

(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2019-77738

(P2019-77738A)

(43) 公開日 令和1年5月23日(2019.5.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09B 43/16 (2006.01)	C09B 43/16 C L A	2C056
C09B 67/20 (2006.01)	C09B 67/20 C S P K	2H186
C09B 67/44 (2006.01)	C09B 67/44 A	4J039
C09D 11/328 (2014.01)	C09D 11/328	
B41M 5/00 (2006.01)	B41M 5/00 1 2 0	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-203188 (P2017-203188)

(22) 出願日 平成29年10月20日 (2017.10.20)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目1番1号

(72) 発明者 武藤 瞳

東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内

(72) 発明者 永塚 真也

東京都北区志茂3-31-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内

Fターム(参考) 2C056 EA13 FC02

2H186 BA11 DA12 FA13 FA18 FB07

FB11 FB17 FB25 FB29 FB30

FB31 FB50 FB53

4J039 BC39 BE06 BE12 BE19 BE22

BE30 EA17 EA35 GA24

(54) 【発明の名称】 アゾ化合物又はその塩、及びインク

(57) 【要約】

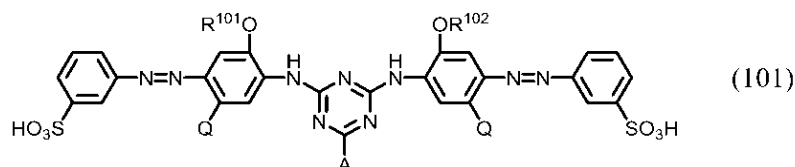
【課題】

耐光性に優れる記録画像が得られる水溶性の化合物、及びそれを含有する各種の記録用、特にインクジェット記録用のイエローインクの提供。

【解決手段】

下記式(101)で表される化合物又はその塩。

【化1】



(式中、Qはハロゲン原子を表し、Aは、スルホ基で置換されたアルキルアミノ基を表す。R¹⁰¹及びR¹⁰²はそれぞれ独立にイオン性親水性基で置換されたアルキル基を表す。)

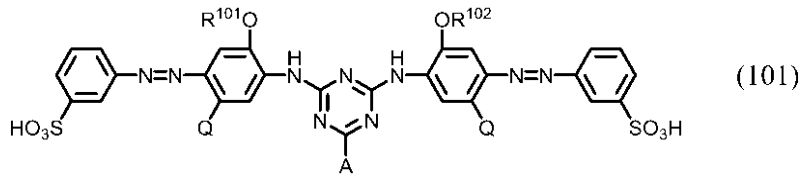
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (101) で表される化合物又はその塩。

【化 1】



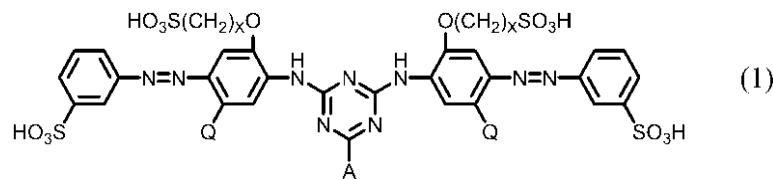
10

(式中、Q はハロゲン原子を表し、A は、スルホ基で置換されたアルキルアミノ基を表す。R¹⁰¹ 及び R¹⁰² はそれぞれ独立にイオン性親水性基で置換されたアルキル基を表す。)

【請求項 2】

上記式 (101) が、下記式 (1) で表される請求項 1 に記載の化合物又はその塩。

【化 2】



20

(式中、Q 及び A は、上記式 (101) におけるのと同じ意味を表し、x は 2 ~ 4 の整数を表す。)

【請求項 3】

式 (1) において、Q が塩素原子である請求項 2 に記載の化合物又はその塩。

【請求項 4】

式 (1) において、x が 3 である請求項 2 又は 3 に記載の化合物又はその塩。

【請求項 5】

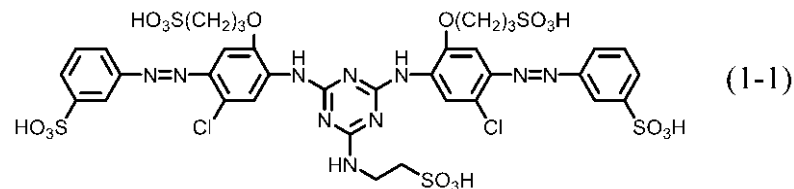
式 (1) において、A が、1つのスルホ基で置換されたアルキルアミノ基である請求項 2 ~ 4 いずれか一項に記載の化合物又はその塩。

30

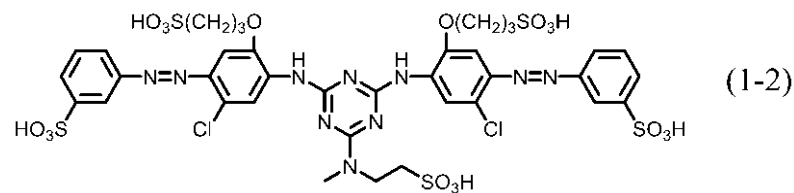
【請求項 6】

式 (1) で表わされる化合物が下記式 (1-1) 又は (1-2) で表わされる請求項 2 に記載の化合物又はその塩。

【化 3】



40



【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の化合物又はその塩を含有するインク。

【請求項 8】

水溶性有機溶剤をさらに含有する請求項 7 に記載のインク。

【請求項 9】

50

請求項 7 又は 8 に記載のインクのインクジェット記録における使用。

【請求項 10】

請求項 7 又は 8 に記載のインクの液滴を、記録信号に応じて吐出させて記録メディアに付着させる、インクジェット記録方法。

【請求項 11】

記録メディアが、普通紙又はインク受容層を有するシートである請求項 10 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 12】

