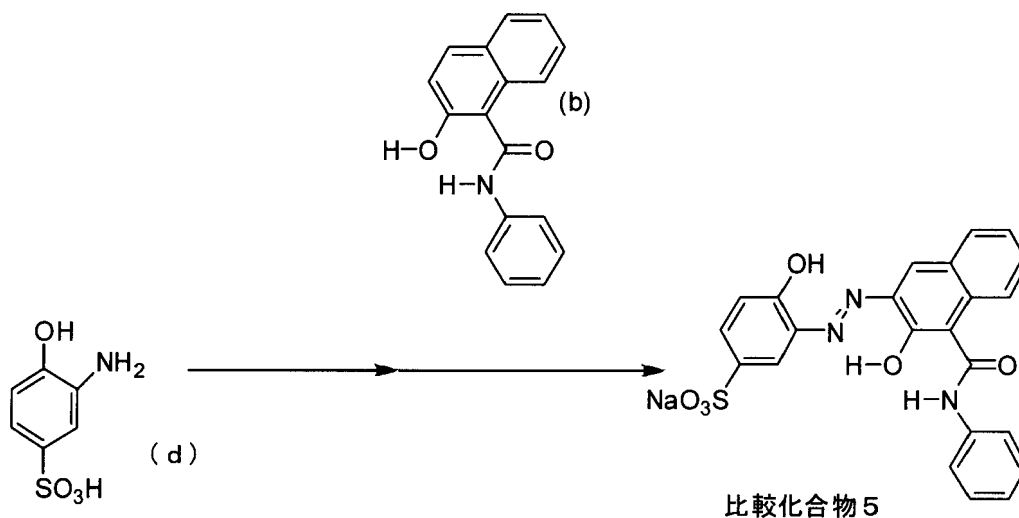
〔比較化合物の合成例 2〕

比較化合物 5 の合成

比較化合物 5 の合成は、以下のルートで合成した。

【0187】

【化 3 9】



30

40

【0188】

1.9 g の化合物 (d) に水 15 ml、濃塩酸 2.2 ml を加えて、 $-2 \sim 2$ で攪拌した。この溶液に、亜硝酸ナトリウム 0.72 g を水 5 ml に溶かした溶液を 10 分間で滴下し、ジアゾニウム塩溶液を得た。別に化合物 (b) 2.6 g に水 40 ml と炭酸ナトリウム 2 g を添加し攪拌下に、前述のジアゾニウム塩溶液を $5 \sim 10$ で加えた。添加終了と同時に氷浴をはずし、更に 2 時間攪拌した。反応液に飽和食塩水 200 ml に添

50

加した。析出した結晶を濾別し、飽和食塩水 30 ml でかけ洗いをし、乾燥した。得られた結晶をメタノール 100 ml で加熱し、不溶物を濾過した。溶液をセファデックスカラムクロマトグラフィで精製し、水/メタノール溶液を濃縮し、析出した結晶を濾別し、メタノールでかけ洗いをし、比較化合物 5 を 1.7 g 得た。収率 35.4%。

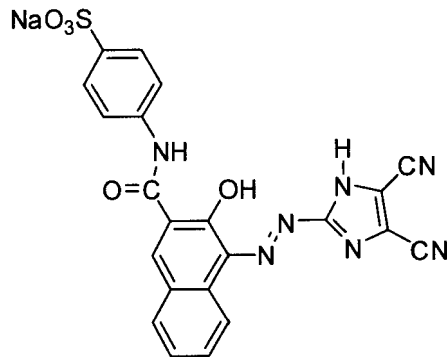
【0189】

〔比較化合物 6〕

特許第 3894726 号に記載の化合物

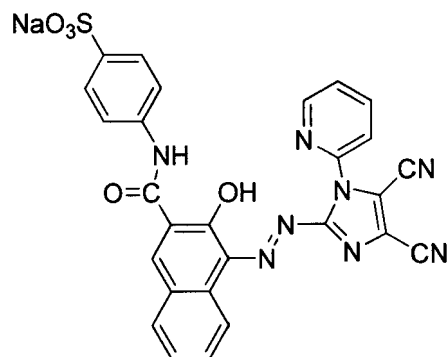
【0190】

【化 40】



10

〔比較化合物 7〕



20

30

【0191】

〔実施例 1〕

具体的化合物例 D-1 の顔料 2.5 部、オレイン酸ナトリウム 0.5 部、グリセリン 5 部、水 42 部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転、6 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、顔料分散物 1 を得た。

〔実施例 2〕

実施例 1 で合成した顔料 (D-1) 5 部、高分子分散剤として、国際公開番号 WO 2006/064193 号パンフレットの 22 ページに記載されている Dispersant Solution 10 で表されるメタクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体水溶液 25.5 部、水 19.5 部を混合し、直径 0.1 mm のジルコニアビーズ 100 部とともに遊星型ボールミルを用いて毎分 300 回転で 6 時間分散を行った。分散終了後、ジルコニアビーズを分離し、顔料分散物 2 を得た。

