

(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2004-83610

(P2004-83610A)

(43) 公開日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00	C09D 11/00	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00	2H086
B41M 5/00	B41J 3/04	4J039
// C09B 29/48	C09B 29/48	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 103 頁)

(21) 出願番号	特願2002-242238 (P2002-242238)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成14年8月22日 (2002.8.22)		神奈川県南足柄市中沼210番地
(特許庁注：以下のものは登録商標)		(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
バブルジェット		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 栗宇 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクセット、インクカートリッジ、記録方法、プリンター及び記録物

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット記録において、吐出安定性が高く、得られる画像の色相、耐光性、耐水性に優れ、過酷な条件下での画像保存性を改良する。

【解決手段】 記録媒体に記録するために、複数の色相のインクを使用するカラーインクセットにおいて、少なくとも、イエローインクとして、maxが390nmから470nmにある、下記一般式(1)で表される着色剤を含有するインクセット、それを収容するインクカートリッジ、それを搭載するインクジェットプリンター及び画像記録方法。

一般式(1) $A - N = N - B$

式中、AおよびBはそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

複数の色相のインクを使用するカラーインクセットにおいて、少なくとも、イエローインクとして下記の着色剤を含有することを特徴とするインクセット。

該着色剤は λ_{max} が 390 nm から 470 nm にあり、 λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{max})$ と、 $\lambda_{max} + 70$ nm の吸光度 $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm})$ との比 $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{max})$ が、0.4 以下であり、該染料を、水性媒体中に溶解および/または分散してなるインクジェット記録用インクとし、該インクを反射型メディアに印画した後に、ステータス A フィルターを通して反射濃度を測定し、イエロー領域における反射濃度 (D_B) が、0.90 ~ 1.10 の点を 1 点そのインクの初期濃度として規定して、この印画物を、5 ppm のオゾン発生を常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度が初期濃度の 80% となるまでの時間から求めた強制褪色速度定数を定めたときに、該速度定数が $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下である染料である。

10

【請求項2】

染料の λ_{max} が 390 nm から 470 nm にあり、 λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{max})$ と、 $\lambda_{max} + 70$ nm の吸光度 $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm})$ との比 $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{max})$ が、0.2 以下であることを特徴とする請求項1記載のインクセット。

【請求項3】

染料の酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする請求項1または2記載のインクセット。

20

【請求項4】

複数の色相のインクを使用するカラーインクセットにおいて、少なくとも、イエローインクとして下記の着色剤を含有することを特徴とするインクセット。

該着色剤は λ_{max} が 390 nm から 470 nm にあって、下記一般式(1)で表される染料である。

一般式(1) $A - N = N - B$

式中、A および B はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

【請求項5】

少なくともイエローインクを、一体又は少なくともその一部を独立に収容しているカラーインクカートリッジにおいて、イエローインクとして、請求項1~4のいずれかに記載の着色剤を含有することを特徴とするインクカートリッジ。

30

【請求項6】

カラー印刷を行う際に、請求項1~4のいずれかに記載のインクセットを用いることを特徴とする画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、得られる画像の品質が高く、保存性にすぐれ、しかも吐出安定性に優れるインクジェット記録用インクセット、カートリッジ及び画像記録方法に関する。

40

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピューターの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶解型)インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性、臭気、安全性等の点から水性インクが主流となっ

50

ている。

【0003】

これらのインクジェット記録用インクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好なマゼンタ色相を有し、光堅牢性に優れた色素が強く望まれている。

【0004】

既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されている。しかし、未だに全ての要求を満足する色素は、発見されていないのが現状である。カラーインデックス(C.I.)番号が付与されているような、従来から良く知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相と堅牢性とを両立させることは難しい。堅牢性を向上させる染料として特開昭55-161856号公報に記載の芳香族アミンと5員複素環アミンから誘導されるアゾ染料が提案されている。しかし、これらの染料はイエロ-およびシアン領域に好ましくない色相を有しているために、色再現性を悪化させる問題を有していた。特開昭61-36362号および特開平2-212566号の各公報には、色相と光堅牢性の両立を目的としたインクジェット記録用インクが開示されている。しかし、各公報で用いている色素は、水溶性インクとして用いる場合には、水への溶解性が不十分である。また各公報に記載の色素をインクジェット用水溶性インクとして用いると、湿熱堅牢性にも問題が生じる。これらの問題を解決する手段として、特表平11-504958号に記載の化合物およびインク組成物が提案されている。また、さらに色相や光堅牢性を改良するためにピラゾリルアニリンアゾを用いたインクジェット記録用インクについて特願2000-80733号に記載されている。しかしながらこれらのインクジェット記録用インクでは、高温で長期間保存するような過酷な条件の場合や、窒素酸化物、オゾン等のガスが共存する場合に、画像の劣化が発生する場合があることが判明した。これらの点を改良するために、染料種の検討等が行われているが、ブルー等の2次色やグレーでは1種の染料を変更しただけでは、色相のバランスの崩れから、堅牢性の効果が十分観測されない。また、2種の染料を混合することによる相互作用のため、より堅牢性が悪化する場合があります。堅牢性を顕著に改良できるインクセット、カートリッジさらにはそれらを用いるプリンターや得られる高堅牢な印刷物が望まれていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明では、従って本発明が解決しようとする課題は、取り扱い性、臭気、安全性等の点から優れたインクであって、吐出安定性が高く、しかも得られる画像の色相、耐光性、耐水性にも優れ、細線の滲みなど画質についての欠点無く、過酷な条件下での画像保存性を改良することである。さらに長期間、あるいは過酷な条件下に経持したインクでも吐出安定性が高いインクセット、カートリッジ、画像記録方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは種々検討の結果、インクジェット記録用インクとして、特定のイエローインクを用いることにより、高温で長期間保存するような過酷な条件やガス等が共存する条件においても、画像劣化することなく、高堅牢な印刷物が得られることが判った。過酷な条件下及び/又はガス共存下での画像の劣化は、受像層に白色無機顔料を含有する受像紙において特に顕著であり、熱による劣化反応以外に白色無機顔料自体との反応や白色無機顔料に吸着したガス成分の影響があるものと推定している。

【0007】

即ち、本発明は、特定のイエローインクを、一体又は少なくともその一部を独立に収容しているインクカートリッジにおいて、マゼンタインク及びシアンインクを組み合わせ用

10

20

30

40

50

いたインクカートリッジに関するものである。更に本発明はこれらのインクセット又はインクカートリッジを用いたインクジェットプリンター及び画像記録方法に関するものである。

即ち、本発明は、下記の通りのインクセット、インクカートリッジ、インクジェットプリンター及び画像記録方法に関する。

【0008】

(1) 複数の色相のインクを使用するカラーインクセットにおいて、少なくとも、イエローインクとして下記の着色剤を含有することを特徴とするインクセット。

該着色剤は λ_{max} が 390 nm から 470 nm にあり、 λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{max})$ と、 $\lambda_{max} + 70$ nm の吸光度 $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm})$ との比 $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{max})$ が、0.4 以下であり、該染料を、水性媒体中に溶解および/または分散してなるインクジェット記録用インクとし、該インクを反射型メディアに印画した後に、ステータス A フィルターを通して反射濃度を測定し、イエロー領域における反射濃度 (D_B) が、0.90 ~ 1.10 の点を 1 点そのインクの初期濃度として規定して、この印画物を、5 ppm のオゾン発生可能オゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度が初期濃度の 80 % となるまでの時間から求めた強制褪色速度定数を定めたときに、該速度定数が $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下である染料である。

(2) 染料の λ_{max} が 390 nm から 470 nm にあり、 λ_{max} の吸光度 $I(\lambda_{max})$ と、 $\lambda_{max} + 70$ nm の吸光度 $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm})$ との比 $I(\lambda_{max} + 70 \text{ nm}) / I(\lambda_{max})$ が、0.2 以下であることを特徴とする上記 (1) 記載のインクセット。

(3) 染料の酸化電位が 1.0 V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする上記 (1) または (2) 記載のインクセット。

(4) 複数の色相のインクを使用するカラーインクセットにおいて、少なくとも、イエローインクとして下記の着色剤を含有することを特徴とするインクセット。

該着色剤は λ_{max} が 390 nm から 470 nm にあって、下記一般式 (1) で表される染料である。



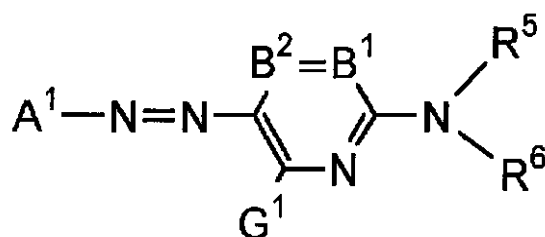
式中、A および B はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

(5) 複数の色相のインクを使用するカラーインクセットにおいて、少なくとも、マゼンタインクとして下記一般式 (M-I) で表される着色剤を含有し、及び/又は、シアンインクとして下記一般式 (C-I) で表される着色剤を含有することを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載のインクセット。

【0009】

【化 1】

一般式 (M-I)



【0010】

式 (M-I) 中、 A^1 は 5 員複素環ジアゾ成分 $A^1 - NH_2$ の残基を表す。 B^1 および B^2 は各々 $-CR^1 =$ および $-CR^2 =$ を表すか、またはいずれか一方が窒素原子、他方が $-CR^1 =$ もしくは $-CR^2 =$ を表す。 R^5 および R^6 は各々独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル

10

20

30

40

50

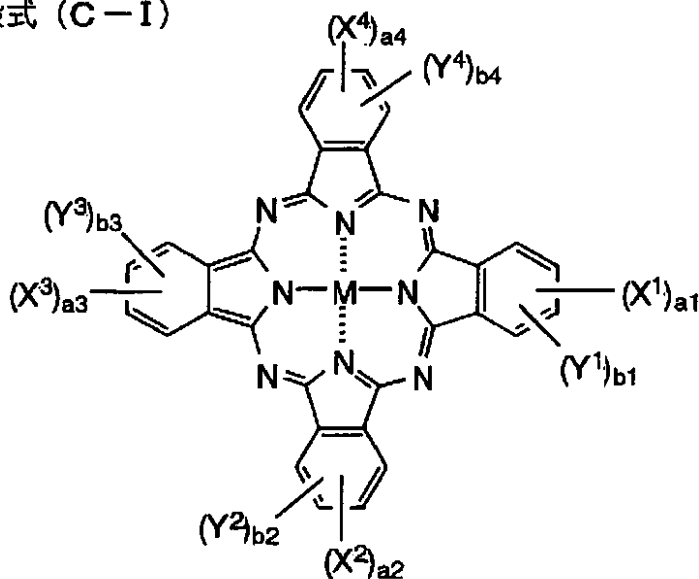
基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。G¹、R¹およびR²は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、複素環オキシ基、シリロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、アミノ基（複素環アミノ基、アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルもしくはアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、スルホ基、または複素環チオ基を表し、各基は更に置換されていても良い。R¹とR⁵、またはR⁵とR⁶が結合して5または6員環を形成しても良い。

10

【0011】

【化2】

一般式 (C-I)



20

30

【0012】

式 (C-I) 中、X¹、X²、X³ および X⁴ はそれぞれ独立に、それぞれ独立に -SO-Z¹、-SO₂-Z¹、-SO₂NR^{2 1}R^{2 2}、-CONR^{2 1}R^{2 2} または -CO₂R^{2 1} を表す。

Z¹ は、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。R^{2 1}、R^{2 2} はそれぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環基を表す。Y¹、Y²、Y³ および Y⁴ はそれぞれ独立に、一価の置換基を表す。

40

a₁ ~ a₄、b₁ ~ b₄ はそれぞれ X¹ ~ X⁴ および Y¹ ~ Y⁴ の置換基数を表す。a₁ ~ a₄ はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の数を表すが、全てが同時に 0 になることはない。b₁ ~ b₄ はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の数を表す。なお、a₁ ~ a₄ および b₁ ~ b₄ が 2 以上の数を表す時、複数の X¹ ~ X⁴ および Y¹ ~ Y⁴ はそれぞれそれぞれ同一でも異なってもよい。M は水素原子、金属原子またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物である。

50

【0013】

(6) 前記マゼンタインクが、2種以上の異なるインク濃度の複数のインクとしてカラーインクセットに搭載されており、1種のインク濃度に対して他種のインク濃度が0.05~0.5倍であることを特徴とする上記(1)~(5)のいずれかに記載のインクセット。

【0014】

(7) 前記シアンインクが2種以上の異なるインク濃度の複数のインクとしてカラーインクセットに搭載されており、1種のインク濃度に対して他種のインク濃度が0.05~0.5倍であることを特徴とする上記(1)~(6)のいずれかに記載のインクセット。

【0015】

(8) 少なくともイエローインクを、一体又は少なくともその一部を独立に収容しているカラーインクカートリッジにおいて、イエローインクとして、上記(1)~(7)のいずれかに記載の着色剤を含有することを特徴とするインクカートリッジ。

(9) 少なくともマゼンタインクとシアンインクとを、一体又は少なくともその一部を独立に収容しているカラーインクカートリッジにおいて、マゼンタインクとして、上記一般式(M-I)で表される着色剤を含有し、シアンインクとして、上記一般式(C-I)で表される着色剤を含有することを特徴とする上記(8)記載のインクカートリッジ。

【0016】

(10) 上記(1)~(7)のいずれかに記載のインクセットを用いたインクジェットプリンター。

【0017】

(11) カラー印刷を行う際に、上記(1)~(7)のいずれかに記載のインクセットを用いることを特徴とする画像記録方法。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下に本発明についてさらに詳細に説明する。

イエローインク

本発明における着色剤であるイエロー染料は、堅牢性、オゾンガスに対する堅牢性の点から、インクを反射型メディアに印画した後に、ステータスAフィルター(例えば、Xrite 310 TR濃測機)を通して反射濃度を測定し、イエロー領域における反射濃度(D_B)が、0.90~1.10の点を1点そのインクの初期濃度として規定して、この印画物を、5ppmのオゾン発生を常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その反射濃度が初期濃度の80%となるまでの時間(t)から求めた強制褪色速度定数(k)を $0.8 = e^{-k \cdot t}$ より定めたときに、該速度定数が $5.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下、好ましくは、 $3.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下、更に好ましくは、 $1.0 \times 10^{-2} [\text{hour}^{-1}]$ 以下に制御される。

また、該イエロー染料は、酸化電位が1.0V(vs SCE)よりも貴である染料が好ましく、1.1V(vs SCE)よりも貴である染料がさらに好ましく、1.2V(vs SCE)よりも貴である染料が特に好ましい。染料の種類としては、上記物性要件を満たすアゾ染料が特に好ましい。