(a) 請求項 1 ~ 6 いずれか一項に記載の化合物又はその塩、若しくは、

(b) 請求項 7 又は 8 に記載のインク、

のいずれかが付着した記録メディア。

10

【請求項 13】

請求項 7 又は 8 に記載のインクを含む容器が装填されたインクジェットプリンタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は水溶性のアゾ化合物又はその塩、それらを含むインク、それらを用いるインクジェット記録方法、インクジェットプリンタ、及びこれらが付着した記録メディアに関する。

【背景技術】

20

【0002】

各種カラー記録方法の中で、その代表的方法の 1 つであるインクジェットプリンタによる記録方法は、インクの吐出方式が各種開発されている。これらは、いずれもインクの液滴を発生させ、これを種々の記録メディア（紙、フィルム、布帛等）に付着させ記録を行う方法である。この方法は、記録ヘッドと記録メディアとが直接接触しないため、音の発生がなく静かである。また、小型化、高速化、カラー化が容易であるという特徴を有するため、近年急速に普及し、今後とも大きな伸長が期待されている。従来、万年筆、フェルトペン及びインクジェット等の各種の記録用インクに使用される色素は、水溶性と水不溶性の 2 種類の色素に大別される。水溶性の色素としては直接染料、酸性染料、及び反応染料等が挙げられる。また、水不溶性の染料としては顔料、分散染料、及び溶剤染料等が

30

【0003】

ここで耐光性とは、記録画像に含有される色素が太陽光、及び蛍光灯等の各種の光に暴露されることにより分解し、記録画像を変退色させるという現象に対する耐性のことである。インクジェット記録の特徴の 1 つとして、写真画質の記録画像が得られることが挙げられる。写真画質の記録画像を得る方法の 1 つとして、インク受容層を有する記録メディアの使用が挙げられる。そのようなインク受容層は、インクの乾燥を早め、また色にじみの少ない高画質な画像を得るために、一般には多孔性白色無機物を含有する。しかしながら、そのような記録メディアにおいて、光による変退色現象が顕著に観察される。この理由から記録画像の耐光性の向上は、インクジェット記録の分野における重要な技術課題の 1 つとされている。

40

【0004】

水溶性及び鮮明性に優れる公知のインクジェット用のイエロー色素として、特許文献 1 ~ 3 には、C . I . ダイレクト・イエロー 132 が開示されている。また、特許文献 4 には、各種の堅牢性に優れたインクジェット用のイエロー色素が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

50

- 【特許文献1】特開平11-70729号公報
 【特許文献2】特許第3346755号公報
 【特許文献3】特許第4100880号公報
 【特許文献4】国際公開第2011/122427号
 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、耐光性に優れる記録画像が得られる水溶性の化合物、及びそれを含有する各種の記録用、特にインクジェット記録用のイエローインクの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者等は上記課題を解決すべく、鋭意検討の結果、特定の下記式(101)で表される水溶性アゾ化合物又はその塩、及びそれを含有するインクが上記の課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

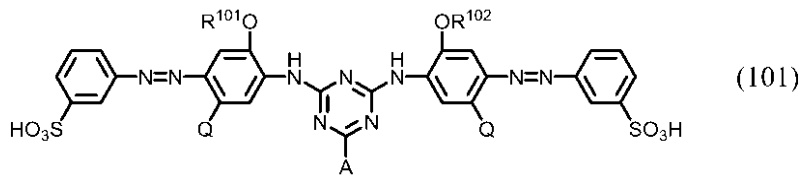
即ち本発明は、以下の1)~13)に関する。

1)

下記式(101)で表される化合物又はその塩。

【0009】

【化1】



【0010】

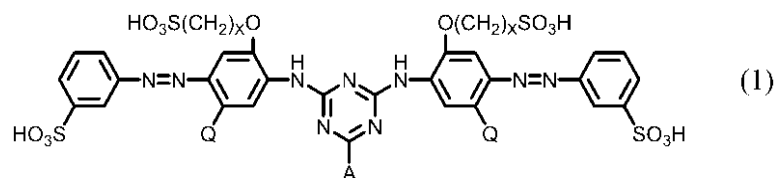
(式中、Qはハロゲン原子を表し、Aは、スルホ基で置換されたアルキルアミノ基を表す。R¹⁰¹及びR¹⁰²はそれぞれ独立にイオン性親水性基で置換されたアルキル基を表す。)

2)

上記式(101)が、下記式(1)で表される1)に記載の化合物又はその塩。

【0011】

【化2】



【0012】

(式中、Q及びAは、上記式(101)におけるのと同じ意味を表し、xは2~4の整数を表す。)

3)

式(1)において、Qが塩素原子である2)に記載の化合物又はその塩。

4)

式(1)において、xが3である2)又は3)に記載の化合物又はその塩。

5)

式(1)において、Aが、1つのスルホ基で置換されたアルキルアミノ基である2)~

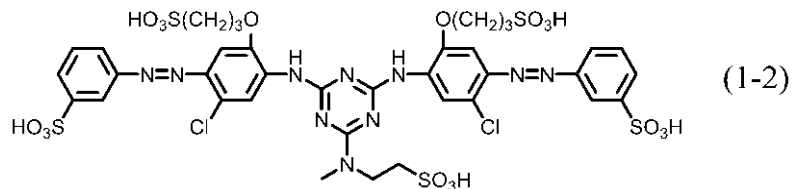
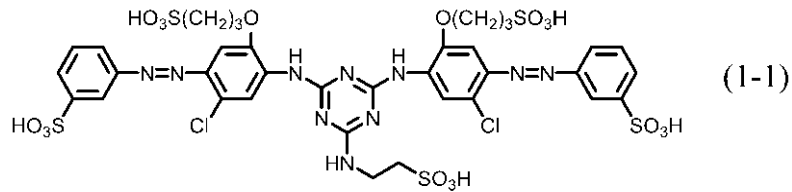
4)いずれか一項に記載の化合物又はその塩。

