

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 26 年 11 月 27 日 (2014.11.27)

【公開番号】特開 2012-177074 (P2012-177074A)

【公開日】平成 24 年 9 月 13 日 (2012.9.13)

【年通号数】公開・登録公報 2012-037

【出願番号】特願 2011-145022 (P2011-145022)

【国際特許分類】

C 0 9 B 31/153 (2006.01)

C 0 9 D 11/00 (2014.01)

C 0 9 B 67/44 (2006.01)

C 0 9 B 67/20 (2006.01)

C 0 7 D 417/12 (2006.01)

C 0 7 D 409/12 (2006.01)

C 0 7 D 409/14 (2006.01)

C 0 7 D 417/14 (2006.01)

B 4 1 M 5/00 (2006.01)

B 4 1 J 2/01 (2006.01)

【 F I 】

C 0 9 B 31/153 C L A

C 0 9 D 11/00

C 0 9 B 67/44 C S P A

C 0 9 B 67/20 E

C 0 7 D 417/12

C 0 7 D 409/12

C 0 7 D 409/14

C 0 7 D 417/14

B 4 1 M 5/00 E

B 4 1 J 3/04 1 0 1 Y

【手続補正書】

【提出日】平成 26 年 10 月 14 日 (2014.10.14)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

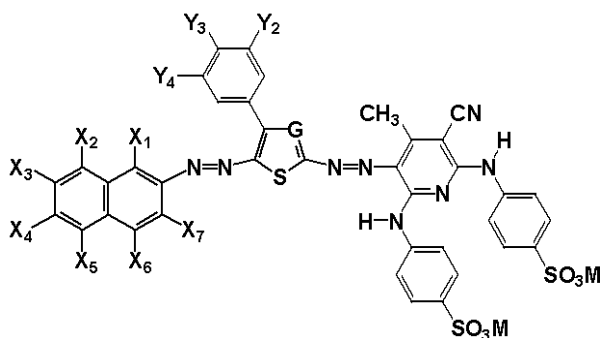
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 防腐剤と、(b) 下記一般式 (1) で表されるアゾ化合物又はその塩を少なくとも 1 種とを含有し、(b) の含有量が 1 質量 % ~ 25 質量 % である水溶液。

【化 1】
一般式 (1)

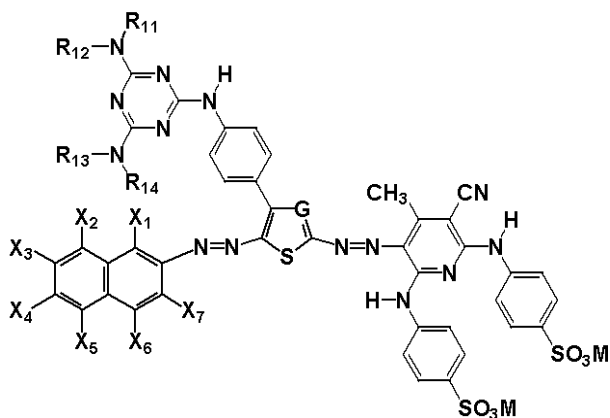


(一般式(1)中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆及びX₇はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Y₂、Y₃及びY₄はそれぞれ独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。Y₂、Y₃及びY₄は、互いに結合して環を形成しても良い。Y₂、Y₃及びY₄の全てが同時に水素原子を表すことはない。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

【請求項 2】

前記一般式(1)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(2-1)で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項1に記載の水溶液。

【化 2】
一般式 (2-1)



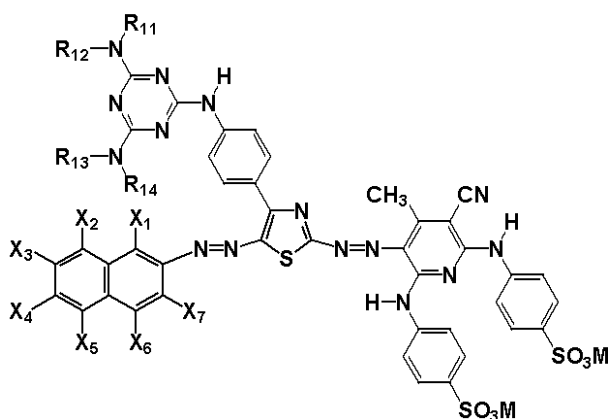
(一般式(2-1)中、Gは窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆及びX₇はそれぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。R₁₁、R₁₂、R₁₃、及びR₁₄は、それぞれ独立に水素原子、又は1価の置換基を表す。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