酸化電位の値(E_{ox})は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry”(1954年 Interscience Publishers社刊)やA. J. Bard他著“Electrochemical Methods”(1980年 John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著“電気化学測定法”(1984年 技報堂出版社刊)に記載されている。

【0019】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリー

10

20

30

40

50

や直流ポーラログラフィーを用いてSCE（飽和カロメル電極）に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数10ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料（例えばハイドロキノン）を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中（染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$ ）で直流ポーラログラフィーにより測定した値（vs SCE）を染料の酸化電位とする。

【0020】

E_{ox}の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい（酸化電位が貴である）ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、イエロー染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

10

【0021】

また、本発明において使用する染料は、堅牢性が良好であると共に色相が良好であるということが好ましく、特に吸収スペクトルにおいて長波側の裾切れが良好であることが好ましい。このためmaxが390nmから470nmにあり、maxの吸光度I（max）と、max+70nmの吸光度I（max+70nm）との比I（max+70nm）/I（max）（以下、この比を比Iが、0.2以下であるイエロー染料が好ましく、0.1以下がさらに好ましい。該比の下限は0.01程度である。max等の数値は水溶液でのものである。

20

【0022】

このような酸化電位及び吸収特性を満足する染料として、下記一般式（1）で表されるものが好ましい。ただし、一般式（1）で表される化合物は、maxが390nmから470nmにあればよく、必ずしも上記酸化電位及びI（max+70nm）/I（max）を満足しなくともよい。尚、請求項1に記載のイエロー染料及び請求項4に記載の一般式（1）で表されるイエロー染料を総称する場合には、本発明のイエロー染料という。

30

一般式（1） $A - N = N - B$

式中、AおよびBはそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

前記複素環としては、5員環または6員環から構成された複素環が好ましく、単環構造であっても、2つ以上の環が縮合した多環構造であっても良く、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環を構成するヘテロ原子としては、N、O、S原子が好ましい。

【0023】

前記一般式（1）において、Aで表される複素環としては、5-ピラゾロン、ピラゾール、トリアゾール、オキサゾロン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、ピリドン、ピリジン、ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラゾロピリドン、メルドラム酸およびこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮環した縮合複素環が好ましい。中でも5-ピラゾロン、5-アミノピラゾール、ピリドン、2,6-ジアミノピリジン、ピラゾロアゾール類が好ましく、5-アミノピラゾール、2-ヒドロキシ-6-ピリドン、ピラゾロトリアゾールが特に好ましい。

40

【0024】

Bで表される複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソ

50

チアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でもピリジン、キノリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソキサゾールが好ましく、キノリン、チオフェン、ピラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールがさらに好ましく、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、1, 2, 4 - チアジアゾール、1, 3, 4 - チアジアゾールが特に好ましい。

10

【0025】

AおよびBに置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリーロキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基、イオン性親水性基が例として挙げられる。

20

【0026】

一般式(1)の染料を水溶性染料として使用する場合には、分子内にイオン性親水性基を少なくとも1つ有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましい。

30

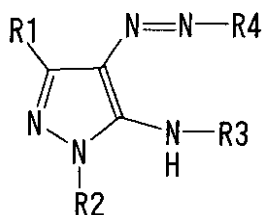
【0027】

一般式(1)で表される染料の中でも、一般式(2)、(3)、(4)の染料が好ましい。

【0028】

【化3】

一般式(2)



40

【0029】

一般式(2)中、R1およびR3は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基または

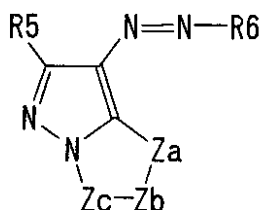
50

イオン性親水性基を表し、R₂は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基または複素環基を表し、R₄は複素環基を表す。

【0030】

【化4】

一般式(3)



10

【0031】

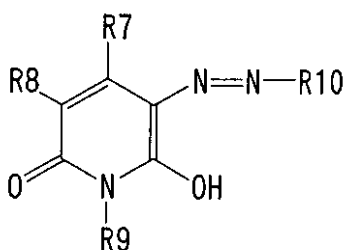
一般式(3)中、R₅は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、Z_aは-N=、-NH-、または-C(R₁₁)=を表し、Z_bおよびZ_cは各々独立して、-N=または-C(R₁₁)=を表し、R₁₁は水素原子または非金属置換基を表し、R₆は複素環基を表す。

20

【0032】

【化5】

一般式(4)



30

【0033】

一般式(4)において、R₇およびR₉は各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはイオン性親水性基を表し、R₈は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル、アリールスルホニル基、アシル基、アミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表し、R₁₀は複素環基を表す。

40

【0034】

前記一般式(2)、(3)および(4)中、R₁、R₂、R₃、R₅、R₇、R₈およびR₉が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基としては、炭素原子数が1乃至20のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、および4-スルホブチルが含まれる。

【0035】

50

R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、R 8 および R 9 が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が 5 乃至 12 のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が含まれる。

R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、R 8 および R 9 が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が 7 乃至 20 のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル、および 2 - フェネチルが含まれる。

【 0 0 3 6 】

R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、R 8 (Q : 追加しましたので、御確認願います。) および R 9 が表すアリアル基には、置換基を有するアリアル基および無置換のアリアル基が含まれる。前記アリアル基としては、炭素原子数が 6 乃至 20 のアリアル基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリアル基の例には、フェニル、p - トリル、p - メトキシフェニル、o - クロロフェニル、および m - (3 - スルホプロピルアミノ) フェニルが含まれる。

【 0 0 3 7 】

R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、R 8 および R 9 が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が 1 乃至 20 のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。

R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、R 8 および R 9 が表すアリアルチオ基には、置換基を有するアリアルチオ基および無置換のアリアルチオ基が含まれる。前記アリアルチオ基としては、炭素原子数が 6 乃至 20 のアリアルチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリアルチオ基の例には、フェニルチオおよび p - トリルチオが含まれる。

【 0 0 3 8 】

R 2 及び後述の R² で表される複素環基は、5 員または 6 員の複素環が好ましくそれらはさらに縮環していても良い。複素環を構成するヘテロ原子としては、N、S、O が好ましい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環はさらに置換されていてもよく、置換基の例としては、後述のアリアル基の置換基と同じものが挙げられる。好ましい複素環は、6 員の含窒素芳香族複素環であり、特にトリアジン、ピリミジン、フタラジンを好ましい例としてあげることが出来る。

【 0 0 3 9 】

R 8 が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。R 1、R 3、R 5、R 8 が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が 1 乃至 20 のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび 3 - カルボキシプロポキシが含まれる。

【 0 0 4 0 】

R 8 が表すアリアルオキシ基には、置換基を有するアリアルオキシ基および無置換のアリアルオキシ基が含まれる。前記アリアルオキシ基としては、炭素原子数が 6 乃至 20 のアリアルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリアルオキシ基の例には、フェノキシ、p - メトキシフェノキシおよび o - メトキシフェノキシが含まれる。R 8 が表すアシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が 2 乃至 20 のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン

10

20

30

40

50

性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミドおよび3,5-ジスルホベンズアミドが含まれる。

【0041】

R8が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1乃至20のスルホニルアミノ基が好ましい。前記スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。

R8が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

10

【0042】

R8が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1乃至20のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3,3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。

R7, R8, R9が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2乃至20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

20

【0043】

R2, R7, R8, R9が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

R8が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

30

【0044】

R8が表すアルキルスルホニルおよびアリールスルホニル基の例には、メチルスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。

R2, R8が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1乃至20のアシル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチルおよびベンゾイルが含まれる。

【0045】

R8が表すアミノ基には、置換基を有するアミノ基および無置換のアミノ基が含まれる。置換基の例にはアルキル基、アリール基、複素環基が含まれる。アミノ基の例には、メチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノおよび2-クロロアニリノが含まれる。

40

【0046】

R4, R6, R10で表される複素環基は、一般式(1)のBで表される置換されていてもよい複素環基と同じであり、好ましい例、さらに好ましい例、特に好ましい例も先述のものと同じである。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1乃至12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホンアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、前記アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有していてもよい。

【0047】

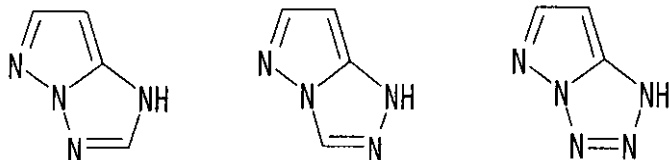
前記一般式(3)中、Zaは-N=、-NH-、または-C(R11)=を表し、Zbお

50

よび Z c は各々独立して、- N = または - C (R 1 1) = を表し、R 1 1 は水素原子または非金属置換基を表す。R 1 1 が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。前記置換基の各々は、R 1 が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式 (3) に含まれる 2 つの 5 員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

【 0 0 4 8 】

【 化 6 】



10

【 0 0 4 9 】

上記で説明した各置換基がさらに置換基を有していても良い場合の置換基の例としては、先述の一般式 (1) の複素環 A , B に置換しても良い置換基を挙げることが出来る。

【 0 0 5 0 】

前記一般式 (2) ~ (4) で表される染料を水溶性染料として使用する場合には、分子内にイオン性親水性基を少なくとも 1 つ有することが好ましい。前記一般式 (2) ~ (4) 中の、R 1、R 2、R 3、R 5、R 7、R 8 および R 9 の少なくともいずれかがイオン性親水性基である染料の他、前記一般式 (2) ~ (4) 中の、R 1 ~ R 1 1 がさらにイオン性親水性基を置換基として有する染料が含まれる。

20

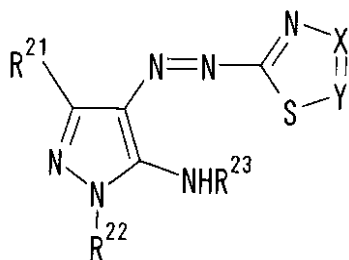
【 0 0 5 1 】

上記一般式 (2)、(3)、及び (4) のうち、好ましいものは一般式 (2) であるが、中でも下記一般式 (2 - 1) で表されるものが特に好ましい。

【 0 0 5 2 】

【 化 7 】

一般式 (2 - 1)



30

【 0 0 5 3 】

式 (2 - 1) 中、R²¹ 及び R²³ は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。R²² は、アリール基または複素環基を表す。X 及び Y は、一方は窒素原子を表し、他方は - C R²⁴ を表す。R²⁴ は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アリールオキシ基またはアシルアミノ基を表す。それぞれの置換基はさらに置換していてもよい。

40

一般式 (2 - 1) において、R²² が複素環基 (トリアジン環基、ピリミジン環基等) であることが好ましく、より好ましくはトリアジン環基、ピリミジン環基であり、特に好ましくはトリアジン環基である。更に一般式 (2 - 1) においてイオン性親水性基を有する染料が好ましく、かつ、R²² が複素環基 (トリアジン環基、ピリミジン環基等) である

50

ことがより好ましい。

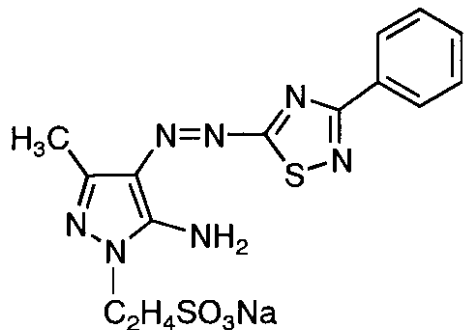
【0054】

以下に、本発明で使用される好ましい染料の具体例を示すが、本発明に用いられる染料は、下記の具体例に限定されるものではない。これらの化合物は特開平2-24191号、特開2001-279145号、特願2000-124832号を参考にして合成できる。