6)

式(1)で表わされる化合物が下記式(1-1)又は(1-2)で表わされる2)に記載の化合物又はその塩。

【0013】

【化3】



10

【0014】

7)

1) ~ 6) のいずれか一項に記載の化合物又はその塩を含有するインク。

8)

水溶性有機溶剤をさらに含有する7)に記載のインク。

20

9)

7) 又は 8) に記載のインクのインクジェット記録における使用。

10)

7) 又は 8) に記載のインクの液滴を、記録信号に応じて吐出させて記録メディアに付着させる、インクジェット記録方法。

11)

記録メディアが、普通紙又はインク受容層を有するシートである10)に記載のインクジェット記録方法。

12)

(a) 1) ~ 6) のいずれか一項に記載の化合物又はその塩、若しくは、

30

(b) 7) 又は 8) に記載のインク、

のいずれかが付着した記録メディア。

13)

7) 又は 8) に記載のインクを含む容器が装填されたインクジェットプリンタ。

【発明の効果】

【0015】

本発明により、耐光性に優れる記録画像が得られる水溶性の化合物、及びそれを含有する各種の記録用、特にインクジェット記録用のイエローインクが提供できた。

【発明を実施するための形態】

【0016】

40

上記式(101)で表される化合物又はその塩は、水溶性のイエロー色素である。本明細書においては特に断りがない限り、イオン性親水性基のうち酸性官能基は、実施例等を含めて遊離酸の形で表す。本明細書においては特に断りがない限り、イオン性親水性基を有する「化合物」は、「化合物又はその塩」の両方を含む意味として用いる。また、本明細書においては特に断りがない限り、「%」及び「部」は、実施例等も含めて質量基準である。

【0017】

式(101)で表される化合物中、Qはハロゲン原子を表し、ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。これらの中ではフッ素原子又は塩素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。

50

【0018】

式(101)中、Aはスルホ基で置換されたアルキルアミノ基を表す。アルキルアミノ基におけるアルキル基の炭素鎖は、C1 - C6が好ましく、C1 - C2であることがより好ましい。スルホ基の数は1乃至4が好ましく、1であることがより好ましい。スルホ基で置換されたアルキルアミノ基としては、例えば、スルホメチルアミノ基、スルホエチルアミノ基、スルホプロピルアミノ基、スルホ-n-ブチルアミノ基、スルホ-sec-ブチルアミノ基、スルホペンチルアミノ基、スルホヘキシルアミノ基、N-メチル-N-スルホメチルアミノ基、N-メチル-N-スルホエチルアミノ基、N-メチル-N-スルホプロピルアミノ基、N-エチル-N-スルホメチルアミノ基、N-プロピル-N-スルホメチルアミノ基、N-プロピル-N-スルホメチルアミノ基等が挙げられ、スルホエチルアミノ基、N-メチル-N-スルホエチルアミノ基が好ましい。

【0019】

式(101)中、R¹⁰¹及びR¹⁰²は、それぞれ独立にイオン性親水性基で置換されたアルキル基を表す。イオン性親水性基としては、スルホ基、カルボキシ基、ホスホ基等の酸性官能基、及び4級アンモニウム基から選択される基が挙げられる。これらの中ではスルホ基、カルボキシ基、及びホスホ基から選択される基であることが好ましく、スルホ基、及びカルボキシ基から選択される基がより好ましく、スルホ基がさらに好ましい。また、R¹⁰¹及びR¹⁰²におけるアルキル基部分の炭素数は、2~4の整数で表されるが、3であることが特に好ましい。また、アルキル基部分に置換するイオン性親水性基の置換数は特に制限されないが、通常1~5、好ましくは1~4、より好ましくは1~3、さらに好ましくは1又は2、特に好ましくは1である。R¹⁰¹及びR¹⁰²におけるイオン性親水性基で置換されたアルキル基の具体例としては、例えば、スルホメチル基、スルホエチル基、2,3-ジスルホプロピル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、5-スルホペンチル基、6-スルホヘキシル基、7-スルホヘブチル基、8-スルホオクチル基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、4-カルボキシブチル基、5-カルボキシペンチル基、6-カルボキシヘキシル基、7-カルボキシヘブチル基、8-カルボキシオクチル基、ホスホメチル基、ホスホエチル基、3-ホスホプロピル基、4-ホスホブチル基、5-ホスホペンチル基、6-ホスホヘキシル基、7-ホスホヘブチル基、8-ホスホオクチル基、トリメチルアンモニウムメチル基、トリメチルアンモニウムエチル基、3-トリメチルアンモニウムプロピル基、4-トリメチルアンモニウムブチル基、5-トリメチルアンモニウムペンチル基、6-トリメチルアンモニウムヘキシル基、7-トリメチルアンモニウムヘブチル基、8-トリメチルアンモニウムオクチル基、2-メチル-3-スルホプロピル基、2,2-ジメチル-3-スルホプロピル基、4-スルホシクロヘキシル基、2,5-ジスルホシクロヘキシルメチル基等が挙げられ、3-スルホプロピル基であることが好ましい。

【0020】

式(101)で表される化合物のうち、式(1)で表される化合物であるものが好ましい。

【0021】

式(1)中、Q及びAは、上記式(101)におけるのと同じ意味を表す。xは2~4の整数を表し、3が好ましい。

【0022】

式(1)で表される化合物のうち、式(1-1)及び(1-2)で表される化合物であるものが更に好ましい。

【0023】

上記全ての成分、及び事項について、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましく、より好ましいもの同士の組み合わせはさらに好ましい。