40

【0192】

〔比較例 1〕

実施例 1 の顔料に変えて C.I. ピグメント・レッド 254 (チバスペシャリティ社製 B-CF) を用いた以外は実施例 1 と同様にして赤色の比較顔料分散物 1 を得た。

【0193】

〔比較例 2〕

50

実施例 1 で用いた顔料 (D - 1) に変えて C . I . ピグメント・イエロー 7 4 (チバスペシャリティ社製 I r a l i t e Y E L L O W G O) を用いた以外は実施例 1 と同様にして黄色の比較顔料分散物 2 を得た。

【 0 1 9 4 】

[比較例 3]

実施例 1 で用いた顔料 (D - 1) に変えて C . I . ピグメント・イエロー 1 5 5 (クラリアント社製 I N K J E T Y E L L O W 4 G V P 2 5 3 2) を用いた以外は実施例 1 と同様にして黄色の比較顔料分散物 3 を得た。

[比較例 4]

実施例 1 で用いた顔料 (D - 1) に変えて比較化合物 4 を用いた以外は実施例 1 と同様にして赤色の比較顔料分散物 4 を得た。

[比較例 5]

実施例 1 で用いた顔料 (D - 1) に変えて比較化合物 5 を用いた以外は実施例 1 と同様にして赤色の比較顔料分散物 5 を得た。

[比較例 4]

実施例 1 で用いた顔料 (D - 1) に変えて比較化合物 6 を用いた以外は実施例 1 と同様にして赤色の比較顔料分散物 6 を得た。

【 0 1 9 5 】

(評価)

< 分散安定性 >

上記で得られた各顔料分散物を動的光散乱粒径測定装置 (日機装 (株) マイクロトラック U P A 1 5 0) を用いて、常法により体積平均粒子径を測定した。顔料分散物を作製して 2 時間後に測定した体積平均粒子径、及び 7 0 で 2 日間保存後の体積平均粒子径が、共に 2 3 0 n m 以下のものを ○ (良好) 、いずれかが 2 3 0 n m 以上のものを × (不良) とした。結果を表 1 に示す。

< 着色力評価 >

上記で得られた各顔料分散物を N o . 3 のバーコーターを用いてセイコーエプソン (株) 社製フォトマット紙 < 顔料専用 > に塗布した。得られた塗布物の画像濃度を反射濃度計 (X - R i t e 社製 X - R i t e 9 3 8) を用いて測定し、「着色力 (O D : O p t i c a l D e n s i t y) 」として結果を表 1 に示す。

< 耐光性評価 >

着色力評価に用いた画像濃度 1 . 0 の塗布物を、フェードメーターを用いてキセノン光 (1 7 0 0 0 0 l u x . ; 3 2 5 n m 以下カットフィルター存在下) を 1 4 日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を、反射濃度計を用いて測定し、色素残存率 [(照射後濃度 / 照射前濃度) × 1 0 0 %] として評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 1 9 6 】

[実施例 3 ~ 1 5]

実施例 1 の具体的化合物例 D - 1 を表 1 のように変更した以外は、同様にして顔料分散物 3 ~ 1 9 を作成し、同様な評価を行なった。

【 0 1 9 7 】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	顔料分散物	顔料	分散安定性	着色力	耐光性
実施例 1	顔料分散物 1	D-1	○	1.41	90.0%
実施例 2	顔料分散物 2	D-1	○	1.42	91.3%
実施例 3	顔料分散物 3	D-10	○	1.39	90.8%
実施例 4	顔料分散物 4	D-20	○	1.39	88.4%
実施例 5	顔料分散物 5	D-22	○	1.37	88.0%
実施例 6	顔料分散物 6	D-7	○	1.40	91.0%
実施例 7	顔料分散物 7	D-84	○	1.42	90.5%
実施例 8	顔料分散物 8	D-87	○	1.37	89.9%
実施例 9	顔料分散物 9	D-93	○	1.38	88.3%
実施例 10	顔料分散物 10	D-114	○	1.37	92.0%
実施例 11	顔料分散物 11	D-128	○	1.42	90.0%
実施例 12	顔料分散物 12	D-139	○	1.39	88.6%
実施例 13	顔料分散物 13	D-131	○	1.42	92.6%
実施例 14	顔料分散物 14	D-125	○	1.39	87.6%
実施例 15	顔料分散物 15	D-150	○	1.32	83.6%
実施例 16	顔料分散物 16	D-73	○	1.37	85.6%
実施例 17	顔料分散物 17	D-41	○	1.27	65.6%
実施例 18	顔料分散物 18	D-44	○	1.24	70.5%
実施例 19	顔料分散物 19	D-79	○	1.27	65.6%
比較例 1	比較顔料分散物 1	P. R. 254	○	1.26	62.3%
比較例 2	比較顔料分散物 2	P. Y. 74	○	1.45	12.5%
比較例 3	比較顔料分散物 3	P. Y. 155	○	1.10	51.9%
比較例 4	比較顔料分散物 4	比較化合物 4	○	1.27	20.5%
比較例 5	比較顔料分散物 5	比較化合物 5	×	0.80	6.0%
比較例 6	比較顔料分散物 6	比較化合物 6	×	0.95	15.5%
比較例 7	比較顔料分散物 7	比較化合物 7	×	1.02	25.6%