【0055】

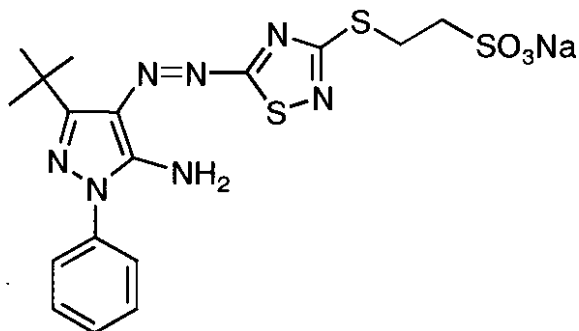
【化8】

YI-1



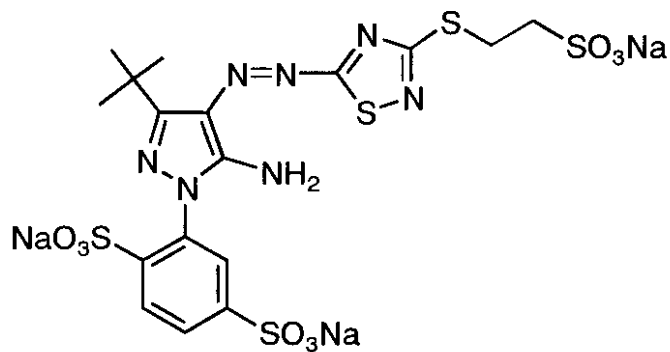
10

YI-2



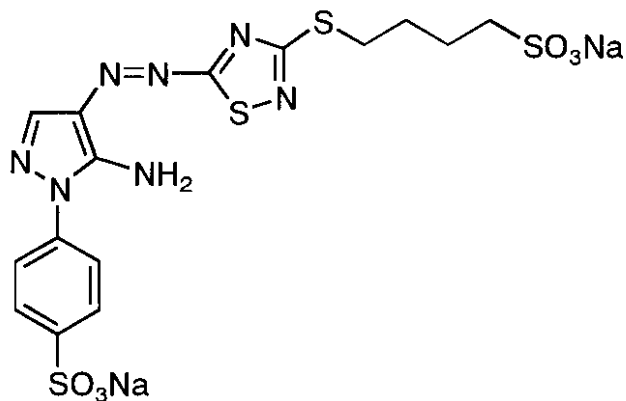
20

YI-3



30

YI-4



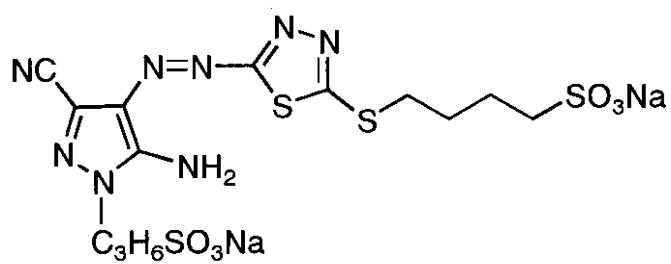
40

50

【 0 0 5 6 】

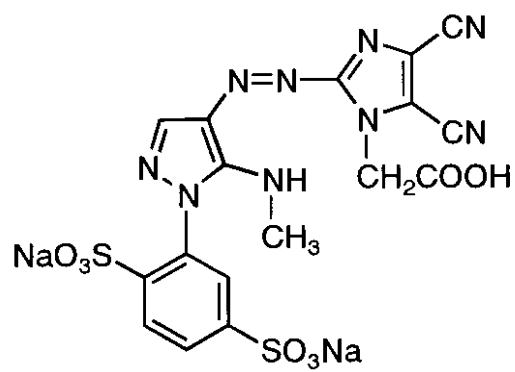
【 化 9 】

YI-5



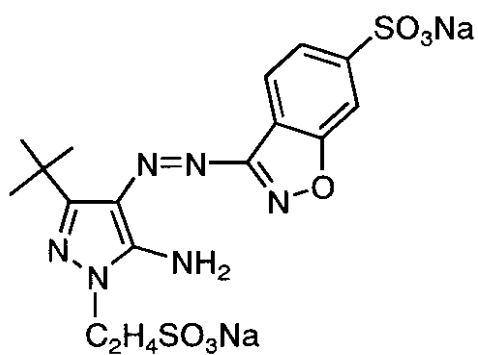
10

YI-6



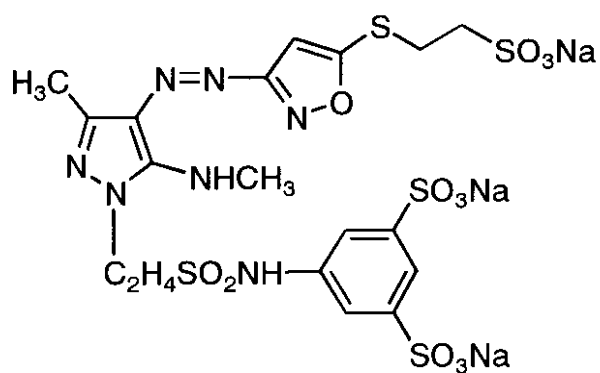
20

YI-7



30

YI-8

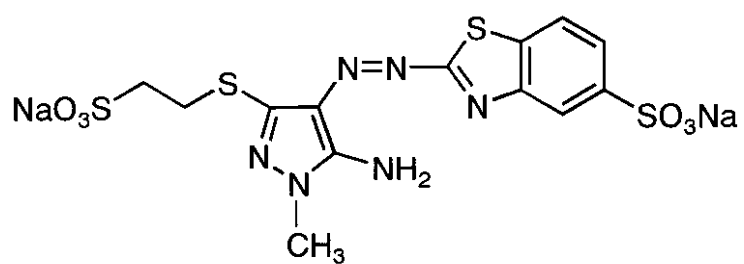


40

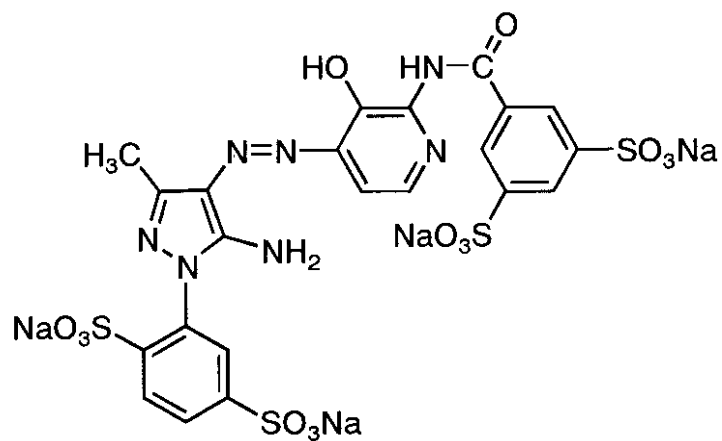
【 0 0 5 7 】

【 化 1 0 】

YI-9

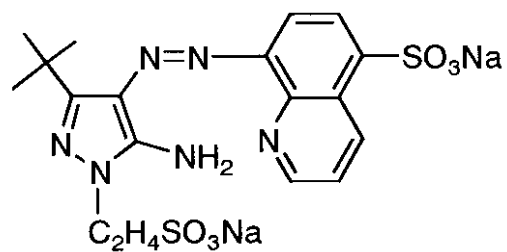


YI-10



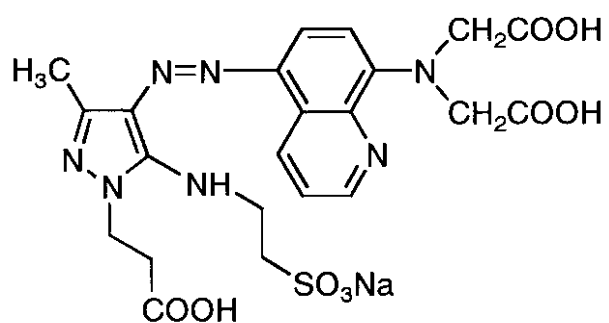
10

YI-11



20

YI-12

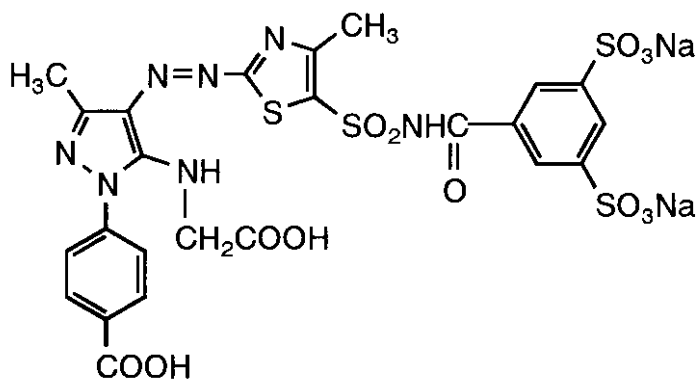


30

【 0 0 5 8 】

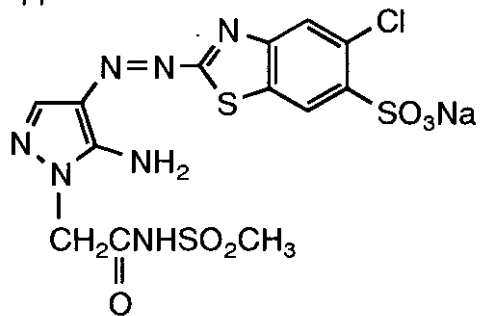
【 化 1 1 】

YI-13

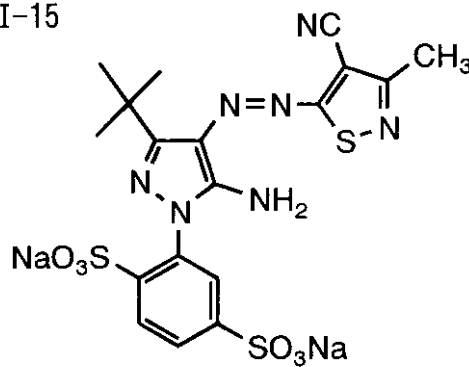


10

YI-14

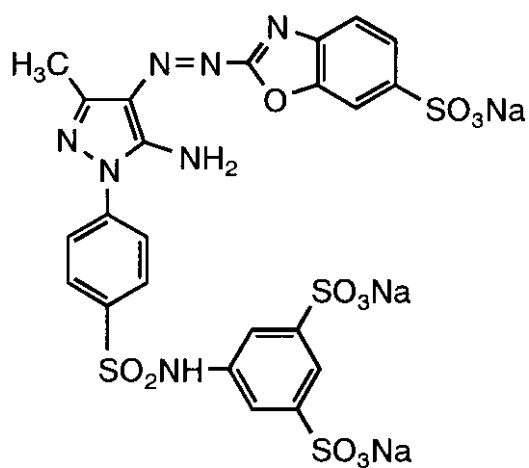


YI-15

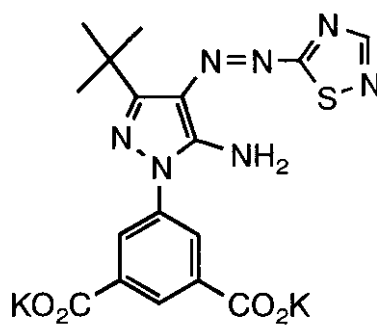


20

YI-16



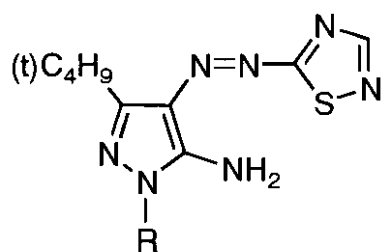
YI-17



30

【 0 0 5 9 】

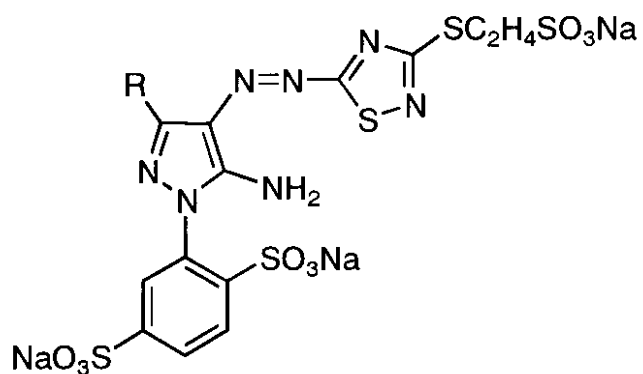
【 化 1 2 】



色素	R	
YI-18	CH ₃	10
YI-19	C ₃ H ₆ SO ₃ Na	
YI-20	H	
YI-21	C ₂ H ₄ CN	
YI-22		20
YI-23		
YI-24		30
YI-25		
YI-26		
YI-27		40

【 0 0 6 0 】

【 化 1 3 】



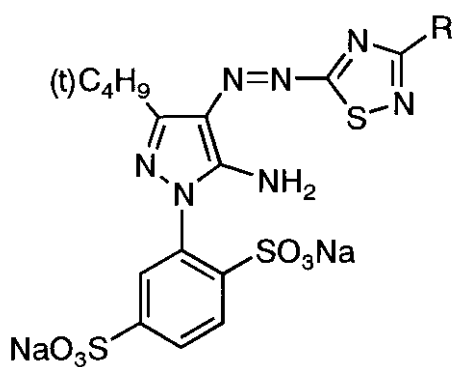
10

色素	R
YI-28	CH ₃
YI-29	
YI-30	OC ₂ H ₅

20

【 0 0 6 1 】

【 化 1 4 】



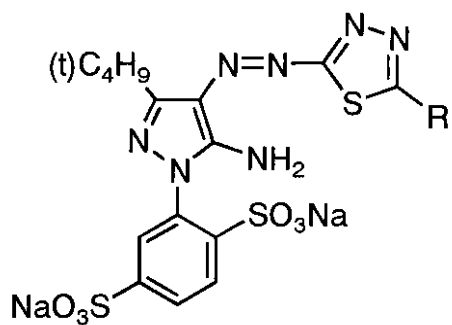
30

色素	R
YI-31	
YI-32	CH ₃
YI-33	SC ₂ H ₄ SO ₃ Na
YI-34	SO ₂ C ₂ H ₄ SO ₃ Na

40

【 0 0 6 2 】

【 化 1 5 】



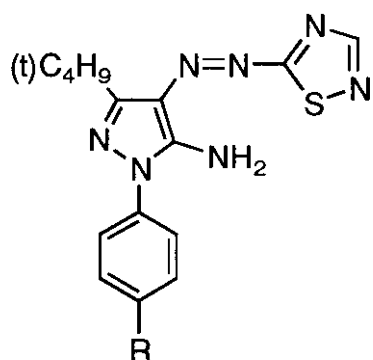
色素	R
YI-35	H
YI-36	CH ₃
YI-37	

10

【 0 0 6 3 】

20

【 化 1 6 】



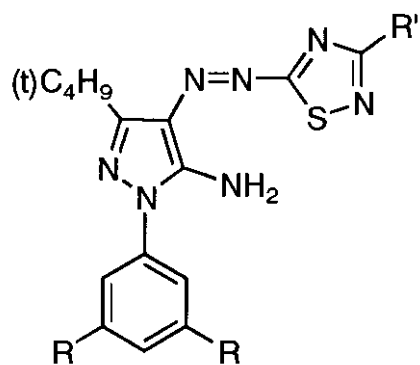
色素	R
YI-38	COOC ₄ H ₉
YI-39	CON(C ₄ H ₉) ₂
YI-40	SO ₂ NHC ₁₂ H ₂₅
YI-41	OC ₈ H ₁₇

30

40

【 0 0 6 4 】

【 化 1 7 】



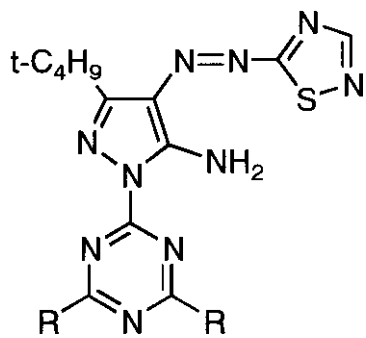
10

色素	R	R'
YI-42	CON(C ₄ H ₉) ₂	H
YI-43	COOC ₈ H ₁₇	H
YI-44	CON(C ₄ H ₉) ₂	
YI-45	CON(C ₄ H ₉) ₂	CH ₃
YI-46	H	
YI-47	H	SC ₈ H ₁₇

20

【 0 0 6 5 】

【 化 1 8 】



色素	R
YI-48	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOK}$
YI-49	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
YI-50	
YI-51	
YI-52	
YI-53	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$
YI-54	
YI-55	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$
YI-56	$-\text{NHC}_6\text{H}_{13}$
YI-57	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$