【0024】

上記インクの総質量に対する上記式(101)で表される化合物の総含有量は通常0.1~20%、好ましくは1~10%、より好ましくは2~8%である。

10

20

30

40

50

【0025】

上記式(101)で表される化合物は、例えば次のようにして製造することができる。なお下記式(2-1)から(6)において適宜使用されるQ、R¹⁰¹、R¹⁰²は、それぞれ上記式(101)におけるのと同じ意味を表す。

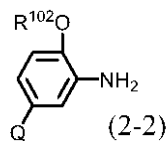
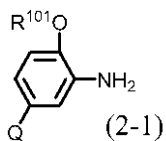
【0026】

特開2004-75719号公報に記載の方法に準じて、2-アミノ-4-ハロゲンフェノールを原料として得られる下記式(2-1)で表される化合物を、重亜硫酸ナトリウム及びホルマリンを用いて下記式(3)で表されるメチル- -スルホン酸誘導体に変換する。次いで、常法により、下記式(4)で表される3-アミノスルホン酸をジアゾ化し、先に得られた式(3)のメチル- -スルホン酸誘導体と、反応温度0~15、pH 4~6でカップリング反応を行い、引き続き、反応温度80~95、pH 10.5~11.5で加水分解反応を行うことにより、下記式(5-1)で表される化合物が得られる。また、式(2-1)の代わりに、式(2-2)で表される化合物を用いる以外は上記と同様にして、式(5-2)で表される化合物を得ることができる。

10

【0027】

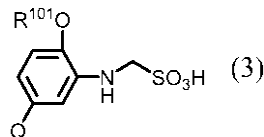
【化4】



20

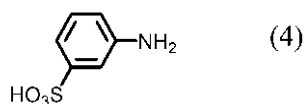
【0028】

【化5】



【0029】

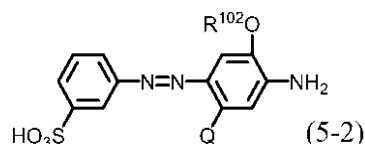
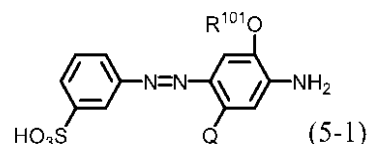
【化6】



30

【0030】

【化7】



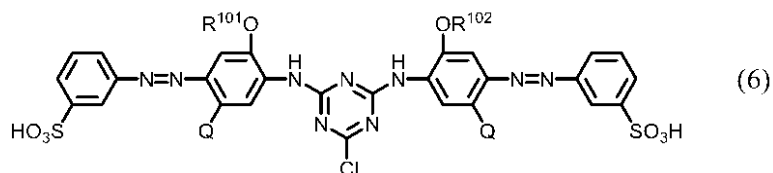
40

【0031】

上記式(5-1)の化合物(1当量)、式(5-2)の化合物(1当量)及びハロゲン化シアヌル(例えば塩化シアヌル、1当量)とを、反応温度15~45、pH 5~8で縮合することにより、下記式(6)の化合物が得られる。この反応は、例えば、上記式(5-1)又は式(5-2)の化合物の一方の1当量とハロゲン化シアヌル(1当量)とを反応させた後、得られた反応物に、残りの一方の1当量をさらに反応させることもできる。

【0032】

【化 8】



【 0 0 3 3 】

上記式(6)で表される化合物と、「H-A」で表される化合物とを、反応温度55～95、pH6～9で反応させることにより、脱HCl反応が起こり、上記式(101)で表される化合物を得ることができる。上記「H-A」で表される化合物は、スルホ基で置換されたアルキルアミンである。

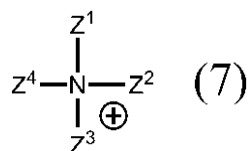
10

【 0 0 3 4 】

上記式(101)で表される化合物の塩としては、無機又は有機陽イオンとの塩が挙げられる。無機陽イオンの塩の具体例としてはアルカリ金属塩、例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等の塩；及びアンモニウム塩(NH₄⁺)が挙げられる。また、有機陽イオンとしては、たとえば下記式(7)で表される4級アンモニウムが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 3 5 】

【化 9】



20

【 0 0 3 6 】

上記式(7)中、Z¹～Z⁴はそれぞれ独立に水素原子、C1-C4アルキル基、ヒドロキシC1-C4アルキル基、又はヒドロキシC1-C4アルコキシC1-C4アルキル基を表し、Z¹～Z⁴の少なくとも1つは水素原子以外の基である。

30

【 0 0 3 7 】

Z¹～Z⁴におけるC1-C4アルキル基の具体例としてはメチル基、エチル基等が挙げられる。同様に、ヒドロキシC1-C4アルキル基の具体例としては、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、4-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基等が挙げられる。同様に、上記ヒドロキシC1-C4アルコキシC1-C4アルキル基の具体例としては、ヒドロキシエトキシメチル基、2-ヒドロキシエトキシエチル基、3-(ヒドロキシエトキシ)プロピル基、3-(ヒドロキシエトキシ)ブチル基、2-(ヒドロキシエトキシ)ブチル基等が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

上記塩の中ではナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属塩；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミンの塩等の有機4級アンモニウム塩；アンモニウム塩；等が好ましい。より好ましくはリチウム塩、ナトリウム塩、及びアンモニウム塩が挙げられる。一般に化合物の塩は、その塩の種類により溶解性等の物理的な性質、及び/又は、その塩を含有するインクの性能が変化するときのあることが知られている。このため目的とするインクの性能等に応じて、塩の種類を選択することも好ましく行われる。上記式(101)で表される化合物は、単一の塩；複数の塩の混合物；又は、遊離酸と、単一若しくは複数の塩の混合物；等のいずれとすることもできる。