【0198】

〔実施例 101〕

国際公開番号 W O 0 6 / 0 6 4 1 9 3 号パンフレットの 22 ページに記載されている D i s p e r s a n t 10 で表される高分子分散剤を水酸化カリウム水溶液で中和した。得られた分散剤水溶液 75 質量部（固形分濃度 20 %）の中に、前記合成のアゾ顔料（D-1）30 質量部及びイオン交換水 95 質量部を加えて、ディスパー攪拌翼にて混合・粗分散する。混合・粗分散した液にジルコニア・ビーズを 600 質量部を入れて、これを分散機（サンドグライндаミル）で 4 時間分散した後、ビーズと分散液に分離した。得られた混合物を攪拌しながら、25 でポリエチレングリコールジグリシジルエ-テル 2 質量部をゆっくり加え、50 で 6 時間攪拌した。更に、分画分子数 300 K の限外濾過膜を使って不純物を除去し、これをポアサイズ 5 μm のフィルター（アセチルセルロース膜、外径：25 mm、富士フイルム（株）社製）を取り付けた容量 20 ml のシリンジで濾過し、粗大粒子を除去することにより固形分濃度 10 % の顔料分散物 101（粒径 80 nm

：日機装（株）社製 Nano trac 150（UPA-EX150）を用いて測定）を得た。

【0199】

[比較例101]

実施例101において用いたアゾ顔料（D-1）の代わりに、レッド顔料（C.I.ピグメント・レッド254（チバスペシャリティ社製B-CF）を用いた以外は実施例101と同様にして比較顔料分散物101を得た。

【0200】

[実施例102]

【0201】

実施例101で得られた顔料分散物101を固形分で5質量%、グリセリン10質量%、2-ピロリドン5質量%、1,2-ヘキサジオール2質量%、トリエチレングリコールモノブチルエーテル2質量%、プロピレングリコール0.5質量%、イオン交換水75.5質量%になる様に各成分を加えて、得られた混合液をポアサイズ1 μ mのフィルター（アセチルセルロース膜、外径：25mm、富士フイルム（株）社製）を取り付けた容量20mlのシリンジで濾過し、粗大粒子を除去することにより表2に示す本発明の顔料インク液5を得た。

【0202】

[比較例102]

実施例101で得られた顔料分散物101の代わりに、比較例101で得られた比較顔料分散物101を用いた以外は実施例102と同様にして比較顔料インク液5を得た。

【0203】

なお、表2において、「吐出安定性」、「光堅牢性」、「熱堅牢性」、「オゾン堅牢性」、「金属光沢」、「インク液安定性」は、各インクをセイコーエプソン（株）社製インクジェットプリンターPX-V630のマゼンタインク液のカートリッジに装填し、その他の色のインクはPX-V630の顔料インク液を用い、受像シートはセイコーエプソン（株）社製写真用紙<光沢>、及びセイコーエプソン（株）社製写真用紙クリスピーア<高光沢>に推奨モードきれいで階段状に濃度が変化した単色画像パターンならびにグリーン、レッド、グレーの画像パターンを印画させ、画像品質（金属光沢）ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。金属光沢以外の評価は単色で行った。

【0204】

上記実施例102（顔料インク液5）及び比較例（比較顔料インク液5）のインクジェット用インクについて、下記評価を行った。その結果を表2に示した。

【0205】

（評価実験）

1）吐出安定性については、カートリッジをプリンターにセットし全ノズルからのインクの突出を確認した後、A4 20枚出力し、以下の基準で評価した。

A：印刷開始から終了まで印字の乱れ無し

B：印字の乱れのある出力が発生する

C：印刷開始から終了まで印字の乱れあり

【0206】

2）画像保存性については、印画サンプルを用いて、以下の評価を行った。

[1] 光堅牢性は印画直後の画像濃度CiをX-rite310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（10万ルクス）を14日照射した後、再び画像濃度Cfを測定し画像残存率Cf/Ci $\times$ 100を求め評価を行った。

画像残存率について反射濃度が1、1.5、2の3点にて評価し、いずれの濃度でも画像残存率が80%以上の場合をA、2点が80%未満の場合をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとした。