10

20

30

40

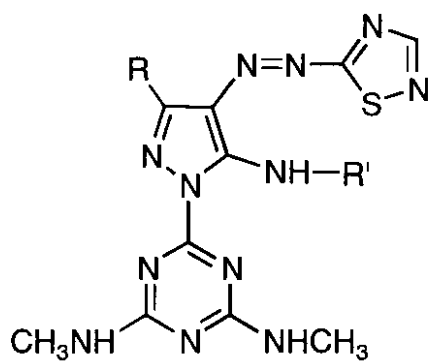
【 0 0 6 6 】

【 化 1 9 】

色素	Ar	
		10
YI-58		
YI-59		
YI-60		20
YI-61		
YI-62		30
YI-63		
YI-64		
YI-65		40

【 0 0 6 7 】

【 化 2 0 】



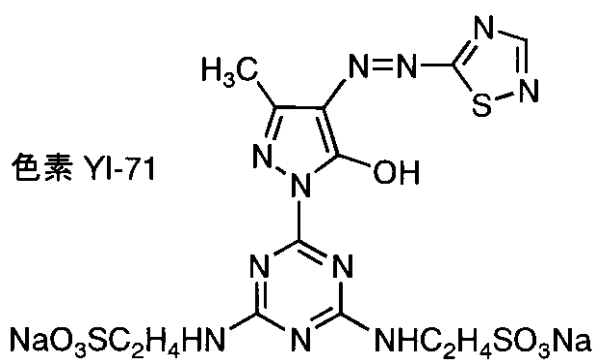
色素	R	R'
YI-66	Ph	H
YI-67	OC ₂ H ₅	C ₂ H ₅
YI-68	CH ₃	H
YI-69	t-C ₄ H ₉	H
YI-70	t-C ₄ H ₉	-C ₂ H ₄ COOH

10

20

【 0 0 6 8 】

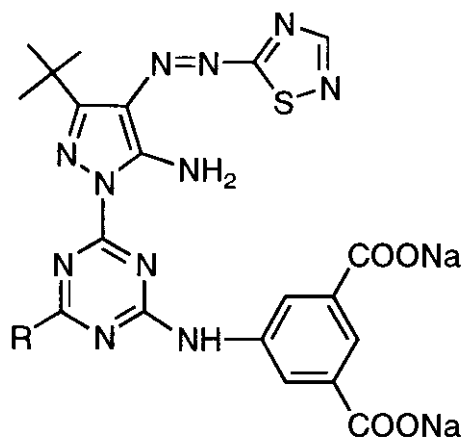
【 化 2 1 】



30

【 0 0 6 9 】

【 化 2 2 】



10

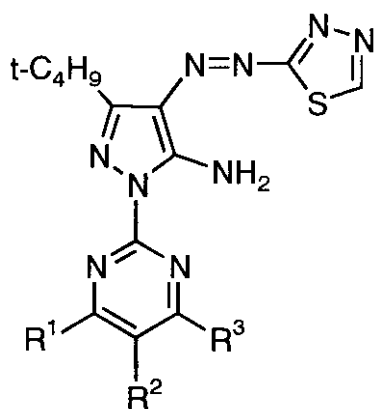
色素	R
YI-72	H
YI-73	OCH ₃
YI-74	OH
YI-75	SO ₃ Na
YI-76	F
YI-77	

20

【 0 0 7 0 】

【 化 2 3 】

30



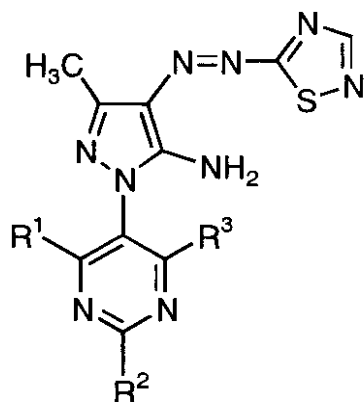
10

色素	R ¹	R ²	R ³
YI-78	Cl	Cl	Cl
YI-79	Cl	Cl	F
YI-80	Cl	-CONHPh	Cl

20

【 0 0 7 1 】

【 化 2 4 】



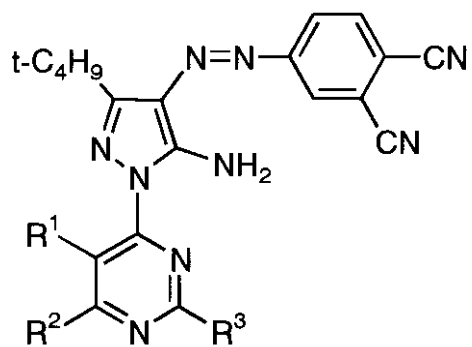
30

色素	R ¹	R ²	R ³
YI-81	F	H	H
YI-82	Cl	H	F

40

【 0 0 7 2 】

【 化 2 5 】

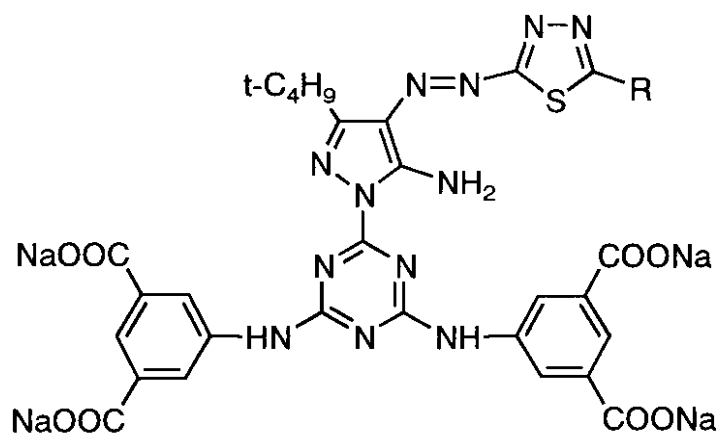


10

色素	R ¹	R ²	R ³
YI-83	H	F	F
YI-84	F	F	H

【 0 0 7 3 】

【 化 2 6 】



10

色素	R
YI-85	H
YI-86	CH ₃
YI-87	Ph
YI-88	SCH ₂ COONa
YI-89	SC ₂ H ₅
YI-90	SC ₄ H _{9-n}
YI-91	SCH ₂ CHMe ₂
YI-92	SCHMeEt
YI-93	SC ₄ H _{9-t}
YI-94	SC ₇ H _{15-n}
YI-95	SC ₂ H ₄ OC ₂ H ₅
YI-96	SC ₂ H ₄ OC ₄ H _{9-n}
YI-97	SCH ₂ CF ₃

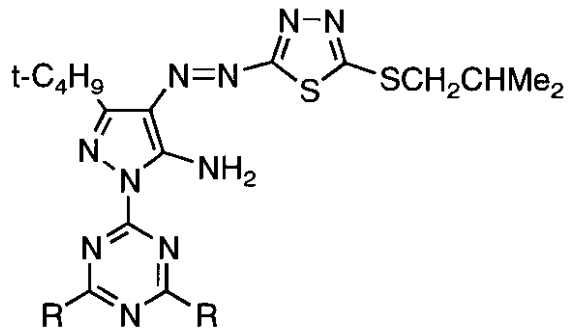
20

30

40

【 0 0 7 4 】

【 化 2 7 】



色素	R	
YI-98	-NHC ₂ H ₄ COOK	10
YI-99	-NHC ₂ H ₄ SO ₃ Na	
YI-100		
YI-101		20
YI-102		
YI-103		30
YI-104	-NHC ₆ H _{13-n}	
YI-105	-N(C ₄ H _{9-n}) ₂	
YI-106	-N(CH ₂ COONa) ₂	
YI-107		40
YI-108		50

【 0 0 7 5 】

本発明のインクジェット記録用インクは、本発明のイエロー染料を好ましくは、0.2 ~ 2.0質量%含有し、より好ましくは、0.5 ~ 1.5質量%含有する。

【0076】

マゼンタインク

本発明で好ましく用いられる上記一般式 (M - I) で表される着色剤について説明する。
一般式 (M - I) において、 A^1 は5員複素環基を表す。

B^1 および B^2 は各々 $=CR^1-$ 、 $-CR^2=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR^1-$ または $-CR^2=$ を表す。 R^5 および R^6 は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

10

【0077】

G^1 、 R^1 および R^2 は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、アミノ基 (アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

20

R^1 と R^5 、あるいは R^5 と R^6 が結合して5～6員環を形成しても良い。

【0078】

前記一般式 (M - 1) の染料について更に詳細に説明する。

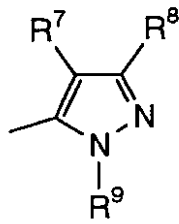
一般式 (M - 1) において、 A^1 は5員複素環基を表す。該複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。好ましくは含窒素5員複素環であり、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。好ましい複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環を挙げる事ができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式 (a) から (f) で表されるピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環が好ましい。

30

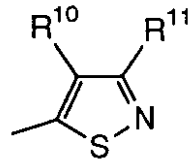
【0079】

【化28】

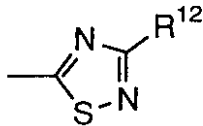
一般式(a)



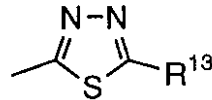
(b)



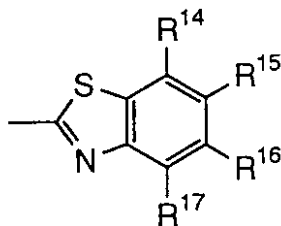
(c)



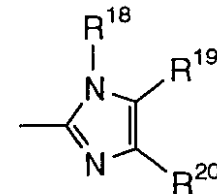
(d)



(e)



(f)



10

20

【0080】

上記一般式(a)から(f)において、R⁷からR²⁰は一般式(M-I)におけるG¹、R¹、R²と同じ置換基を表す。

一般式(a)から(f)のうち、好ましいのは一般式(a)、(b)で表されるピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましいのは一般式(a)で表されるピラゾール環である。

一般式(M-I)において、B¹およびB²は各々=C R¹-および-C R²=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=C R¹-または-C R²=を表すが、各々=C R¹-、-C R²=を表すものがより好ましい。

R⁵およびR⁶は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R⁵、R⁶は好ましくは、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基を挙げる事ができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。ただし、R⁵およびR⁶が同時に水素原子であることはない。

30

40

【0081】

G¹、R¹およびR²は各々独立して、水素原子または置換基を示し、該置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリーロキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキ

50

シカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、アルキルスルホニルアミノ基、アリアルスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、複素環チオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

G¹としては水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、複素環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリアルチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アミノ基（好ましくは、アニリノ基）、またはアシルアミノ基が最も好ましい。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

10

20

30

40

50

【0082】

R¹、R²として好ましいものは、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げる事ができる。該各置換基の水素原子は置換されていても良い。

R¹とR⁵、あるいはR⁵とR⁶が結合して5～6員環を形成しても良い。

A¹が置換基を有する場合、またはR¹、R²、R⁵、R⁶またはGの置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記G、R¹、R²で挙げた置換基を挙げる事ができる。

本発明の一般式(M-I)の染料が水溶性染料である場合には、A¹、R¹、R²、R⁵、R⁶、G¹上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

【0083】

本明細書において使用される用語（置換基）について説明する。これら用語は一般式(M-I)及び後述の一般式(M-Ia)における異なる符号間であっても共通である。

【0084】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

【0085】

脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。本明細書で、「置換アルキル基」等に用いる「置換」とは、「アルキル基」等に存在する水素原子が上記G¹、R¹、R²で挙げた置換基等で置換されていることを示す。

脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリアル部分はフェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げる事ができる。

【0086】

芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニル基またはナフチル基であることが好ましく、フェニル基が特に好ましい。芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6～16がさらに好ましい。

芳香族基の例には、フェニル基、p-トリル基、p-メトキシフェニル基、o-クロロフェニル基およびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基が含まれる。

【0087】

複素環基には、置換複素環基が含まれる。複素環基は、複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。前記複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましい。前記置換複素環基の置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。前記複素環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基、2-チアゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、2-ベンゾオキサゾリル基および2-フリル基が含まれる。

10

【0088】

カルバモイル基には、置換カルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

【0089】

アルコキシカルボニル基には、置換アルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

20

【0090】

アリールオキシカルボニル基には、置換アリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

【0091】

複素環オキシカルボニル基には、置換複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

30

アシル基には、置換アシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0092】

アルコキシ基には、置換アルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

40

【0093】

アリールオキシ基には、置換アリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0094】

複素環オキシ基には、置換複素環オキシ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で

50

記載の複素環が挙げられる。前記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0095】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0096】

アシルオキシ基には、置換アシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

10

【0097】

カルバモイルオキシ基には、置換カルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0098】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換アルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

20

【0099】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換アリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。前記アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0100】

アミノ基には、置換アミノ基が含まれる。該置換基としてはアルキル基、アリール基または複素環基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基には、置換アルキルアミノ基が含まれる。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が含まれる。

30

アリールアミノ基には、置換アリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールアミノ基の例としては、フェニルアミノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

複素環アミノ基には、置換複素環アミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

40

【0101】

アシルアミノ基には、置換アシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3,5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

【0102】

ウレイド基には、置換ウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1

50

～ 20 のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリアル基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3 - メチルウレイド基、3, 3 - ジメチルウレイド基および3 - フェニルウレイド基が含まれる。

【0103】

スルファモイルアミノ基には、置換スルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N, N - ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

【0104】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換アルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

10

【0105】

アリアルオキシカルボニルアミノ基には、置換アリアルオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリアルオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリアルオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリアルオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

【0106】

アルキルスルホニルアミノ基及びアリアルスルホニルアミノ基には、それぞれ置換アルキルスルホニルアミノ基及び置換アリアルスルホニルアミノ基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリアルスルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のアルキルスルホニルアミノ基及び炭素原子数が7～20のアリアルスルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルスルホニルアミノ基及びアリアルスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N - フェニル - メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3 - カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

20

【0107】

複素環スルホニルアミノ基には、置換複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニルアミノ基の例には、2 - チエニルスルホニルアミノ基、3 - ピリジルスルホニルアミノ基が含まれる。

30

【0108】

アルキルチオ基、アリアルチオ基及び複素環チオ基には、それぞれ置換アルキルチオ基、置換アリアルチオ基及び置換複素環チオ基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記アルキルチオ基、アリアルチオ基及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基、アリアルチオ基及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2 - ピリジルチオ基が含まれる。

40

【0109】

アルキルスルホニル基およびアリアルスルホニル基には、置換アルキルスルホニル基および置換アリアルスルホニル基が含まれる。アルキルスルホニル基およびアリアルスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基をあげる事ができる。

【0110】

複素環スルホニル基には、置換複素環スルホニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルホニル基の例には、2 - チエニルスルホニル基、3 - ピリジルスル

50

ホニル基が含まれる。

アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基には、それぞれ置換アルキルスルフィニル基および置換アリールスルフィニル基が含まれる。アルキルスルフィニル基およびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基をあげる事ができる。

【0111】

複素環スルフィニル基には、置換複素環スルフィニル基が含まれる。複素環としては、前記複素環基で記載の複素環が挙げられる。前記複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1~20の複素環スルフィニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジルスルフィニル基が含まれる。