40

【 0 0 3 9 】

50

上記式(101)で表される化合物は、互変異性体、幾何異性体、光学異性体、構造異性体など、各種異性体構造をとり得る場合があり、その場合、いずれかの構造、あるいはそれら複数が混在した状態で用いることも可能である。互変異性体とは、例えば一般的に知られる、一つの化合物が容易に一方から他に相互変換しうる2種以上の異性体として存在するものを示す。幾何異性体とは、例えば一般的に知られる、立体異性体の一種であり、有機化合物においてはシス-トランス異性体を示す。光学異性体とは、例えば一般的に知られる、立体異性体の一種であり、偏光面の回転の向きを異にする物質を示し、左対掌体、右対掌体、ラセミ体がある。構造異性体とは、例えば一般的に知られる、異性体の一つで、組成式は等しいが、原子の間の結合関係が異なる分子を示す。

【0040】

上記インクは、上記式(101)で表される化合物を水性媒体(水、又は水と水溶性有機溶剤との混合溶液)に溶解し、必要に応じインク調製剤を添加したものである。このインクをインクジェットインクとして使用するときには、無機不純物の含有量が少ないものを用いるのが好ましい。無機不純物とは、例えば、金属陽イオンの塩化物、例えば塩化ナトリウム；硫酸塩、例えば硫酸ナトリウム；等を意味する。式(101)で表される化合物の総質量に対して、無機不純物の総含有量は通常1質量%以下、下限値は0質量%、すなわち検出機器の検出限界以下とすることができる。色素中の無機不純物の含有量を減らす方法としては、例えば、逆浸透膜、晶析、及び懸濁精製等により、色素を精製する方法が挙げられる。

【0041】

上記水溶性有機溶剤は、染料の溶解；組成物の乾燥の防止(湿潤状態の保持)；組成物の粘度の調整；色素の記録メディアへの浸透の促進；組成物の表面張力の調整；組成物の消泡；等の効果を有するときがある。このため、上記インクは水溶性有機溶剤を含有するのが好ましい。

【0042】

水溶性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール等のC1-C4アルコール；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジン-2-オン又は1,3-ジメチルヘキサヒドロピリミド-2-オン等の複素環式ケトン；アセトン、メチルエチルケトン、2-メチル-2-ヒドロキシペンタン-4-オン等のケトン又はケトアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサンの環状エーテル；エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール等のC2-C6アルキレン単位を有するモノ、オリゴ、若しくはポリアルキレングリコール又はチオグリコール；トリメチロールプロパン、グリセリン、ヘキサン-1,2,6-トリオール等のポリオール(好ましくはトリオール)；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルカルビトール)、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールのC1-C4モノアルキルエーテル；-ブチロラクトン；ジメチルスルホキシド；等が挙げられる。

【0043】

なお、上記水溶性有機溶剤には、例えばトリメチロールプロパン等のように、常温で固体の物質も含まれている。すなわち、室温では固体であっても水溶性を示す物質であって、その物質を含有する水溶液が水溶性有機溶剤と同様の性質を示し、同じ効果を期待して

10

20

30

40

50

使用することができる物質は、本明細書においては水溶性有機溶剤とする。そのような物質としては、例えば、固体の多価アルコール類、糖類、及びアミノ酸類等が挙げられる。

【0044】

インク調整剤としては、例えば、防腐防黴剤、pH調整剤、キレート試薬、防錆剤、紫外線吸収剤、粘度調整剤、染料溶解剤、褪色防止剤、表面張力調整剤、消泡剤等の公知の添加剤が挙げられる。

【0045】

上記防腐防黴剤としては、例えば、有機硫黄系、有機窒素硫黄系、有機ハロゲン系、ハロアリルスルホン系、ヨードプロパギル系、N-ハロアルキルチオ系、ベンゾチアゾール系、ニトリル系、ピリジン系、8-オキシキノリン系、イソチアゾリン系、ジチオール系、ピリジジオキシド系、ニトロプロパン系、有機スズ系、フェノール系、第4アンモニウム塩系、トリアジン系、チアジアジン系、アニリド系、アダマンタン系、ジチオカーバメイト系、ブロム化インダノン系、ベンジルブロムアセテート系、無機塩系等の化合物が挙げられる。有機ハロゲン系化合物としては、例えばペンタクロロフェノールナトリウムが挙げられる。ピリジジオキシド系化合物としては、例えば2-ピリジンチオール-1-オキサイドナトリウムが挙げられる。イソチアゾリン系化合物としては、例えば、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-n-オクチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンマグネシウムクロライド、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オンカルシウムクロライド等が挙げられる。その他の防腐防黴剤としては、酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、アーケミカル社製の商品名プロクセルシリーズ(例えば、プロクセルGXL(S)及びXL-2(S)等)が挙げられる。

10

20

【0046】

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

30

【0047】

キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸2ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラシル二酢酸ナトリウム等が挙げられる。

【0048】

防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモニウム、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト等が挙げられる。

【0049】

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、桂皮酸系化合物、トリアジン系化合物、スチルベン系化合物が挙げられる。また、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤等も使用できる。

40

【0050】

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

【0051】

染料溶解剤としては、例えば尿素、 ϵ -カプロラクタム、エチレンカーボネート等が挙げられる。

【0052】

50

褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機系としては、ヒドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、及びヘテロ環類等が挙げられる。金属錯体系としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体等が挙げられる。

【0053】

表面張力調整剤としては、界面活性剤が挙げられる。界面活性剤は、例えばアニオン、両性、カチオン、及びノニオン等に分類することができる。

【0054】

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

10

【0055】

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

【0056】

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

20

【0057】

ノニオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル系；ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレンステアレート等のエステル系；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール等のアセチレングリコール（アルコール）系；日信化学工業株式会社製の商品名サーフィノール104、同82、同465、オルフィンSTG；SIGMA-ALDRICH社製の商品名Terigitol115-S-7；等が挙げられる。