【0207】

[2] 熱堅牢性については、80 60%RHの条件下に7日間、印字サンプルを保存

10

20

30

40

50

する前後での濃度を、X - r i t e 3 1 0 にて測定し、画像残存率を求め評価した。画像残存率について反射濃度が 1、1.5 及び 2 の 3 点にて評価し、いずれの濃度でも画像残存率が 95% 以上の場合を A、2 点が 95% 未満の場合を B、全ての濃度で 95% 未満の場合を C とした。

【0208】

[3] 耐オゾン性（オゾン堅牢性）については、オゾンガス濃度が 5 ppm（25%；50%）に設定されたボックス内に 14 日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計（X - R i t e 社製 P h o t o g r a p h i c D e n s i t o m e t e r 3 1 0）を用いて測定し、画像残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1、1.5 及び 2.0 の 3 点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、A P P L I C S 製オゾンガスモニター（モデル：O Z G - E M - 0 1）を用いて設定した。

何れの濃度でも画像残存率が 80% 以上の場合を A、1 又は 2 点が 80% 未満を B、全ての濃度で 70% 未満の場合を C とし、三段階で評価した。

【0209】

3) 金属光沢の発生有無：イエロー及びグリーン、レッドのベタ印画部を反射光により目視観察し評価した。

金属光沢の見えないものを「○」、金属光沢の見えるものを「×」として評価した。

【0210】

4) インク液安定性：実施例及び比較例の顔料インク液を 60℃ で 10 日間経時した後、顔料インク液中の粒径変化なしを「○」、粒径変化ありを「×」として評価した。下記表 2 に示した。

【0211】

【表 2】

表 2

インク液	吐出 安定性	光 堅牢性	熱 堅牢性	オゾン 堅牢性	金属 光沢	インク液 安定性	顔料
実施例 102 [写真用紙光沢]	A	A	A	A	○	○	D-1
実施例 102 (クリスタル高光沢)	A	A	A	A	○	○	D-1
比較例 102 [写真用紙光沢]	B	B	A	A	○	×	C. I. P. R. 254
比較例 102 (クリスタル高光沢)	B	B	A	A	○	×	C. I. P. R. 254

【0212】

表 2 の結果から、本発明の顔料を使用した顔料インク液は吐出性、耐侯性に優れ、金属光沢の発生が押さえられ、顔料インク液安定性に優れることがわかった。

表 2 の結果から明らかなように、本発明のインク液を使用した系ではすべての性能に優れていることがわかる。特に比較例に対して、光堅牢性及びインク液安定性が優れている。

【0213】

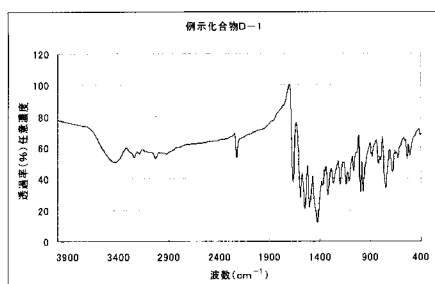
[実施例 103]

実施例 102 で作製した顔料インク液を、エプソン（株）社製の P X - V 6 3 0 にて画像を富士フイルム（株）社製インクジェットペーパーフォト光沢紙「画彩」にプリントし、実施例 102 と同様な評価を行ったところ、同様な結果が得られた。

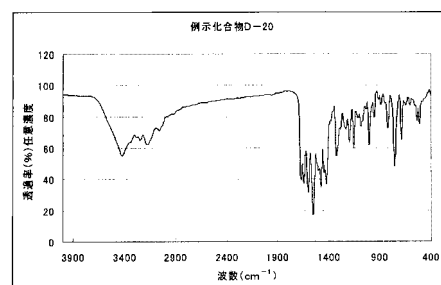
表 1、表 2 の結果から明らかなように、本発明の顔料を用いた顔料分散物 1 ~ 19 及び顔料インク液 5 は色調に優れ、高い着色力及び耐光性を示す。