10

【0112】

スルファモイル基には、置換スルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

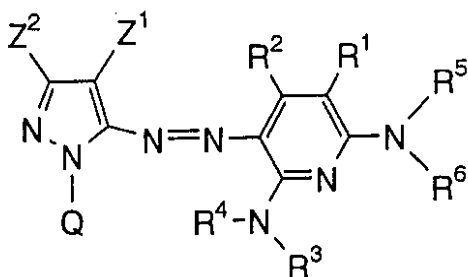
【0113】

本発明において、特に好ましい構造は、下記一般式(M-Ia)で表されるものである。
一般式(M-Ia)

【0114】

【化29】

20



【0115】

式中、R¹、R²、R⁵およびR⁶は一般式(M-I)と同義である。

R³およびR⁴は各々独立に水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、または複素環基が特に好ましい。

30

【0116】

Z¹はハメットの置換基定数p値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z¹はp値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2~20のアシル基、炭素数2~20のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基、炭素数1~20のカルバモイル基及び炭素数1~20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~20のアルキルスルホニル基、炭素数6~20のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

40

Z²は水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。Z²は好ましくは脂肪族基であり、更に好ましくは炭素数1~6のアルキル基であ

50

る。

Qは水素原子または置換基を表し、該置換基は脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でもQは5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。前記5～8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。そのような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられる。

【0117】

一般式(M-Ia)で説明した各置換基の水素原子は置換されていても良い。該置換基としては、一般式(M-I)で説明した置換基、 G^1 、 R^1 、 R^2 で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応また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年に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 p 値と 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(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 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包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(1a)の中には、ベンゼン誘導体ではない物も含まれるが、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 p 値を使用する。本発明において、 p 値をこのような意味で使用する。

【0118】

ハメット置換基定数 p 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、アリアルスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基))を例として挙げるができる。

ハメット p 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリアルオキシカルボニル基(例えば、 m -クロロフェノキシカルボニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、 n -プロピルスルフィニル)、アリアルスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、 N -エチルスルファモイル、 N,N -ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げるができる。

ハメット置換基定数 p 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、 N -エチルカルバモイル、 N,N -ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリアルオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の p 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリアル基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、およびヘテロ環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンゾイミダゾリル)を挙げるができる。

p 値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子など

10

20

30

40

50

が挙げられる。

【0119】

前記一般式(M-I)で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基の組み合わせは、R⁵およびR⁶として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、R⁵およびR⁶が共に水素原子であることは無い。

G¹として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

10

A¹のうち、好ましくはピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、さらにはピラゾール環、イソチアゾール環であり、最も好ましくはピラゾール環である。

B¹およびB²がそれぞれ =CR¹-、-CR²=であり、R¹、R²は各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基である。

【0120】

尚、前記一般式(M-I)で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

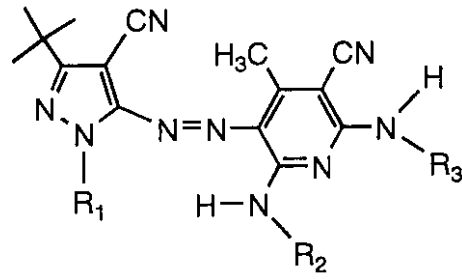
20

【0121】

前記一般式(M-I)で表される化合物(アゾ染料)の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0122】

【表1】



染料	R ₁	R ₂	R ₃
a-1			
a-2			
a-3			
a-4			
a-5			

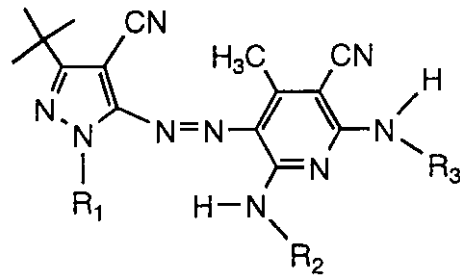
10

20

30

【 0 1 2 3 】

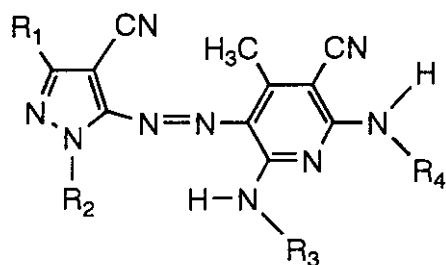
【 表 2 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	
a-6				10
a-7				
a-8				20
a-9				
a-10				30

【 0 1 2 4 】

【 表 3 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-11				
a-12				
a-13				
a-14				
a-15				
a-16				
a-17				

10

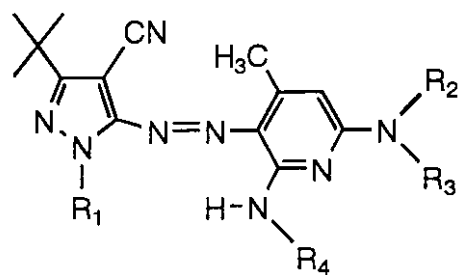
20

30

40

【 0 1 2 5 】

【 表 4 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-18				
a-19		-SO ₂ CH ₃		
a-20		-COCH ₃	C ₈ H ₁₇ (t)	C ₈ H ₁₇ (t)
a-21		-SO ₂ CH ₃		C ₈ H ₁₇ (t)
a-22		H		
a-23		H		
a-24		H		
a-25				

10

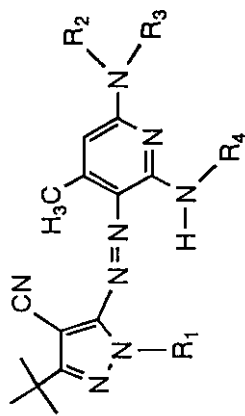
20

30

40

【 0 1 2 6 】

【 表 5 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-26				
a-27				
a-28				
a-29				
a-30				
a-31				

10

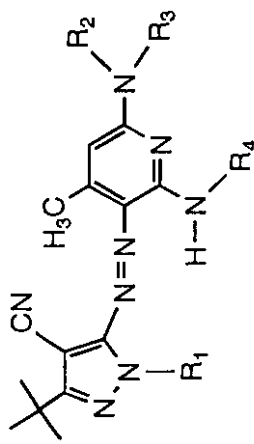
20

30

40

【 0 1 2 7 】

【 表 6 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-32				
a-33				
a-34				
a-35				

10

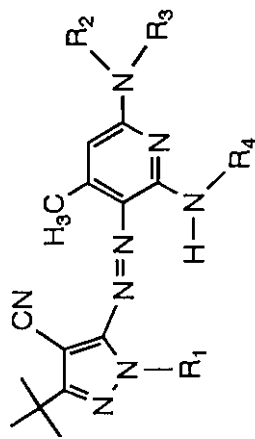
20

30

40

【 0 1 2 8 】

【 表 7 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
a-36				
a-37				
a-38				
a-39				
a-40				

10

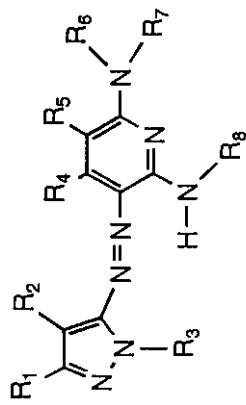
20

30

40

【 0 1 2 9 】

【 表 8 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
a-41		CN		H	CONH ₂	SO ₂ CH ₃		
a-42		Br		COOEt	H		C ₈ H ₁₇ (t)	COCH ₃
a-43		SO ₂ CH ₃		CONH ₂	H			
a-44		CN		H	H			SO ₂ CH ₃
a-45		Br		H	CONH ₂			
a-46		CN		CH ₃	H			

10

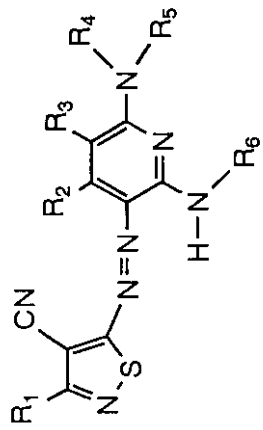
20

30

40

【 0 1 3 0 】

【 表 9 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-1	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-2	CH ₃	CH ₃	CN	H		
b-3	CH ₃	CH ₃	CONH ₂	H		
b-4	CH ₃	CH ₃	H	H		
b-5	CH ₃	H	CN	H		

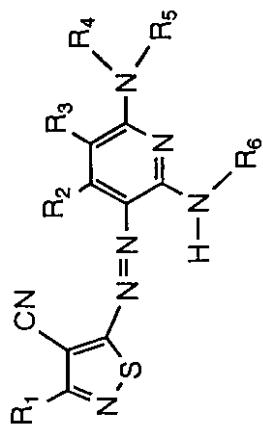
10

20

30

【 0 1 3 1 】

【 表 1 0 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
b-6	CH ₃	CH ₃	H			
b-7	CH ₃	CH ₃	H			
b-8	CH ₃	H	H	SO ₂ CH ₃		

10

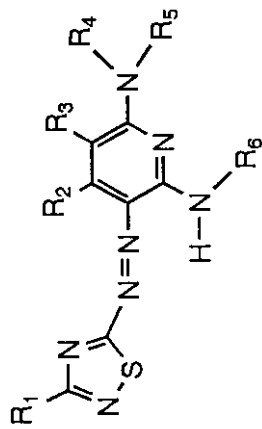
20

30

40

【 0 1 3 2 】

【 表 1 1 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
c-1	-SCH ₃	CH ₃	CN	H	C ₈ H ₁₇ (t)	
c-2		H	CONH ₂	H		
c-3		CH ₃	H			
c-4	-CH ₃	CH ₃	H			
c-5		H	H			C ₈ H ₁₇ (t)

10

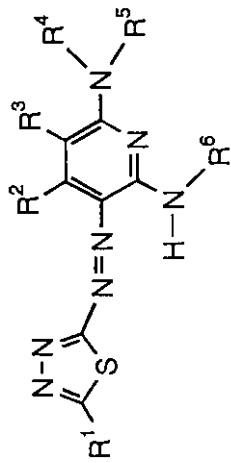
20

30

40

【 0 1 3 3 】

【 表 1 2 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
d-1	Me	CH ₃	CN	H		
d-2	Me	CH ₃	CN	H		
d-3	Me	H	H			
d-4	Ph	CH ₃	CONH ₂	H		
d-5	Ph	CH ₃	H			

10

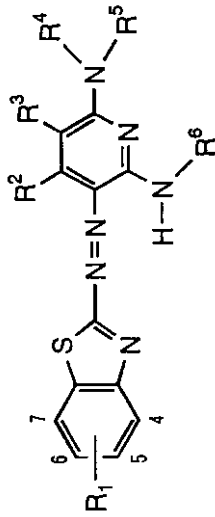
20

30

40

【 0 1 3 4 】

【 表 1 3 】



染料	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
e-1	5-Cl	CH ₃	CONH ₂	H	C ₆ H ₁₇ (t)	C ₆ H ₁₇ (t)
e-2	5,6-diCl	H	H			
e-3	5,6-diCl	CH ₃	H			COCH ₃
e-4	5-CH ₃	H	CN	H		
e-5	5-NO ₂	CH ₃	H	SO ₂ CH ₃		
f-1						
f-2						

【0135】

好ましいマゼンタインク組成物は、前記M-1のアゾ染料の少なくとも1種を、水性媒体中に溶解および/または分散してなり、アゾ染料を好ましくは、0.2~20質量%含有し、より好ましくは、0.5~15質量%含有する。

【0136】

本発明に用いられる前記M-1アゾ染料は、実質的に水溶性のものである。実質的に水溶性とは、20の水に2質量%以上溶解することを指す。

10
20
30
40
50

また、マゼンタインク組成物には、前記 M - 1 アゾ染料とともに他のマゼンタ色素を併用しうる。

併用しうるマゼンタ色素としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ色素（本発明の一般式（M - I）以外）；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン色素；例えばアリーリデン色素、スチリル色素、メロシアニン色素、オキソノール色素のようなメチン色素；ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素のようなカルボニウム色素、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系色素、例えばジオキサジン色素等のような縮合多環系色素等を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

【0137】

シアンインク

本発明のシアンインクとしての着色剤は、オゾン等の酸化性ガスとの反応性を下げる等の目的のために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位を 1.0 V (vs SCE) よりも貴とすることが望ましい。酸化電位は貴であるほど好ましく、酸化電位が 1.1 V (vs SCE) よりも貴であるものがより好ましく、 1.2 V (vs SCE) よりも貴であるものが最も好ましい。

【0138】

酸化電位の値 (E_{ox}) は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えば P. Delahay 著 "New Instrumental Methods in Electrochemistry" (1954年 Interscience Publishers 社刊) や A. J. Bard 他著 "Electrochemical Methods" (1980年 John Wiley & Sons 社刊)、藤嶋昭他著 "電気化学測定法" (1984年 技報堂出版社刊) に記載されている。

【0139】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$ モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、 0.1 mol dm^{-3} の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中 (染料の濃度は $0.001 \text{ mol dm}^{-3}$) で直流ポーラログラフィーにより測定した値 (vs SCE) を染料の酸化電位とする。

【0140】

E_{ox} の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、フタロシアニン骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。従って、置換基の電子求引性や電子供与性の尺度であるハメットの置換基定数 p 値を用いれば、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のように p 値が大きい置換基を導入することにより酸化電位をより

貴とすることができると言える。

【0141】

本発明においては、特に前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン系色素を用いることが好ましい。

本発明に用いる一般式(C-I)の化合物について、詳細に説明する。

一般式(C-I)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ 、スルホ基、 $-CONR_1R_2$ 、または $-CO_2R_1$ を表す。これらの置換基の中でも、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ および $-CONR_1R_2$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ および $-SO_2NR_1R_2$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。ここで、その置換基数を表す $a_1 \sim a_4$ のいずれかが2以上の数を表す場合、 $X_1 \sim X_4$ の内、複数存在するものは同一でも異なっても良く、それぞれ独立に上記のいずれかの基を表す。また、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 が全て $-SO_2-Z$ であり、かつ各Zは異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であってもよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_1R_2$ を含んでいてもよい。

10

【0142】

上記Zは、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。好ましくは、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基であり、その中でも置換アルキル基、置換アリール基、または置換複素環基が最も好ましい。

20

上記 R_1 、 R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のシクロアルキル基、置換もしくは無置換のアルケニル基、置換もしくは無置換のアラルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基を表す。なかでも、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、および置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、その中でも水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、または置換複素環基がさらに好ましい。但し、 R_1 、 R_2 がいずれも水素原子であることは好ましくない。

30

【0143】

R_1 、 R_2 および Z が表す置換もしくは無置換のアルキル基としては、炭素原子数が1~30のアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合(ラセミ体での使用)が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。中でも水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。なお、アルキル基の炭素原子数は置換基の炭素原子を含まず、他の基についても同様である。