30

【0058】

消泡剤としては、高酸化油系、グリセリン脂肪酸エステル系、フッ素系、シリコーン系化合物等が挙げられる。

40

【0059】

上記インクの総質量に対して、水溶性有機溶剤の含有量は通常0~60%、好ましくは10~50%である。同様にインク調製剤の含有量は通常0~20%、好ましくは0~15%である。上記インクは、上記式(101)で表される化合物、必要に応じて水溶性有機溶剤、及びインク調製剤を含有し、これら以外の残部は水である。

【0060】

上記インクの表面張力は通常25~70mN/m、好ましくは25~60mN/mであり、粘度は30mPa・s以下が好ましく、20mPa・s以下がより好ましい。

【0061】

上記インクは、上記の各成分を必要に応じて混合することにより調製することができる

50

。各成分を加える順序には特に制限はない。インクの調製に用いる水は、イオン交換水、蒸留水等の不純物が少ないものが好ましい。また、調製したインクに対してメンブランフィルター等を用いた精密濾過を行うことができる。上記インクをインクジェットインクとして使用するとき、ノズルの目詰まり等を防止する目的で、精密濾過を行うことが好ましい。精密濾過に使用するフィルターの孔径は通常 $1\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.8\ \mu\text{m} \sim 0.1\ \mu\text{m}$ である。

【0062】

上記インクは、印捺、複写、マーキング、筆記、製図、スタンプ、又は記録等の各種の用途に使用することができる。それらの用途の中でもインクジェット記録における使用に適する。

10

【0063】

上記インクジェット記録方法は、上記インクの液滴を、記録信号に応じて吐出させて記録メディアに付着させて記録を行う方法である。インクジェット方式としては、例えば、ピエゾ方式；サーマルインクジェット方式等が挙げられる。上記インクは、いかなる方式のインクジェットインクとしても使用できる。

【0064】

上記インクは、本発明により得られる効果を阻害しない範囲で、その色相を微調整する目的等からさらに公知のイエロー色素を含有することができる。また、例えば、ブラック、レッド及びグリーン等の各色のインクを調製する目的で、上記式(101)で表される化合物と、公知のマゼンタ及びシアン等の色素とを、併用することもできる。また、フルカラーの記録画像を得る目的で、上記インクと、マゼンタ、シアン、グリーン、ブルー(又はバイオレット)、レッド、ブラック等から選択される各色のインクとを併用することもできる。

20

【0065】

上記記録メディアとしては、インク受容層を有するものと、有さないものとの大別される。上記インクジェット記録方法に用いる記録メディアとしては、これらのいずれも好ましい。具体的な記録メディアとしては、例えば、紙、フィルム、繊維や布(セルロース、ナイロン、羊毛等)、皮革、カラーフィルター用基材等が挙げられる。インク受容層は、インクを吸収してその乾燥を早める等の作用を目的として、記録メディアに設置される。インク受容層は、例えば上記記録メディアにカチオン系ポリマーを含浸又は塗工する方法；インク中の色素を吸収できる無機微粒子を、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等の親水性ポリマーと共に、記録メディアの表面に塗工する方法；等により設置される。上記インク中の色素を吸収し得る無機微粒子としては、多孔質シリカ、アルミナゾル、及び特殊セラミックス等が挙げられる。このようなインク受容層を有する記録メディアは、通常インクジェット専用紙、インクジェット専用フィルム、光沢紙、光沢フィルム等と呼ばれる。インク受容層を有する記録メディアの代表的な市販品の例としては、キヤノン株式会社製、商品名プロフェッショナルフォトペーパー、キヤノン写真用紙・光沢プロ[プラチナグレード]、及び光沢ゴールド；セイコーエプソン株式会社製、商品名写真用紙クリスピー(高光沢)、写真用紙(光沢)；日本ヒューレット・パカード株式会社製、商品名アドバンスフォト用紙(光沢)；富士フイルム株式会社製、商品名画彩 写真仕上げPro；ブラザー工業株式会社製、商品名：写真光沢紙BP71G；等が挙げられる。また、インク受容層を有さない紙としては普通紙等が挙げられる。市販されている普通紙のうち、インクジェット記録用としては、両面上質普通紙(セイコーエプソン株式会社製)；PB PAPER GF-500(キヤノン株式会社製)；Multipurpose Paper、All-in-one Printing Paper(Hewlett Packard社製)等が挙げられる。また、プレーンペーパーコピー(PPC)用紙等も普通紙である。

30

40

【0066】

上記のうち、

(a)上記式(101)で表される化合物、若しくは、

50

(b) 上記式(101)で表される化合物を含有するインクが付着した記録メディアは、本発明の範囲に含まれる。

また、上記式(101)で表される化合物を含有するインクを含む容器が装填されたインクジェットプリンタも、本発明の範囲に含まれる。

【0067】

上記した全ての成分、及び事項について、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましく、より好ましいもの同士の組み合わせはさらに好ましい。

【0068】

本発明の上記式(101)で表される化合物は、水、及び水と水溶性有機溶剤との混合液に対する溶解性に優れる。また、本発明のインクは、例えばメンブランフィルターに対する濾過性が良好であるという特徴を有し、各種の記録メディアに記録したときに、非常に鮮明で、彩度及び印字濃度が高く、理想的な色相のイエロー色の画像を与える。このため、写真画質のカラー画像を、記録メディアに忠実に再現させることもできる。本発明のインクはさらに、長期間保存後の固体析出、物性変化、色相変化等もなく、貯蔵安定性が極めて良好である。また、本発明のインクは、乾燥による固体の析出が非常に起こりにくく、このため、インクジェットプリンタの噴射器(記録ヘッド)の目詰まりを生じることがない。さらに本発明のインクは、比較的長い時間間隔においてインクを再循環させて使用する連続式インクジェットプリンタにおいても、オンデマンド式インクジェットプリンタによる断続的な使用においても、物理的性質の変化を起こさない。