【請求項 3】

前記一般式(1)又は(2-1)で表されるアゾ化合物が、下記一般式(3-1)で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の水溶液。

【化 3】

一般式 (3-1)



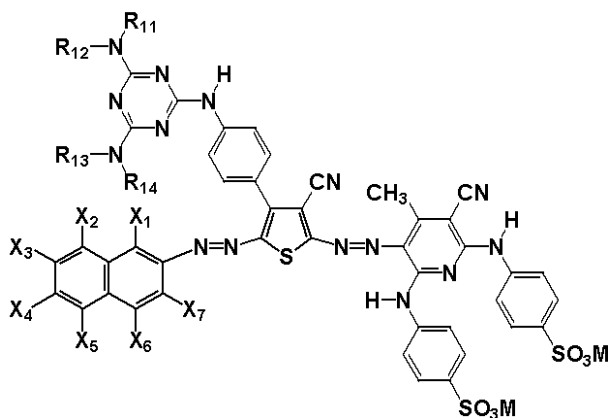
(一般式 (3-1) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

【請求項 4】

前記一般式 (1) 又は (2-1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (4-1) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水溶液。

【化 4】

一般式 (4-1)



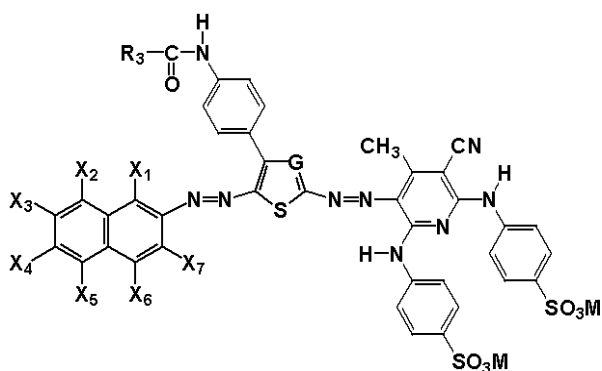
(一般式 (4-1) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

【請求項 5】

前記一般式 (1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (2-2) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶液。

【化 5】

一般式 (2-2)



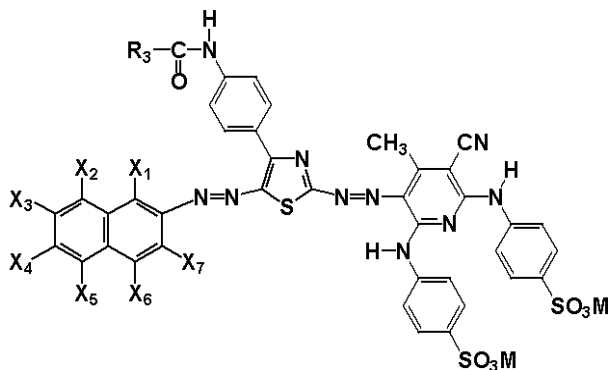
(一般式 (2-2) 中、G は窒素原子又は $-\text{C}(\text{R}_2)=$ を表す。R₂ は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ 及び X₇ はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。R₃ は、1 価の置換基を表す。M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

【請求項 6】

前記一般式 (1) 又は (2-2) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (3-2) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 5 に記載の水溶液。

【化 6】

一般式 (3-2)



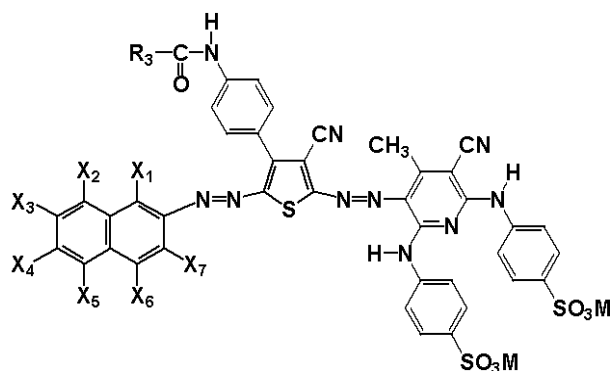
(一般式 (3-2) 中、R₃ は 1 価の置換基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ 及び X₇ はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