40

【0144】

R_1 、 R_2 および Z が表す置換もしくは無置換のシクロアルキル基としては、炭素原子数が5~30のシクロアルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、不斉炭素を有する場合(ラセミ体での使用)が特に好ましい。置換基の例としては、後述のZ、 R_1 、 R_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、およびスルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していても良い。

【0145】

50

R₁、R₂ および Z が表す置換もしくは無置換のアルケニル基としては、炭素原子数が 2 ~ 30 のアルケニル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアルケニル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃ および Y₄ が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0146】

R₁、R₂ および Z が表す置換もしくは無置換のアラルキル基としては、炭素原子数が 7 ~ 30 のアラルキル基が好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、分岐のアラルキル基が好ましく、特に不斉炭素を有する場合（ラセミ体での使用）が特に好ましい。置換基の例としては、後述の Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃ および Y₄ が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基が染料の会合性を高め堅牢性を向上させるので特に好ましい。この他、ハロゲン原子やイオン性親水性基を有していてもよい。

【0147】

R₁、R₂ および Z が表す置換もしくは無置換のアリール基としては、炭素原子数が 6 ~ 30 のアリール基が好ましい。置換基の例としては、後述の Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃ および Y₄ が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。なかでも、染料の酸化電位を貴とし堅牢性を向上させるので電子吸引性基が特に好ましい。電子吸引性基としては、ハメットの置換基定数 p 値が正のものが挙げられる。なかでも、ハロゲン原子、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、または 4 級アンモニウム基が好ましく、シアノ基、カルボキシル基、スルファモイル基、カルバモイル基、スルホニル基、イミド基、アシル基、スルホ基、または 4 級アンモニウム基が更に好ましい。

【0148】

R₁、R₂ および Z が表す複素環基としては、5 員または 6 員環のものが好ましく、それらは更に縮環していてもよい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であってもよい。以下に R₁、R₂ および Z で表される複素環基を、置換位置を省略して複素環の形で例示するが、置換位置は限定されるものではなく、例えばピリジンであれば、2 位、3 位、4 位で置換することが可能である。ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾール、イソオキサゾール、ベンズイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。なかでも、芳香族複素環基が好ましく、その好ましい例を先と同様に例示すると、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、ピラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、トリアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンズイソチアゾール、チアジアゾールが挙げられる。それらは置換基を有していても良く、置換基の例としては、後述の Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃ および Y₄ が更に置換基を持つことが可能な場合の置換基と同じものが挙げられる。好ましい置換基は前記アリール基の置換基と、更に好ましい置換基は、前記アリール基の更に好ましい置換基とそれぞれ同じである。

【0149】

Y₁、Y₂、Y₃ および Y₄ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、複素環基、シアノ基、

ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルアミノ基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリーロキシカルボニル基、アリーロキシカルボニルアミノ基、イミド基、複素環チオ基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基、またはスルホ基を挙げる事ができ、各々はさらに置換基を有していてもよい。

【0150】

中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、およびスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、水素原子が最も好ましい。

10

【0151】

Z、R₁、R₂、Y₁、Y₂、Y₃ および Y₄ が更に置換基を有することが可能な基であるときは、以下に挙げる置換基を更に有してもよい。

【0152】

炭素数 1 ~ 12 の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素数 7 ~ 18 の直鎖または分岐鎖アラルキル基、炭素数 2 ~ 12 の直鎖または分岐鎖アルケニル基、炭素数 2 ~ 12 の直鎖または分岐鎖アルキニル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基、炭素数 3 ~ 12 の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基（以上の各基は分岐鎖を有するものが染料の溶解性およびインクの安定性を向上させる理由から好ましく、不斉炭素を有するものが特に好ましい。以上の各基の具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルスルホニルエチル基、3-フェノキシプロピル基、トリフルオロメチル基、シクロペンチル基）、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、アリール基（例えば、フェニル基、4-t-ブチルフェニル基、2,4-ジ-t-アミルフェニル基）、複素環基（例えば、イミダゾリル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基）、

20

30

【0153】

シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-メタンスルホニルエトキシ基）、アリーロキシ基（例えば、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-t-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ基、3-メトキシカルバモイル基）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド基）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ基、ブチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルブチルアミノ基）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基）、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基）、スルファモイルアミノ基（例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ基、オクチルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ基、2-プトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基）、アルキル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基）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基）、

40

【0154】

カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基）、スルホニル基（例えば、メタンスルホ

50

ニル基、オクタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基)、複素環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ基、4-メトキシフェニルアゾ基、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ基、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ基)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基)、

【0155】

シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリルオキシ基)、アリーロキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基)、複素環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基、2-ピリジルチオ基)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル基)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基)、アリーロキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基)、アシル基(例えば、アセチル基、3-フェニルプロパノイル基、ベンゾイル基)、イオン性親水性基(例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホノ基および4級アンモニウム基)が挙げられる。

10

【0156】

前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例えば、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例えば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属イオンが好ましく、特にリチウムイオンは染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

20

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料1分子中少なくとも2個有することが好ましく、スルホ基および/またはカルボキシル基を少なくとも2個有することが特に好ましい。

30

【0157】

$a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ の置換基数を表す。 $a_1 \sim a_4$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表すが、全てが同時に0になることはない。 $b_1 \sim b_4$ は、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。なお、 $a_1 \sim a_4$ および $b_1 \sim b_4$ のいずれかが2以上の整数であるときは、 $X_1 \sim X_4$ および $Y_1 \sim Y_4$ のいずれかは複数個存在することになり、それらは同一でも異なってもよい。

【0158】

a_1 と b_1 は、 $a_1 + b_1 = 4$ の関係を満たす。特に好ましいのは、 a_1 が1または2を表し、 b_1 が3または2を表す組み合わせであり、そのなかでも、 a_1 が1を表し、 b_1 が3を表す組み合わせが最も好ましい。

40

a_2 と b_2 、 a_3 と b_3 、 a_4 と b_4 の各組み合わせにおいても、 a_1 と b_1 の組み合わせと同様の関係であり、好ましい組み合わせも同様である。

【0159】

Mは水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表す。

Mとして好ましいものは、水素原子の他に、金属元素として、Li、Na、K、Mg、Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等が挙げられる。酸化物としては、VO、GeO等が好

50

ましく挙げられる。また、水酸化物としては、 $\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 等が好ましく挙げられる。さらに、ハロゲン化物としては、 AlCl 、 SiCl_2 、 VCl 、 VCl_2 、 VOCl 、 FeCl 、 GaCl 、 ZrCl 等が挙げられる。なかでも、 Cu 、 Ni 、 Zn 、 Al 等が好ましく、 Cu が最も好ましい。

【0160】

また、 L (2価の連結基) を介して Pc (フタロシアニン環) が2量体 (例えば、 $Pc-M-L-M-Pc$) または3量体を形成してもよく、その時の M はそれぞれ同一であっても異なるものであってもよい。

【0161】

L で表される2価の連結基は、オキシ基 $-O-$ 、チオ基 $-S-$ 、カルボニル基 $-CO-$ 、スルホニル基 $-SO_2-$ 、イミノ基 $-NH-$ 、メチレン基 $-CH_2-$ 、およびこれらを組み合わせて形成される基が好ましい。

【0162】

前記一般式 (C-I) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

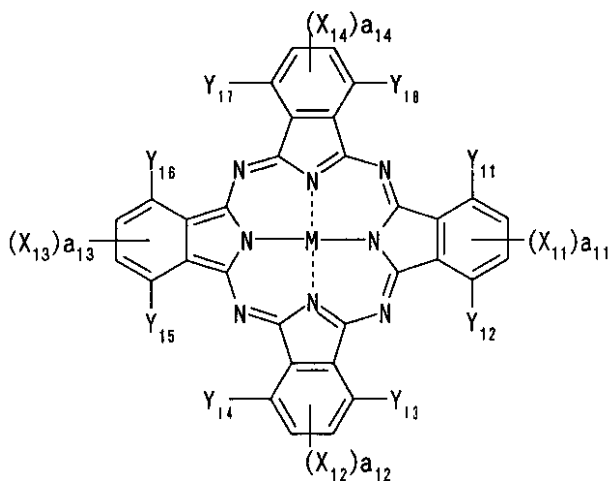
【0163】

前記一般式 (C-I) で表されるフタロシアニン染料のなかでも、前記一般式 (C-II) で表される構造のフタロシアニン染料が更に好ましい。以下に本発明の一般式 (C-II) で表されるフタロシアニン染料について詳しく述べる。

一般式 (C-II)

【0164】

【化30】



30

【0165】

前記一般式 (C-II) において、 $X_{11} \sim X_{14}$ 、 $Y_{11} \sim Y_{18}$ は一般式 (C-I) 中の $X_1 \sim X_4$ 、 $Y_1 \sim Y_4$ とそれぞれ同義であり、好ましい例も同じである。また、 M は一般式 (C-I) 中の M と同義であり、好ましい例も同様である。

40

【0166】

一般式 (C-II) 中、 $a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1または2の整数であり、好ましくは $a_{11} + a_{12} + a_{13} + a_{14}$ は4以上6以下である。特に好ましくは $a_{11} = a_{12} = a_{13} = a_{14} = 1$ である。

【0167】

X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} は、それぞれ全く同じ置換基であってもよく、あるいは例えば X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 が全て $-SO_2-Z$ であり、かつ各 Z は異なるものを含む場合のように、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基であって

50

もよく、あるいは互いに異なる置換基を、例えば $-SO_2-Z$ と $-SO_2NR_1R_2$ を含んでいてもよい。

一般式 (C - I I) で表されるフタロシアニン染料のなかでも、特に好ましい置換基の組み合わせは、以下の通りである。

【0168】

$X_{11} \sim X_{14}$ としては、それぞれ独立に、 $-SO-Z$ 、 $-SO_2-Z$ 、 $-SO_2NR_1R_2$ または $-CONR_1R_2$ が好ましく、特に $-SO_2-Z$ または $-SO_2NR_1R_2$ が好ましく、 $-SO_2-Z$ が最も好ましい。

【0169】

Z は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、置換アルキル基、置換アリール基、または置換複素環基が最も好ましい。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合 (ラセミ体での使用) が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、またはスルホンアミド基が置換基中に有する場合は好ましい。

10

【0170】

R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、または置換もしくは無置換の複素環基が好ましく、そのなかでも、水素原子、置換アルキル基、置換アリール基、または置換複素環基がより好ましい。

ただし R_1 及び R_2 が共に水素原子であることは好ましくない。特に染料の溶解性やインク安定性を高めるという理由から、置換基中に不斉炭素を有する場合 (ラセミ体での使用) が好ましい。また、会合性を高め堅牢性を向上させるという理由から、水酸基、エーテル基、エステル基、シアノ基、アミド基、またはスルホンアミド基が置換基中に有する場合は好ましい。

20

【0171】

$Y_{11} \sim Y_{18}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、またはスルホ基が好ましく、特に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、またはスルホ基であることが好ましく、水素原子であることが最も好ましい。

30

$a_{11} \sim a_{14}$ は、それぞれ独立に、1 または 2 であることが好ましく、全てが 1 であることが特に好ましい。

M は、水素原子、金属元素またはその酸化物、水酸化物もしくはハロゲン化物を表し、特に Cu、Ni、Zn、または Al が好ましく、なかでも特に Cu が最も好ましい。

【0172】

前記一般式 (C - I I) で表されるフタロシアニン染料が水溶性である場合には、イオン性親水性基を有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および 4 級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン (例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン) および有機カチオン (例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジニウムイオン、テトラメチルホスホニウム) が含まれる。対イオンのなかでも、アルカリ金属イオンが好ましく、特にリチウムイオンは染料の溶解性を高めインク安定性を向上させるため特に好ましい。

40

イオン性親水性基の数としては、フタロシアニン系染料 1 分子中に少なくとも 2 個有することが好ましく、スルホ基および / またはカルボキシル基を少なくとも 2 個有することが特に好ましい。

【0173】

50

前記一般式 (C - I I) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

【0174】

本発明のフタロシアニン染料の化学構造としては、スルフィニル基、スルホニル基、スルファモイル基のような電子吸引性基を、フタロシアニンの4つの各ベンゼン環に少なくとも一つずつ、フタロシアニン骨格全体の置換基の p 値の合計で 1.6 以上となるように導入することが好ましい。

ハメットの置換基定数 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また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 p 値と 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。

【0175】

前記一般式 (C - I) で表されるフタロシアニン誘導体は、その合成法によって不可避免的に置換基 X_n ($n = 1 \sim 4$) および Y_m ($m = 1 \sim 4$) の導入位置および導入個数が異なる類縁体混合物である場合が一般的であり、従って一般式はこれら類縁体混合物を統計的に平均化して表している場合が多い。本発明では、これらの類縁体混合物を以下に示す三種類に分類すると、特定の混合物が特に好ましいことを見出したものである。すなわち前記一般式 (C - I) および (C - I I) で表されるフタロシアニン系染料類縁体混合物を置換位置に基づいて以下の三種類に分類して定義する。

【0176】

(1) - 位置換型：2 および / または 3 位、6 および / または 7 位、10 および / または 11 位、14 および / または 15 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

(2) - 位置換型：1 および / または 4 位、5 および / または 8 位、9 および / または 12 位、13 および / または 16 位に特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

(3) , - 位混合置換型：1 ~ 16 位に規則性なく、特定の置換基を有するフタロシアニン染料。

【0177】

本明細書中において、構造が異なる (特に、置換位置が異なる) フタロシアニン染料の誘導体を説明する場合、上記 - 位置換型、 - 位置換型、 , - 位混合置換型を使用する。

【0178】

本発明に用いられるフタロシアニン誘導体は、例えば白井 - 小林共著、(株)アイピーシー発行「フタロシアニン - 化学と機能 -」(P. 1 ~ 62)、C. C. Leznoff - A. B. P. Lever 共著、VCH 発行 'Phthalocyanines - Properties and Applications' (P. 1 ~ 54) 等に記載、引用もしくはこれらに類似の方法を組み合わせることで合成することができる。

【0179】

本発明の一般式 (C - I) で表されるフタロシアニン化合物は、世界特許 00 / 17275 号、同 00 / 08103 号、同 00 / 08101 号、同 98 / 41853 号、特開平 10 - 36471 号などに記載されているように、例えば無置換のフタロシアニン化合物のスルホン化、スルホニルクロライド化、アミド化反応を経て合成することができる。この場合、スルホン化がフタロシアニン核のどの位置でも起こり得る上にスルホン化される個数も制御が困難である。従って、このような反応条件でスルホ基を導入した場合には、生成物に導入されたスルホ基の位置と個数は特定できず、必ず置換基の個数や置換位置の異