本発明のインクを使用して、インク受容層を有する記録メディアに記録した画像は、耐水性、耐湿性、耐オゾンガス性、耐擦性及び耐光性等の各種堅牢性、特に耐光性が良好である。この理由から、写真画質で記録した画像の長期保存安定性も優れる。また、本発明のインクを使用して、インク受容層を有さない記録メディアに記録した画像は、彩度、明度、及び印字濃度等の発色性にも優れる。

【実施例】

【0069】

以下に本発明を実施例により、さらに具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。実施例中、反応温度は反応系内の温度である。特に断りの無い限り、反応等の各種の操作は、いずれも攪拌下に行った。また、 max (最大吸収波長)は、 $\text{pH} 7 \sim 8$ の水溶液中での測定値であり、小数点以下1桁目を四捨五入して記載した。なお、実施例で得られた本発明の化合物の水に対する溶解度は、室温において 100 g/L 以上であった。

【0070】

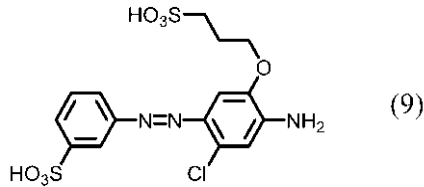
[実施例1]

(工程1)

3-アミノベンゼンスルホン酸17.3部を水酸化ナトリウムで $\text{pH} 6$ に調整しながら水200部に溶解し、次いで亜硝酸ナトリウム7.2部を加えた。この溶液を $0 \sim 10$ で、5%塩酸200部中に30分間かけて滴下した後、 10 以下で1時間攪拌してジアゾ化反応を行い、ジアゾ反応液を調製した。一方、2-(スルホプロポキシ)-5-クロロアニリン26.6部を、水酸化ナトリウムで $\text{pH} 7$ に調整しながら水130部に溶解し、 10.4 部の重亜硫酸ナトリウム及び 8.6 部の35%ホルマリンを用いて、常法によりメチル- -スルホン酸誘導体とした。得られたメチル- -スルホン酸誘導体を、先に調製したジアゾ反応液に加え、 $0 \sim 15$ 、 $\text{pH} 2 \sim 4$ で24時間攪拌した。反応液を水酸化ナトリウムで $\text{pH} 11$ とした後、同 pH を維持しながら $80 \sim 95$ で5時間攪拌し、さらに 100 部の塩化ナトリウムを加えて塩析し、析出固体を濾過分離することにより、下記式(9)で表されるアゾ化合物 100 部をウェットケーキとして得た。

【0071】

【化 1 0】



【 0 0 7 2】

〔工程 2〕

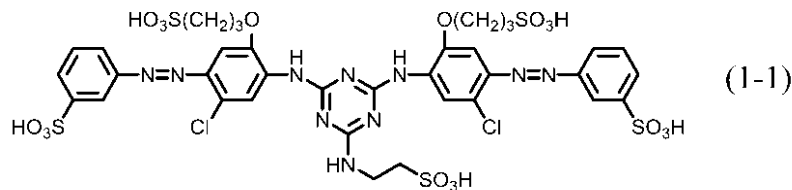
250部の氷水中にライオン社製、商品名：レオコールRTMTD90（界面活性剤）0.10部を加えて激しく攪拌し、その中に塩化シアヌル3.6部を添加し0~5で30分間攪拌し、懸濁液を得た。続いて、上記式（9）で表される化合物のウェットケーキ100部を水200部に溶解し、この溶液に上記の懸濁液を30分間かけて滴下した。滴下終了後pH6~8、25~45で6時間攪拌した。得られた液に、タウリン7.4部を加え、pH7~9、75~90で2時間反応させた。得られた反応液を20~25に冷却した後、この反応液に2-プロパノール2000部を加え、20~25で2時間攪拌することにより液を得た。得られた液から析出した固体をろ過分離することによりウェットケーキ47.4部を得た。このウェットケーキを80の熱風乾燥機で乾燥することにより下記式（1-1）で表される本発明の化合物のナトリウム塩（max:398.0nm）10.3部を得た。

10

20

【 0 0 7 3】

【化 1 1】



【 0 0 7 4】

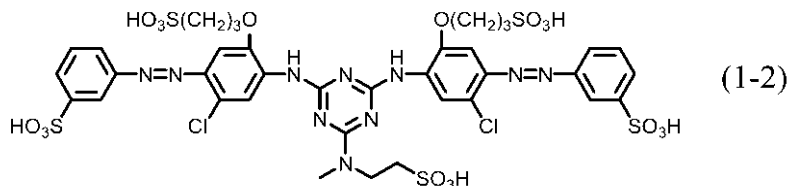
〔実施例 2〕

実施例1（工程2）において、タウリン7.4部を使用する代わりに、2-（メチルアミノ）エタン-1-スルホン酸8.2部を使用する以外は実施例1と同様にして、下記式（1-2）で表される本発明の化合物のナトリウム塩（max:406.0nm）11.4部を得た。

30

【 0 0 7 5】

【化 1 2】



40

【 0 0 7 6】

〔インクの調製〕

下記表1に示した各成分を混合して溶液とした後、0.45μmのメンブランフィルターで精密濾過することにより、試験用のインクを調製した。表中の数値は「部」である。

下記表1中、「aq.NaOH」が「残部」とは、各成分の混合液に25%水酸化ナトリウム水溶液と水とを加え、各液のpHを8.0~9.5に、且つ液の総量を100部に調製したことを意味する。