【請求項 7】

前記一般式 (1) 又は (2-2) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (4-2) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 5 に記載の水溶液。

【化 7】

一般式 (4-2)



(一般式 (4-2) 中、 R_3 は、1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

【請求項 8】

前記一般式 (1)、(2-1)、(2-2)、(3-1)、(3-2)、(4-1)、又は (4-2) で表されるアゾ化合物において、少なくとも 1 つの M がリチウムイオンであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の水溶液。

【請求項 9】

更に、(c) pH 調整剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の水溶液。

【請求項 10】

前記一般式 (1)、(2-1)、(2-2)、(3-1)、(3-2)、(4-1)、(4-2) で表されるアゾ化合物が、少なくとも 3 つ以上のイオン性親水性基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の水溶液。

【請求項 11】

pH が 7.0 ~ 9.0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の水溶液。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の水溶液を含有するインクジェット記録用インクを充填したインクジェット記録用インクカートリッジ。

【請求項 13】

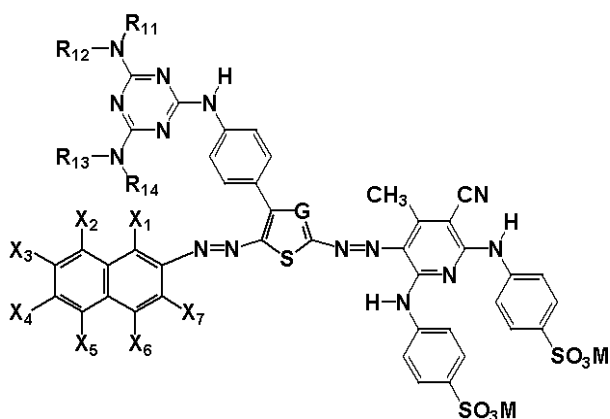
請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の水溶液を含有するインクジェット記録用インクを用いて、被記録材に着色画像を形成したインクジェット記録物。

【請求項 14】

下記一般式 (2-1) で表されるアゾ化合物又はその塩。

【化 8】

一般式 (2-1)



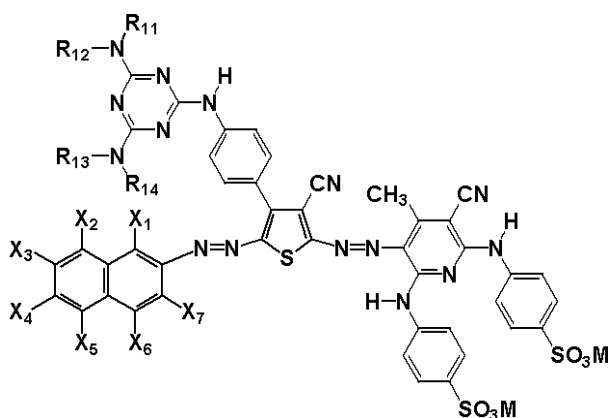
(一般式 (2-1) 中、G は窒素原子又は $-\text{C}(\text{R}_2)=$ を表す。R₂ は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ 及び X₇ はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。R₁₁、R₁₂、R₁₃、及び R₁₄ は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

【請求項 15】

前記一般式 (2-1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (4-1) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする請求項 14 に記載のアゾ化合物又はその塩。

【化 9】

一般式 (4-1)



(一般式 (4-1) 中、R₁₁、R₁₂、R₁₃、及び R₁₄ は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ 及び X₇ はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