なる混合物を与える。従ってそれを原料として本発明の化合物を合成する時には、複素環置換スルファモイル基の個数や置換位置は特定できないので、本発明の化合物としては置換基の個数や置換位置の異なる化合物が何種類が含まれる、 α -位混合置換型混合物として得られる。

【0180】

前述したように、例えばスルファモイル基のような電子求引性基を数多くフタロシアニン核に導入すると酸化電位がより貴となり、オゾン耐性が高まる。上記の合成法に従うと、電子求引性基が導入されている個数が少ない、即ち酸化電位がより卑であるフタロシアニン染料が混入してくることが避けられない。従って、オゾン耐性を向上させるためには、酸化電位がより卑である化合物の生成を抑えるような合成法を用いることがより好ましい

10

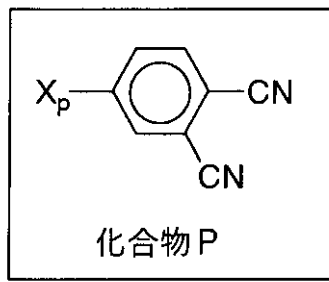
【0181】

本発明の一般式(C-III)で表されるフタロシアニン化合物は、例えば下記式で表されるフタロニトリル誘導体(化合物P)および/またはジイミノイソインドリン誘導体(化合物Q)を一般式(III)で表される金属誘導体と反応させるか、或いは下記式で表される4-スルホフタロニトリル誘導体(化合物R)と一般式(III)で表される金属誘導体を反応させて得られるテトラスルホフタロシアニン化合物から誘導することができる

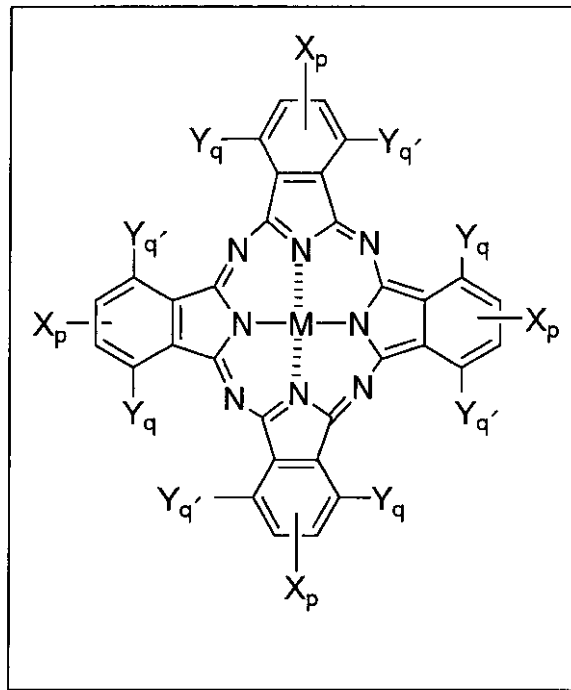
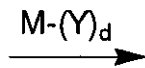
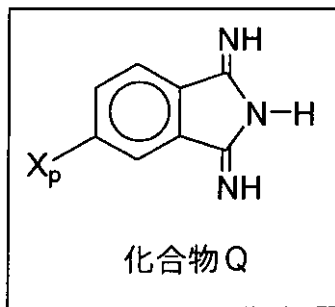
【0182】

【化31】

20

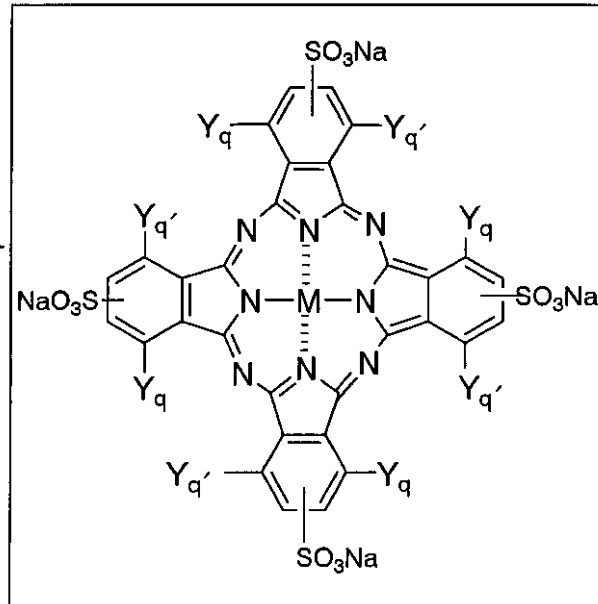
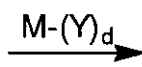
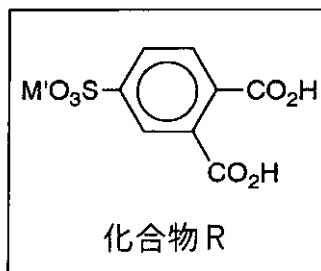


&/or



10

20



30

40

【 0 1 8 3 】

上記各式中、 X_p は上記一般式(C - II)における X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} または X_{14} に相当する。また、 Y_q 、 $Y_{q'}$ は、それぞれ上記一般式(C - II)における Y_{11} 、 Y_{12} 、 Y_{13} 、 Y_{14} 、 Y_{15} 、 Y_{16} 、 Y_{17} または Y_{18} に相当する。化合物Rにおいて、 M' はカチオンを表す。

M' が表わすカチオンとしては、Li、Na、Kなどのアルカリ金属イオン、またはトリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオンなどの有機カチオンなどが挙げられる。

【 0 1 8 4 】

50

一般式 (I I I) : $M - (Y) d$

一般式 (I I I) 中、M は前記一般式 (C - I I) の M と同義であり、Y はハロゲン原子、酢酸陰イオン、アセチルアセトネート、酸素などの 1 価または 2 価の配位子を示し、d は 1 ~ 4 の整数である。

【 0 1 8 5 】

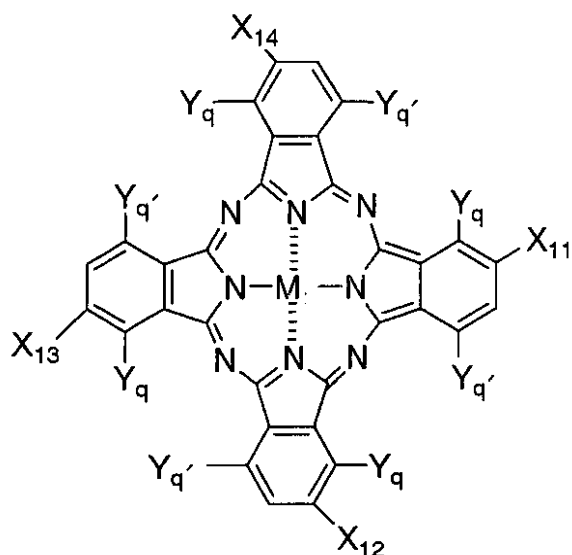
即ち、上記の合成法に従えば、望みの置換基を特定の数だけ導入することができる。特に本発明のように酸化電位を貴とするために電子求引性基を数多く導入したい場合には、上記の合成法は、一般式 (C - I) のフタロシアニン化合物を合成するための既に述べた方法と比較して極めて優れたものである。

【 0 1 8 6 】

かくして得られる前記一般式 (C - I I) で表されるフタロシアニン化合物は、通常、X p の各置換位置における異性体である下記一般式 (a) - 1 ~ (a) - 4 で表される化合物の混合物、すなわち - 位置換型となっている。

【 0 1 8 7 】

【 化 3 2 】



一般式 (a) - 1

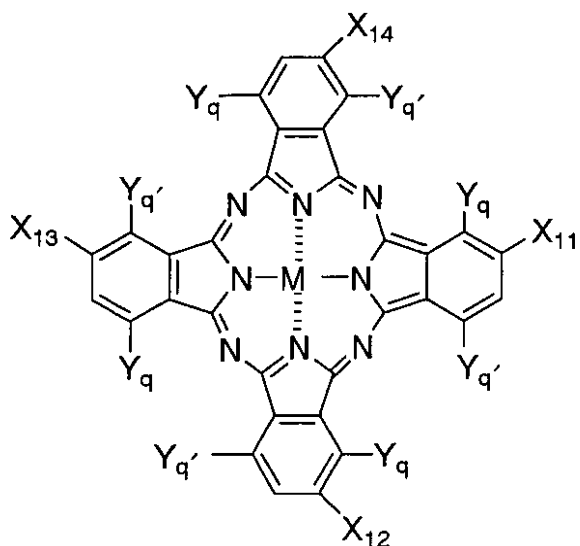
【 0 1 8 8 】

【 化 3 3 】

10

20

30



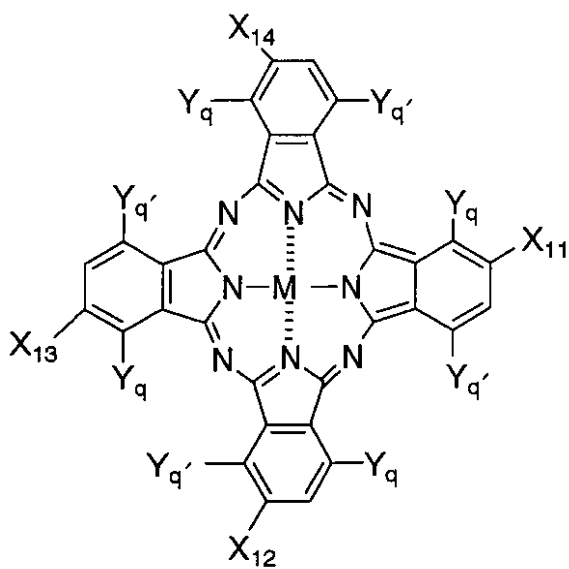
10

一般式 (a) - 2

【 0 1 8 9 】

【 化 3 4 】

20



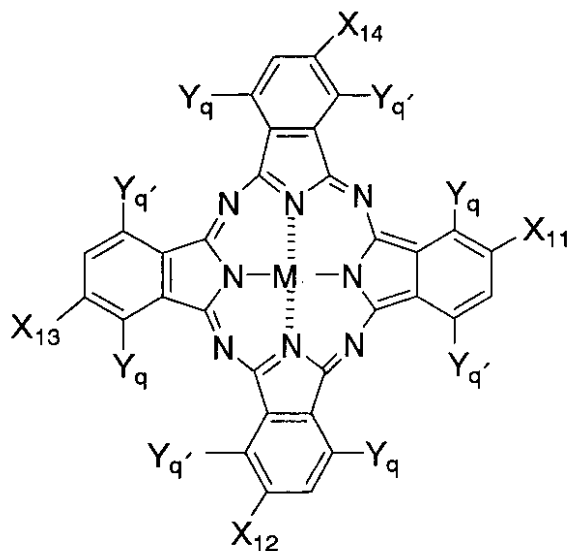
30

一般式 (a) - 3

【 0 1 9 0 】

【 化 3 5 】

40



一般式 (a) - 4

10

【0191】

上記合成法において、 X_p として全て同一のものを使用すれば X_{11} 、 X_{12} 、 X_{13} および X_{14} が全く同じ置換基である。位置換型フタロシアニン染料を得ることができる。一方、 X_p として異なるものを組み合わせて使用すれば、同じ種類の置換基であるが部分的に互いに異なる置換基をもつ染料や、あるいは、互いに異なる種類の置換基をもつ染料を合成することができる。一般式(C-II)の染料のなかでも、互いに異なる電子吸引性置換基を持つこれらの染料は、染料の溶解性、会合性、インクの経時安定性などを調整できるので、特に好ましい。

20

【0192】

本発明では、いずれの置換型においても酸化電位が1.0V (vs SCE) よりも貴であることが堅牢性の向上に非常に重要であることが見出され、その効果の大きさは前記先行技術から全く予想することができないものであった。また、原因は詳細には不明であるが、なかでも、位置混合置換型よりは位置換型の方が色相、光堅牢性、オゾンガス耐性等において明らかに優れている傾向にあった。

30

【0193】

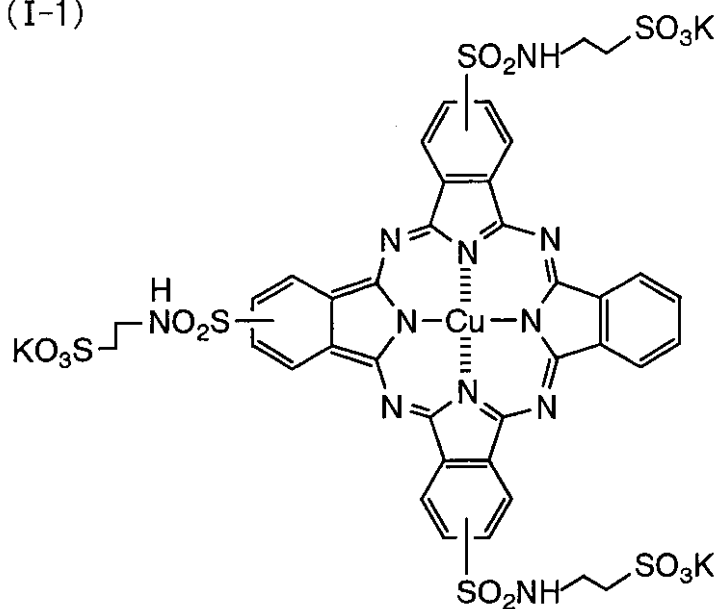
前記一般式(C-I)および(C-II)で表されるフタロシアニン染料の具体例(例示化合物I-1~I-12および101~190)を下記に示すが、本発明に用いられるフタロシアニン染料は、下記の例に限定されるものではない。