従って、本発明の顔料を用いた顔料分散物は、例えば、インクジェットなどの印刷用のインク等に好適に使用することができる。

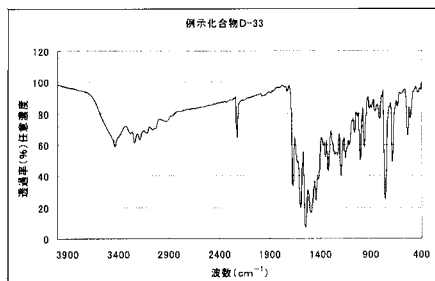
【図 1】



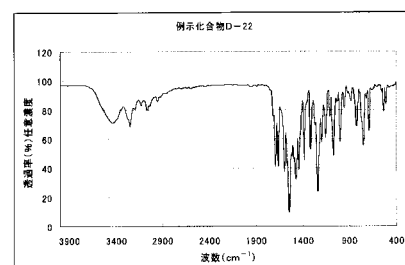
【図 3】



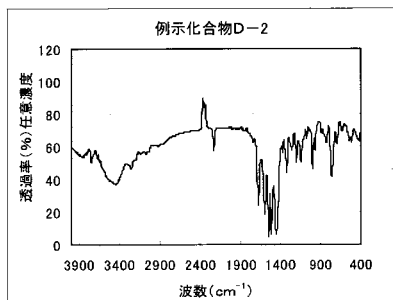
【図 2】



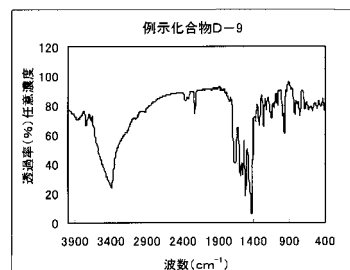
【図 4】



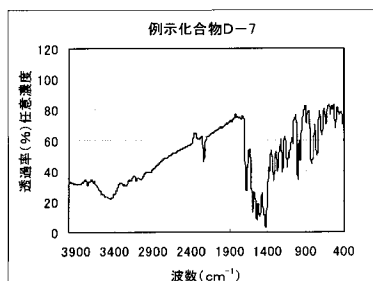
【図 5】



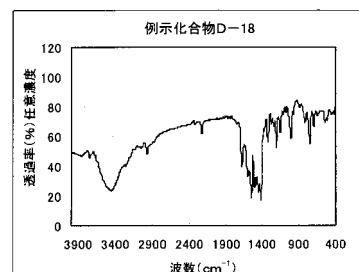
【図 7】



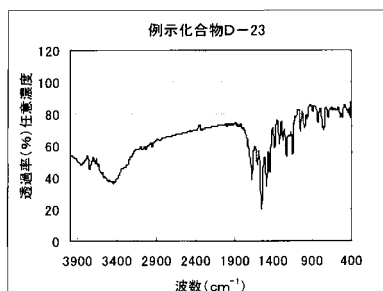
【図 6】



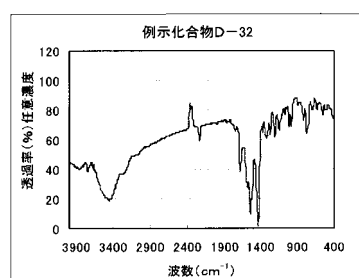
【図 8】



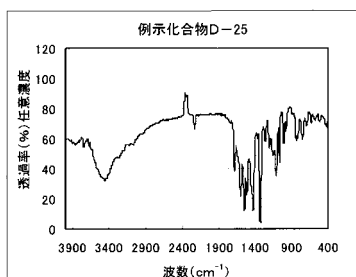
【図 9】



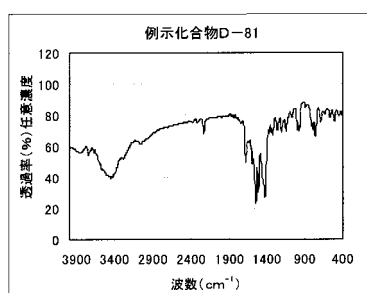
【図 1 1】



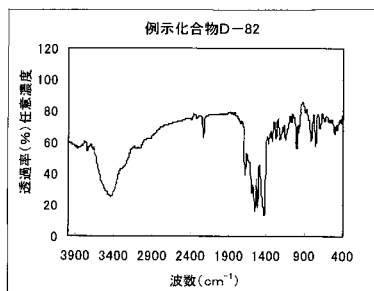
【図 1 0】



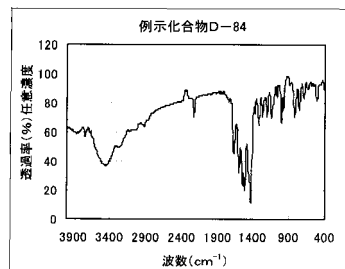
【図 1 2】



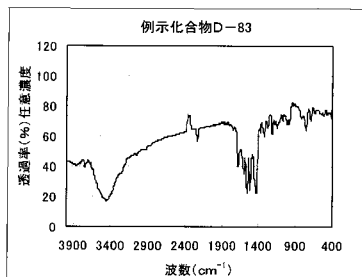
【図 13】