本発明者らは、良好な色相でブロンズ現象が発生せず、記録紙の違いによる記録物の画

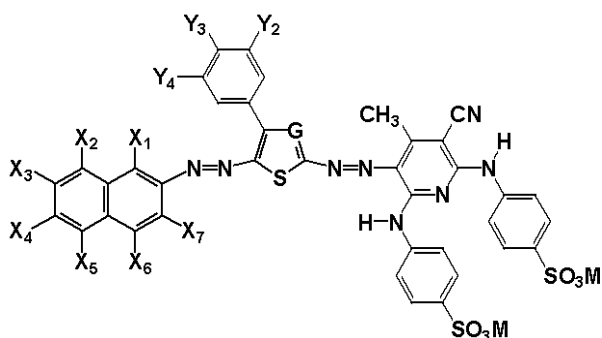
質のバラツキをなくし、光堅牢性及びガス堅牢性（特に、オゾンガス）が高く、インク中で長期間保存しても安定な染料を目指して詳細に検討したところ、芳香族炭化水素環又は置換基を有する芳香族ヘテロ環基と、ヘテロ環と、ヘテロ縮環とをアゾ基で結合した非対称のアゾ化合物により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より詳しくは、特定の置換位置に特定の置換基を有するヘテロ縮環と、特定のヘテロ環を特定の芳香族炭化水素環をアゾ基を介して結合した非対称のアゾ化合物が色素として優れた特性を有し、（１）特定の分光吸収曲線、更に（２）特定の色素構造（特定の置換基種を特定の置換位置に特定の置換基数導入）を有する本発明の一般式（１）で表されるアゾ色素、とりわけ本発明の一般式（２－１）、（２－２）で表されるアゾ色素、更に本発明の一般式（３－１）、（３－２）、又は一般式（４－１）、（４－２）で表されるアゾ色素により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、上記の本発明の課題は、下記的手段によって達せられる。

< １ >

（ａ）防腐剤と、（ｂ）下記一般式（１）で表されるアゾ化合物又はその塩を少なくとも１種とを含有し、（ｂ）の含有量が１質量％～２５質量％である水溶液。

【化１】

一般式（１）



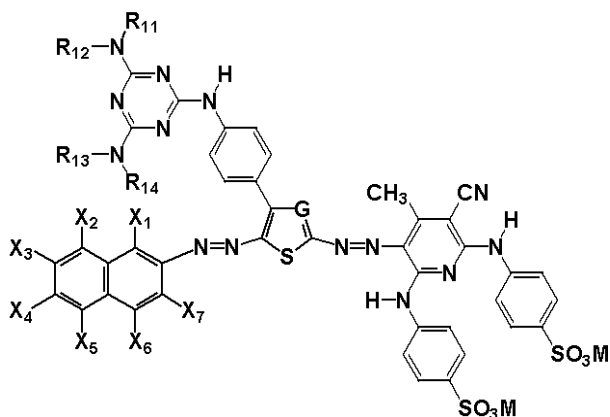
（一般式（１）中、Gは窒素原子又は - C (R₂) = を表す。R₂は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆及びX₇はそれぞれ独立に水素原子、又は１価の置換基を表す。Y₂、Y₃及びY₄はそれぞれ独立に、水素原子、又は１価の置換基を表す。Y₂、Y₃及びY₄は、互いに結合して環を形成しても良い。Y₂、Y₃及びY₄の全てが同時に水素原子を表すことはない。Mはそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。）

< ２ >

前記一般式（１）で表されるアゾ化合物が、下記一般式（２－１）で表されるアゾ化合物であることを特徴とする< １ >に記載の水溶液。

【化 2】

一般式 (2-1)



(一般式 (2-1) 中、G は窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。R₂ は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ 及び X₇ はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。R₁₁、R₁₂、R₁₃、及び R₁₄ は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。

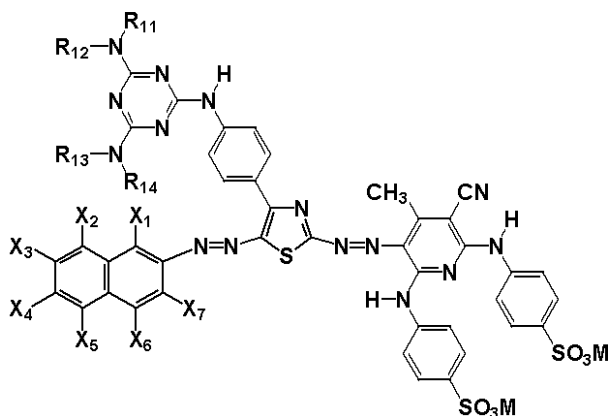
)

< 3 >

前記一般式 (1) 又は (2-1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (3-1) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする < 1 > 又は < 2 > に記載の水溶液。

【化 3】

一般式 (3-1)