50

【 0 0 7 7 】

下記表 1 中の略号等は、以下の意味を表す。

式 (1 - 1) : 上記式 (1 - 1) で表される化合物。

式 (1 - 2) : 上記式 (1 - 2) で表される化合物。

式 (1 2) : 下記式 (1 2) で表される化合物。

D Y 1 3 2 : C . I . ダイレクトイエロー 1 3 2 。

E D T A 2 N a : エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム。

1 0 4 P G 5 0 : サーフィノール 1 0 4 P G 5 0 (エアープロダクツジャパン株式会社製) 。

【 0 0 7 8 】

10

【表 1】

成分	実施例		比較例	
	1	2	1	2
式(1-1)	3	-	-	-
式(1-2)	-	3	-	-
式(12)	-	-	3	-
DY132	-	-	-	3
グリセリン	5	5	5	5
尿素	5	5	5	5
N-メチル-2-ピロリドン	4	4	4	4
イソプロピルアルコール	3	3	3	3
ブチルカルビトール	2	2	2	2
タウリン	0.3	0.3	0.3	0.3
EDTA2Na	0.1	0.1	0.1	0.1
104PG50	0.1	0.1	0.1	0.1
aq. NaOH	残部	残部	残部	残部
合計	100	100	100	100

20

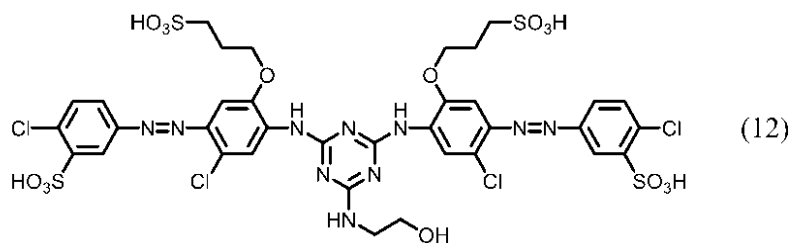
【 0 0 7 9 】

比較例 1 のインクが含有する式 (1 2) の色素化合物の構造を以下に示す。

【 0 0 8 0 】

30

【化 1 3】



【 0 0 8 1 】

40

[インクジェット記録]

実施例及び比較例のインクを、インクジェットプリンタ (キヤノン株式会社製、商品名 : P I X U S i p 7 2 3 0) を用いて、下記光沢紙 1 ~ 4 にインクジェット記録を行った。記録の際は、1 0 0 %、8 5 %、7 0 %、5 5 %、4 0 %、2 5 % 濃度の 6 段階の階調が得られるように画像パターンを作り、ハーフトーンの記録物を得た。得られた記録物を試験片として用い、下記試験を行った。

【 0 0 8 2 】

光沢紙 1 : キヤノン株式会社製、商品名 : キヤノン写真用紙・プラチナグレード (P T - 2 0 1) 。

光沢紙 2 : セイコーエプソン株式会社製、商品名 : 写真用紙クリスピーア。

50

光沢紙 3 : セイコーエプソン株式会社製、商品名 : 写真用紙 < 光沢 >

光沢紙 4 : ブラザー工業株式会社製、商品名 : B P 7 1 G。

【 0 0 8 3 】

[記録画像の測色]

記録画像の測色が必要なときは、X - r i t e社製の測色機、商品名 S p e c t r o E y eを用いて測色を行った。測色は濃度基準に A N S I A、視野角 2 度、光源 D 5 0 の条件で行った。

【 0 0 8 4 】

[キセノン耐光性試験]

各試験片をホルダ - を用い、キセノンウェザオメータ X L 7 5 [スガ試験機株式会社製] 中に設置し、温度 2 4 、湿度 6 0 % R H、1 0 0 k l u x 照度で 1 6 8 時間照射した。各試験片の 7 0 % 濃度の階調部分について、試験前後の反射濃度を測色した。得られた反射濃度から色素残存率を算出し、下記 4 段階の基準で評価した。色素残存率は、より大きい数値のものが、より優れる。評価結果を下記表 2 に示す。

10

【 0 0 8 5 】

[耐光性評価基準]

色素残存率が 9 0 % 以上 : A。

色素残存率が 8 5 % 以上 9 0 % 未満 : B。

色素残存率が 8 1 % 以上 8 5 % 未満 : C。

色素残存率が 8 1 % 未満 : D。

20

【 0 0 8 6 】

[色素残存率の算出式]

色素残存率 = (試験後の反射濃度 / 試験前の反射濃度) × 1 0 0 (%)。

【 0 0 8 7 】

【 表 2 】

耐光性 試験結果		光沢紙			
		1	2	3	4
実施例	1	B	B	B	B
	2	A	A	A	A
比較例	1	B	B	C	C
	2	C	D	C	C

30

【 0 0 8 8 】

表 2 から明らかなように、耐光性試験において、実施例 1 は、光沢紙 1 及び 2 においては比較例 1 と同等であったが、光沢紙 3 及び 4 においては優れた結果を示した。また、実施例 1 は、いずれの光沢紙において比較例 2 より優れた結果を示した。実施例 2 は全ての光沢紙において比較例 1 及び 2 より優れた結果を示した。この結果は、実施例 1 及び 2 が、比較例 1 及び 2 より同等以上の耐光性を有していることを示している。

【 産業上の利用可能性 】

40

【 0 0 8 9 】

イエロー色素である本発明の化合物、及びこれを含む本発明のインクは、耐光性が極めて優れた記録画像を与える。従って、本発明の化合物、及びこれを含むインクは、各種の記録用途、特にインクジェット記録用途に非常に有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
B 4 1 J	2/01	(2006.01)	B 4 1 M	5/00	1 0 0	
			B 4 1 J	2/01	5 0 1	