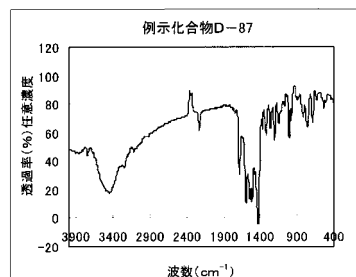
【図 15】



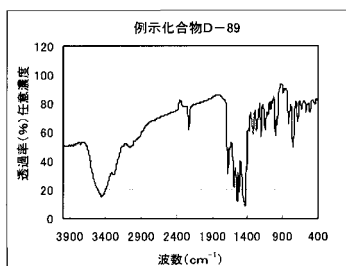
【図 14】



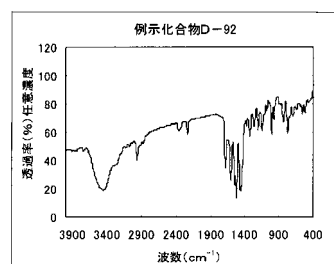
【図 16】



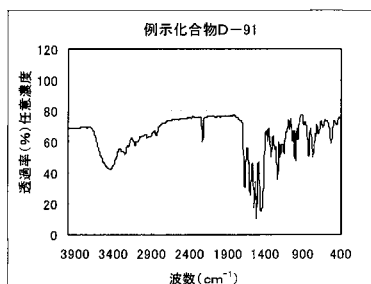
【図 17】



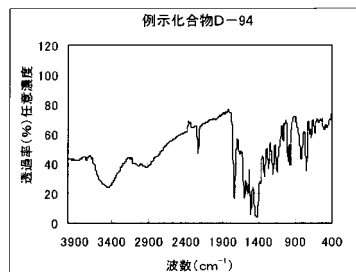
【図 19】



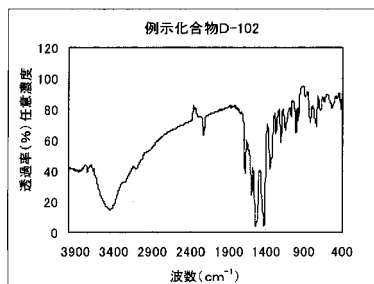
【図 18】



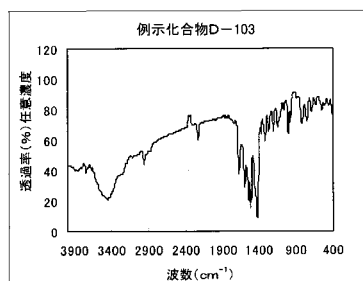
【図 20】



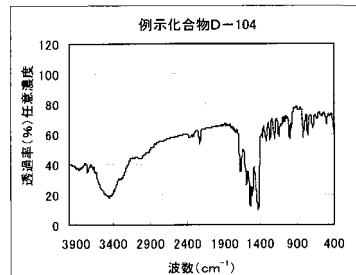
【図 2 1】



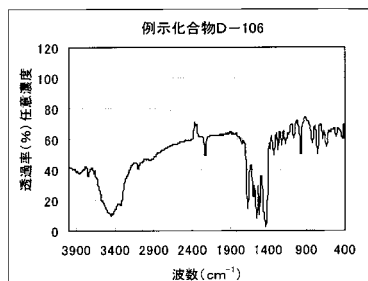
【図 2 2】



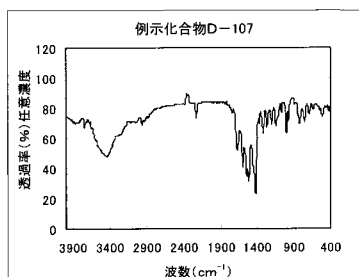
【図 2 3】



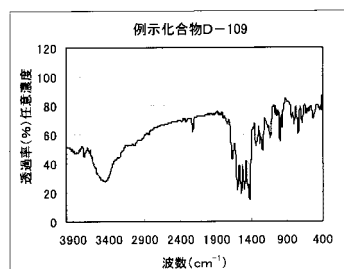
【図 2 4】



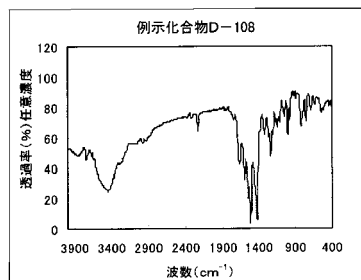
【図 2 5】



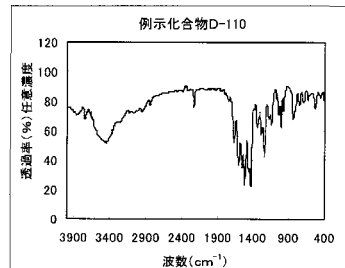
【図 2 7】



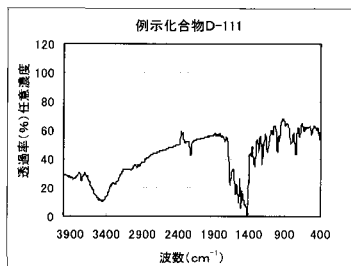
【図 2 6】



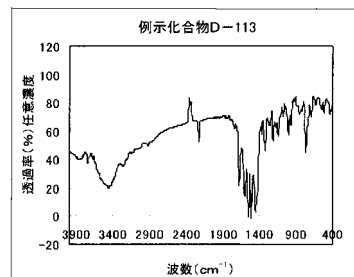