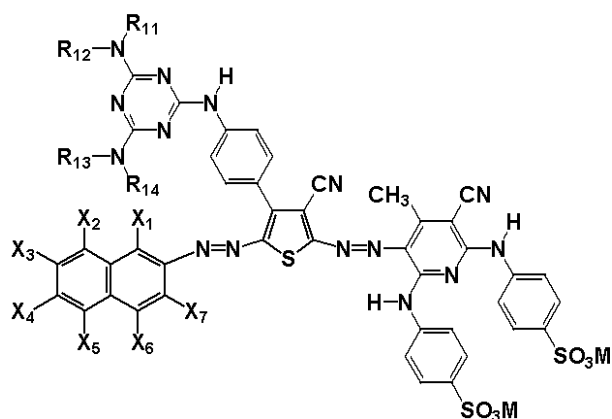
(一般式 (3-1) 中、R₁₁、R₁₂、R₁₃、及び R₁₄ は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ 及び X₇ はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

< 4 >

前記一般式 (1) 又は (2-1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (4-1) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする < 1 > 又は < 2 > に記載の水溶液。

【化 4】

一般式 (4 - 1)



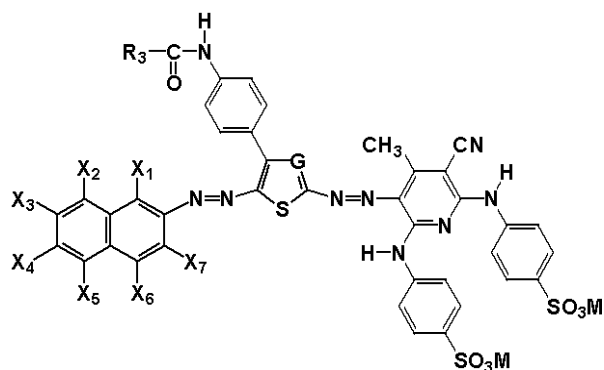
(一般式 (4 - 1) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、及び R_{14} は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

< 5 >

前記一般式 (1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (2 - 2) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする < 1 > に記載の水溶液。

【化 5】

一般式 (2 - 2)



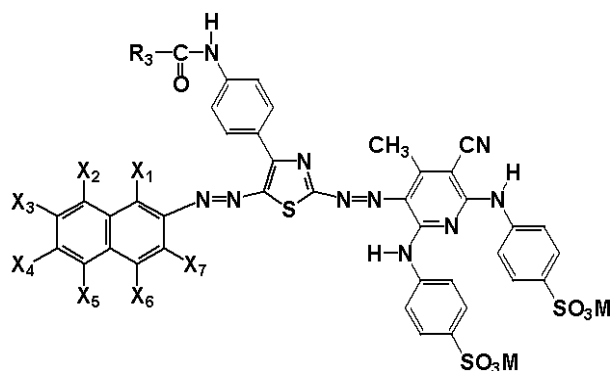
(一般式 (2 - 2) 中、G は窒素原子又は $-C(R_2)=$ を表す。 R_2 は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 R_3 は、1 価の置換基を表す。M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

< 6 >

前記一般式 (1) 又は (2 - 2) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (3 - 2) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする < 1 > 又は < 5 > に記載の水溶液。

【化 6】

一般式 (3-2)



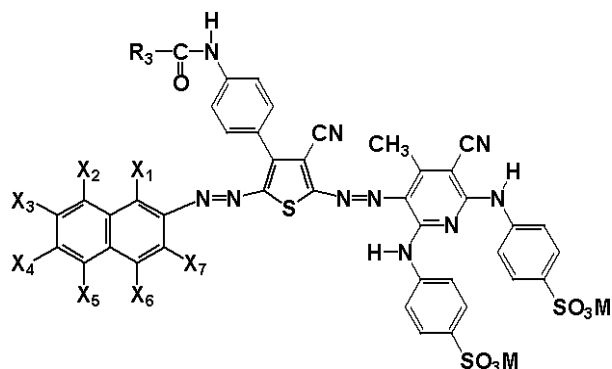
(一般式 (3-2) 中、 R_3 は 1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

< 7 >

前記一般式 (1) 又は (2-2) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (4-2) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする < 1 > 又は < 5 > に記載の水溶液。

【化 7】

一般式 (4-2)



(一般式 (4-2) 中、 R_3 は、1 価の置換基を表す。 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 、 X_6 及び X_7 は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