【図 2 8】



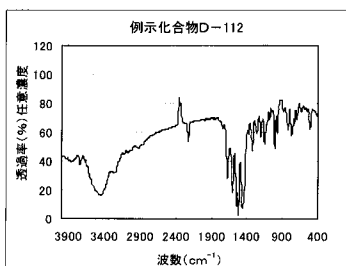
【図 29】



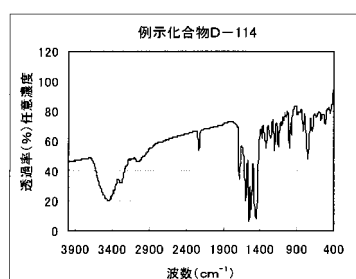
【図 31】



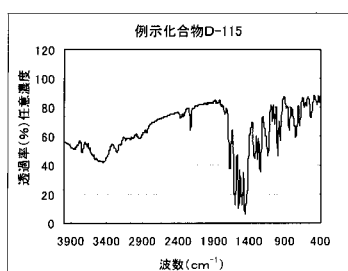
【図 30】



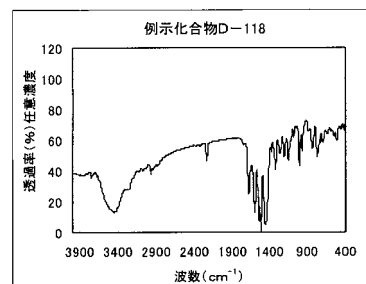
【図 32】



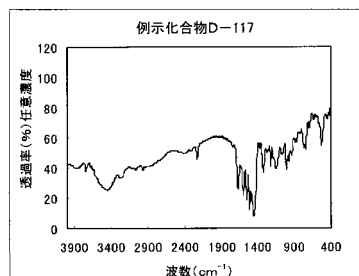
【図 33】



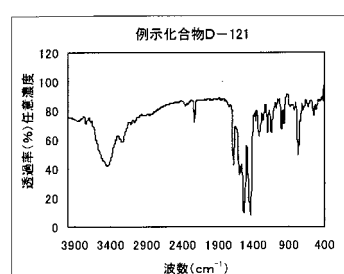
【図 35】



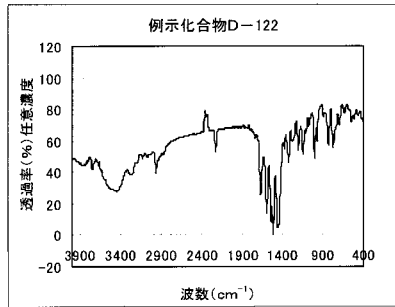
【図 34】



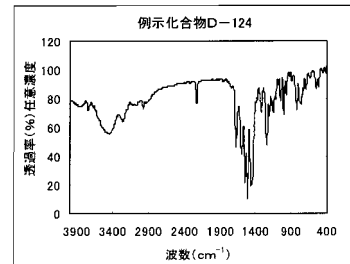
【図 36】



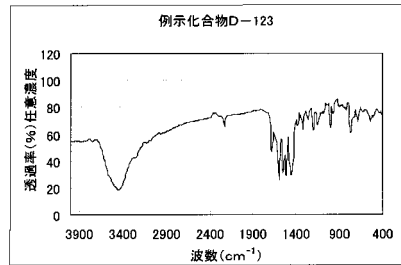
【図 3 7】



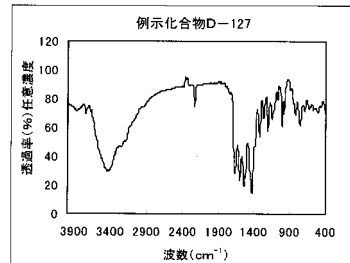
【図 3 9】



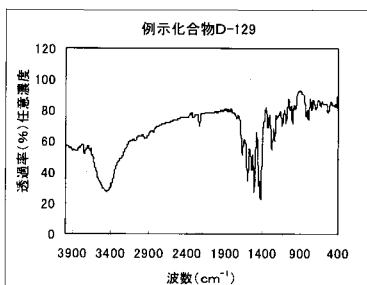
【図 3 8】



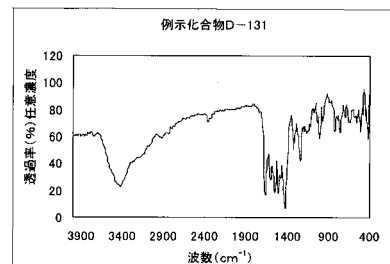
【図 4 0】



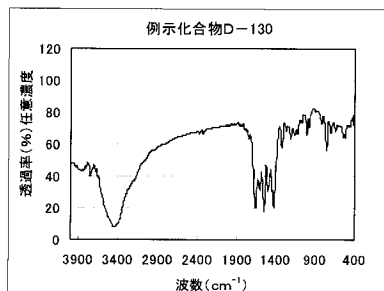
【図 4 1】



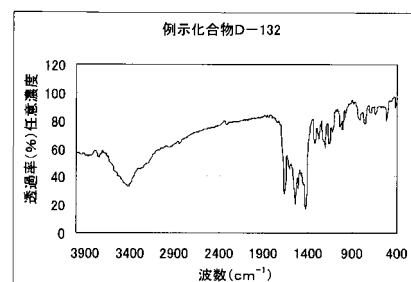
【図 4 3】



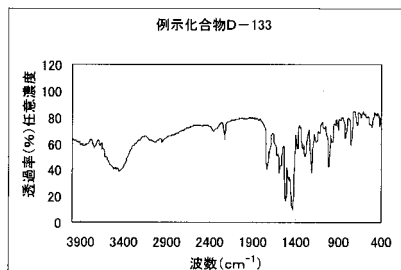
【図 4 2】



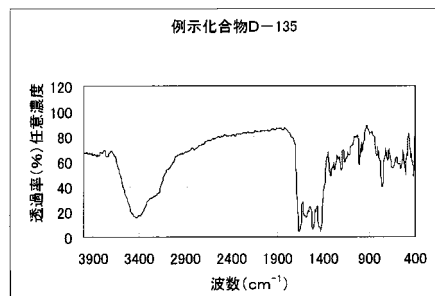
【図 4 4】



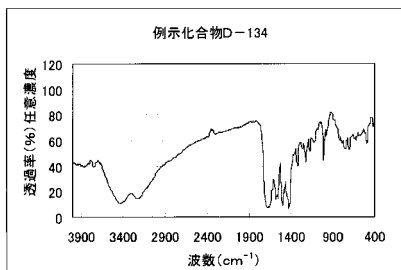
【図 4 5】



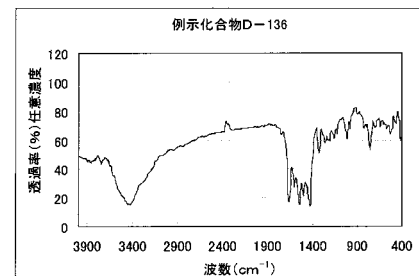
【図 4 7】



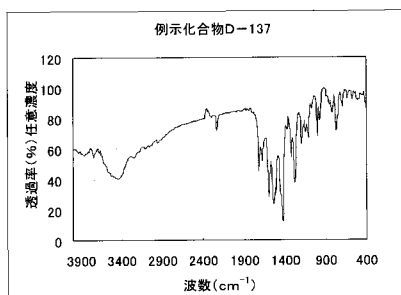
【図 4 6】



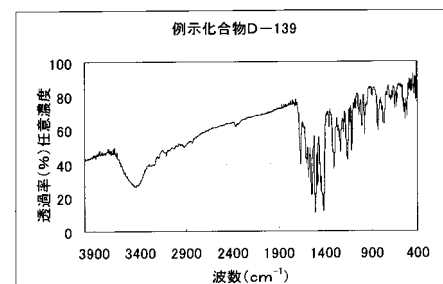
【図 4 8】



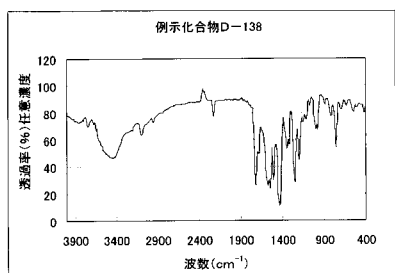
【図 4 9】



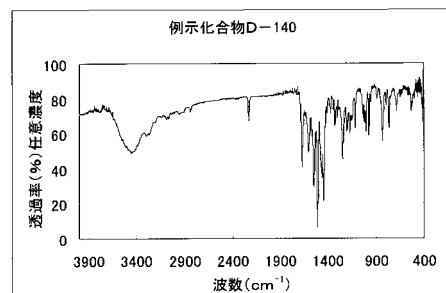
【図 5 1】



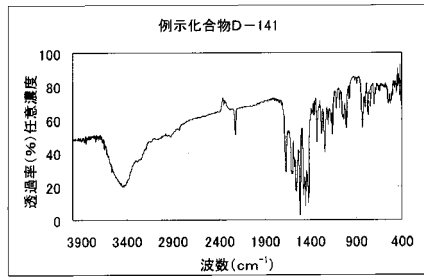
【図 5 0】



【図 5 2】



【 図 5 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 立石 桂一

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 4J039 AD00 AE00 BC07 BC09 BC40 BC50 BC51 BC52 BC55 BE01
BE12 BE19 BE22 BE28 BE30 BE32 DA02 EA29 EA35 EA44
GA24