< 8 >

前記一般式 (1)、(2-1)、(2-2)、(3-1)、(3-2)、(4-1)、又は (4-2) で表されるアゾ化合物において、少なくとも 1 つの M がリチウムイオンであることを特徴とする < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の水溶液。

< 9 >

更に、(c) pH 調整剤を含有することを特徴とする < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 項に記載の水溶液。

< 10 >

前記一般式 (1)、(2-1)、(2-2)、(3-1)、(3-2)、(4-1)、(4-2) で表されるアゾ化合物が、少なくとも 3 つ以上のイオン性親水性基を有することを特徴とする < 1 > ~ < 9 > のいずれか 1 項に記載の水溶液。

< 11 >

pH が 7.0 ~ 9.0 であることを特徴とする < 1 > ~ < 10 > のいずれか 1 項に記載の水溶液。

< 12 >

< 1 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 項に記載の水溶液を含有するインクジェット記録用インクを充填したインクジェット記録用インクカートリッジ。

< 1 3 >

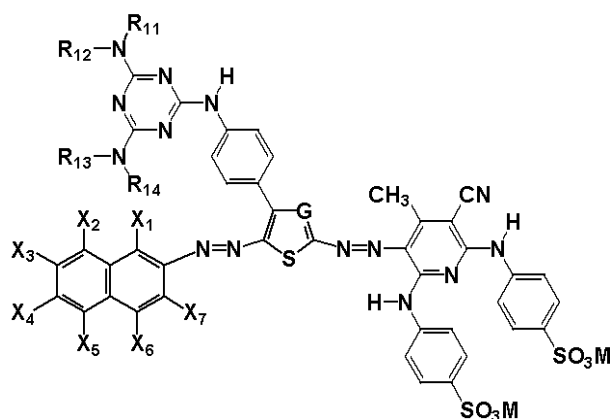
< 1 > ~ < 1 1 > のいずれか 1 項に記載の水溶液を含有するインクジェット記録用インクを用いて、被記録材に着色画像を形成したインクジェット記録物。

< 1 4 >

下記一般式 (2 - 1) で表されるアゾ化合物又はその塩。

【化 8】

一般式 (2 - 1)



(一般式 (2 - 1) 中、G は窒素原子又は - C (R₂) = を表す。R₂ は、水素原子、スルホ基、カルボキシ基、置換若しくは無置換のカルバモイル基、又はシアノ基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ 及び X₇ はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。R₁₁、R₁₂、R₁₃、及び R₁₄ は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。

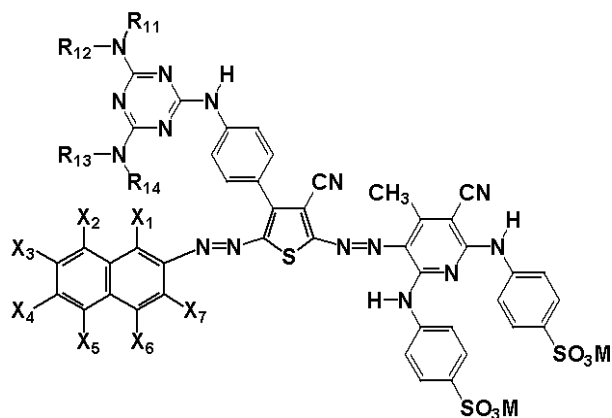
)

< 1 5 >

前記一般式 (2 - 1) で表されるアゾ化合物が、下記一般式 (4 - 1) で表されるアゾ化合物であることを特徴とする < 1 4 > に記載のアゾ化合物又はその塩。

【化 9】

一般式 (4 - 1)



(一般式 (4 - 1) 中、R₁₁、R₁₂、R₁₃、及び R₁₄ は、それぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。X₁、X₂、X₃、X₄、X₅、X₆ 及び X₇ はそれぞれ独立に水素原子、又は 1 価の置換基を表す。M はそれぞれ独立に水素原子又は一価のカウンターカチオンを表す。)

本発明は、上記< 1 > ~ < 1 5 >に係る発明であるが、以下、それ以外の事項（例えば、下記〔 1 〕 ~ 〔 1 8 〕）についても記載している。

〔 1 〕

（ a ）防腐剤と、（ b ）下記一般式（ 1 ）で表されるアゾ化合物又はその塩を少なくとも 1 種とを含有し、（ b ）の含有量が 1 質量 % ~ 2 5 質量 % である水溶液。