【0194】

【化36】

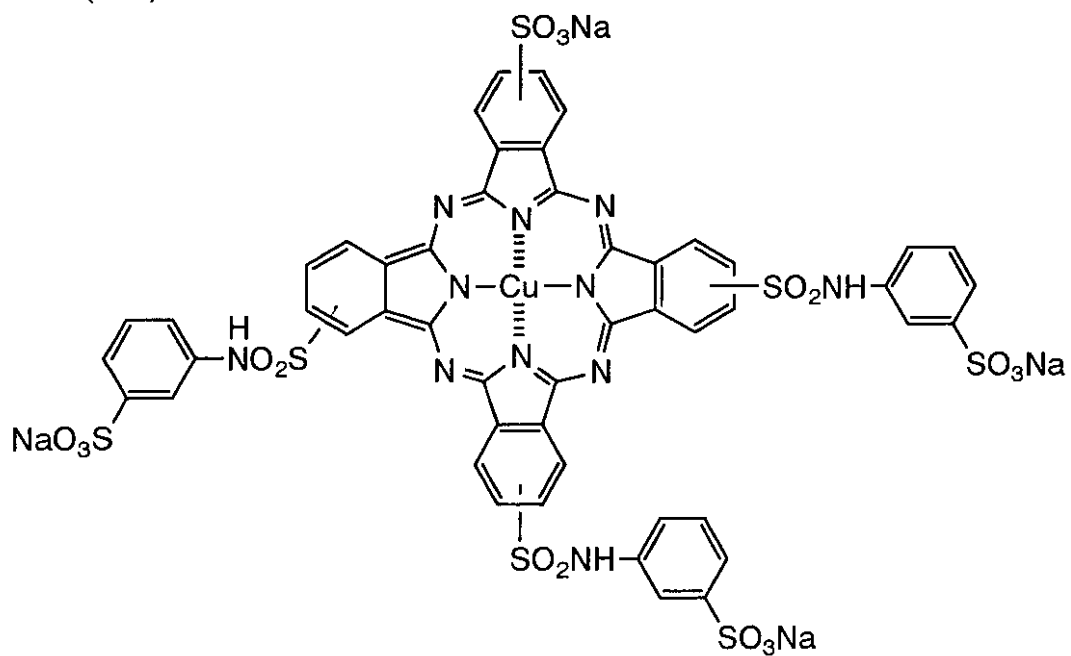
例示化合物

(I-1)



10

(I-2)



20

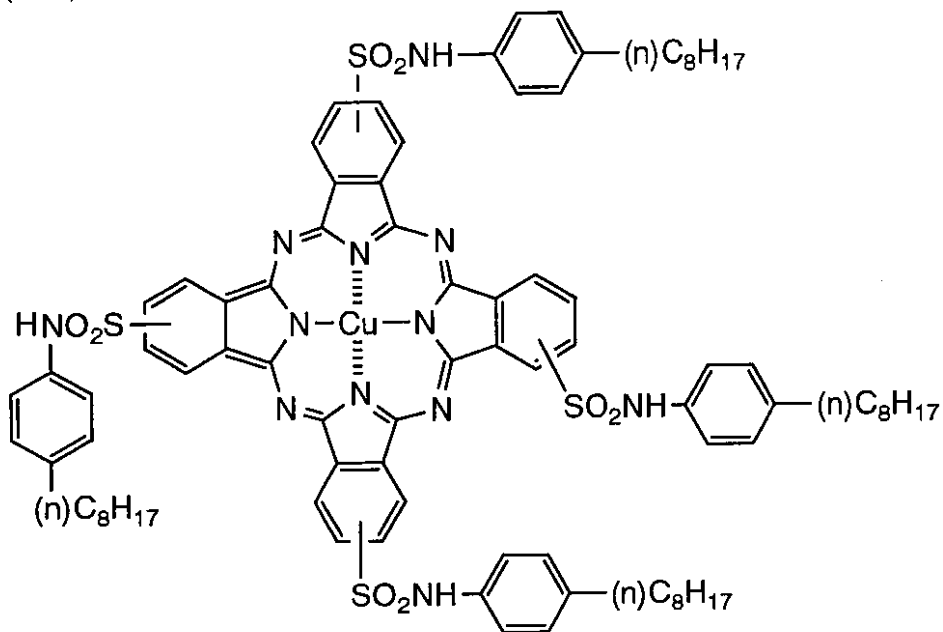
30

【 0 1 9 5 】

【 化 3 7 】

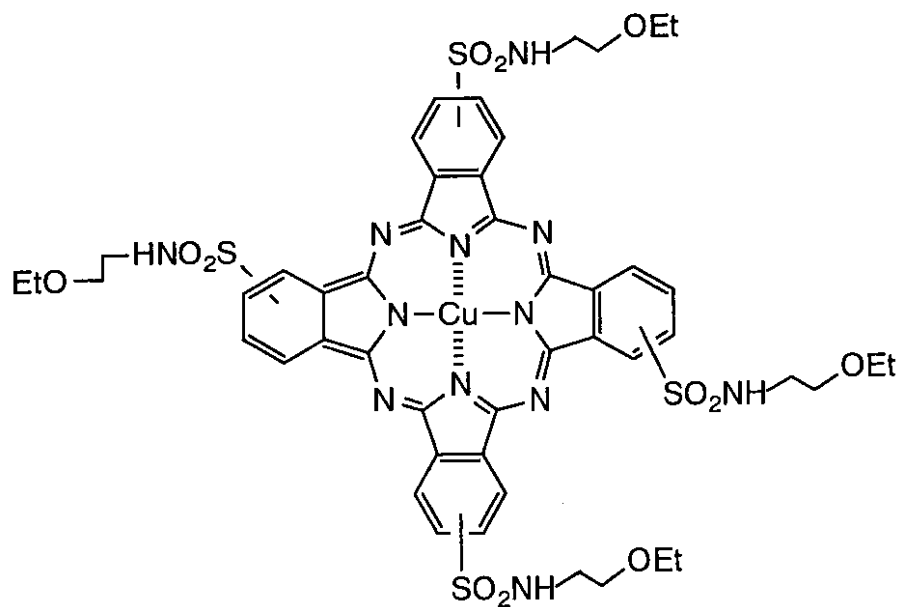
40

(I-3)



10

(I-4)



20

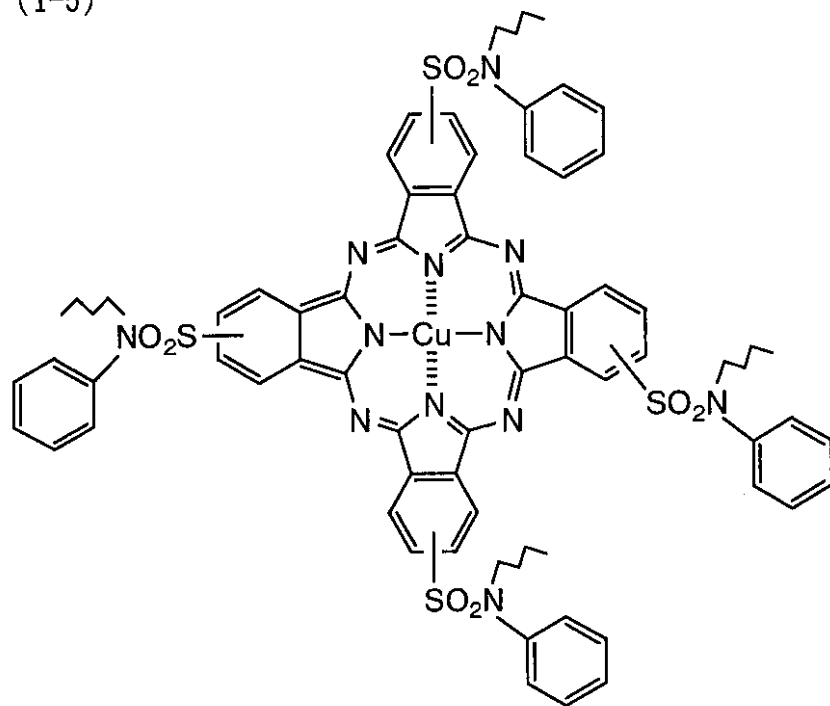
30

【 0 1 9 6 】

【 化 3 8 】

40

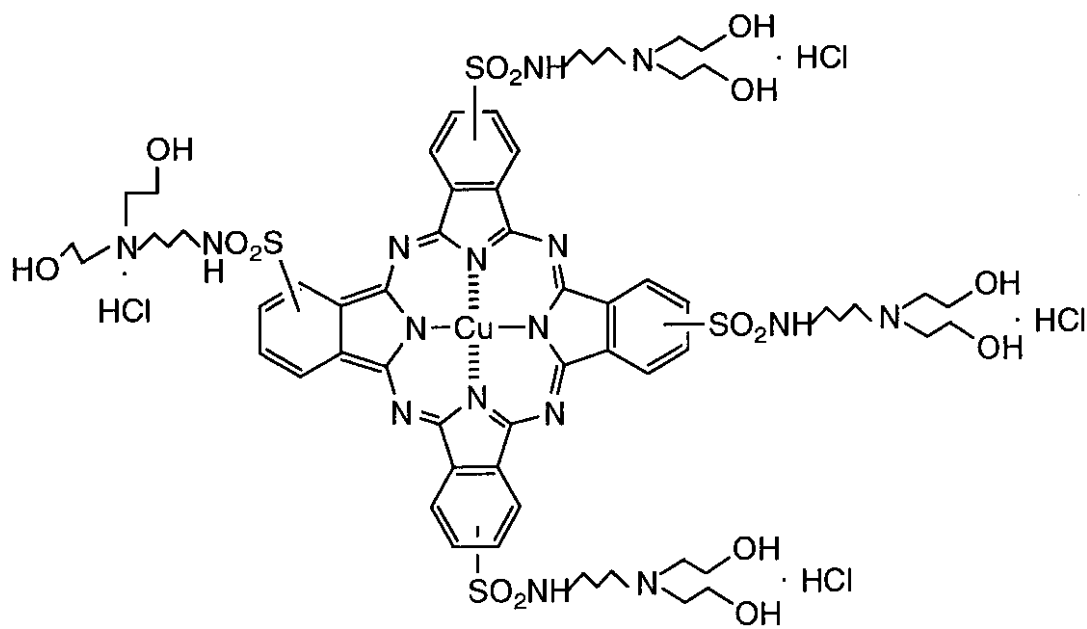
(I-5)



10

20

(I-6)

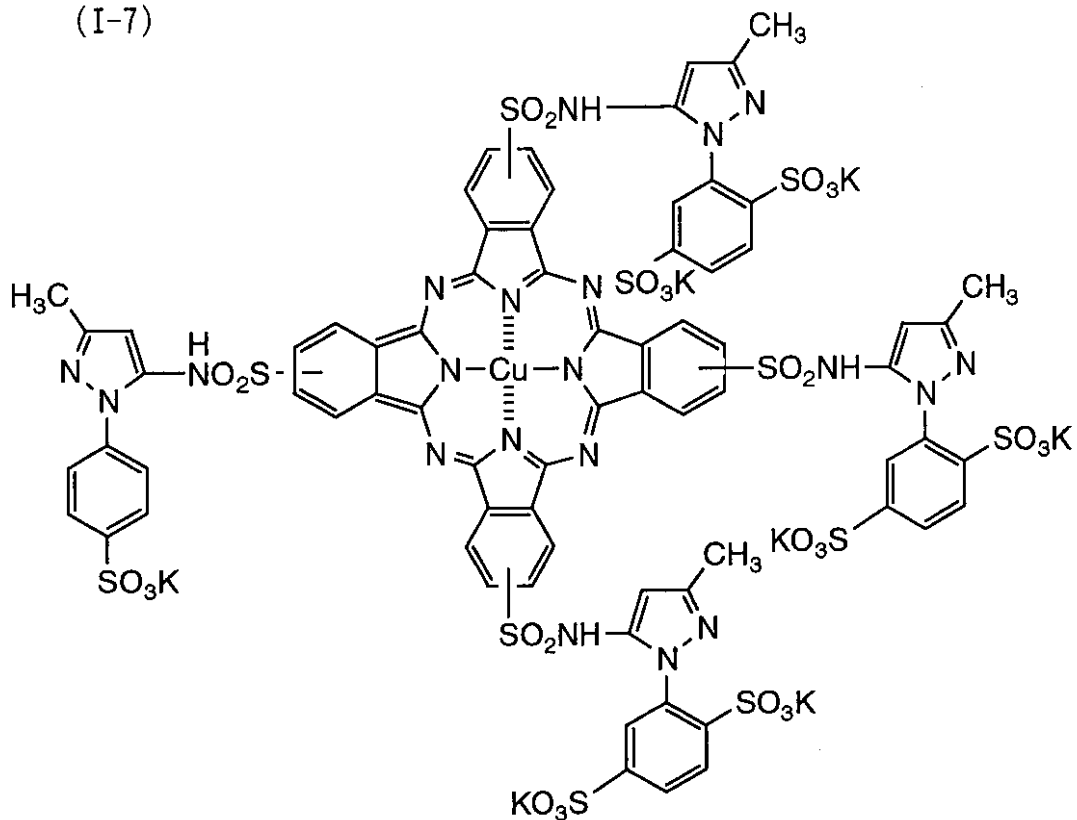


30

40

【 0 1 9 7 】
【 化 3 9 】

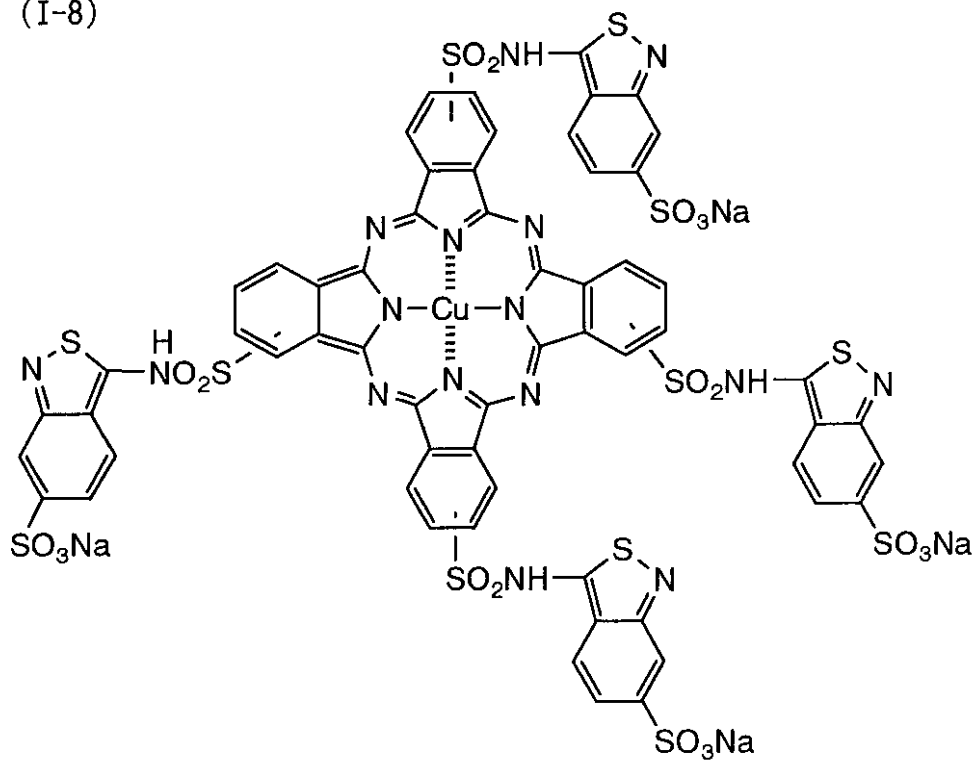
(I-7)



10

20

(I-8)



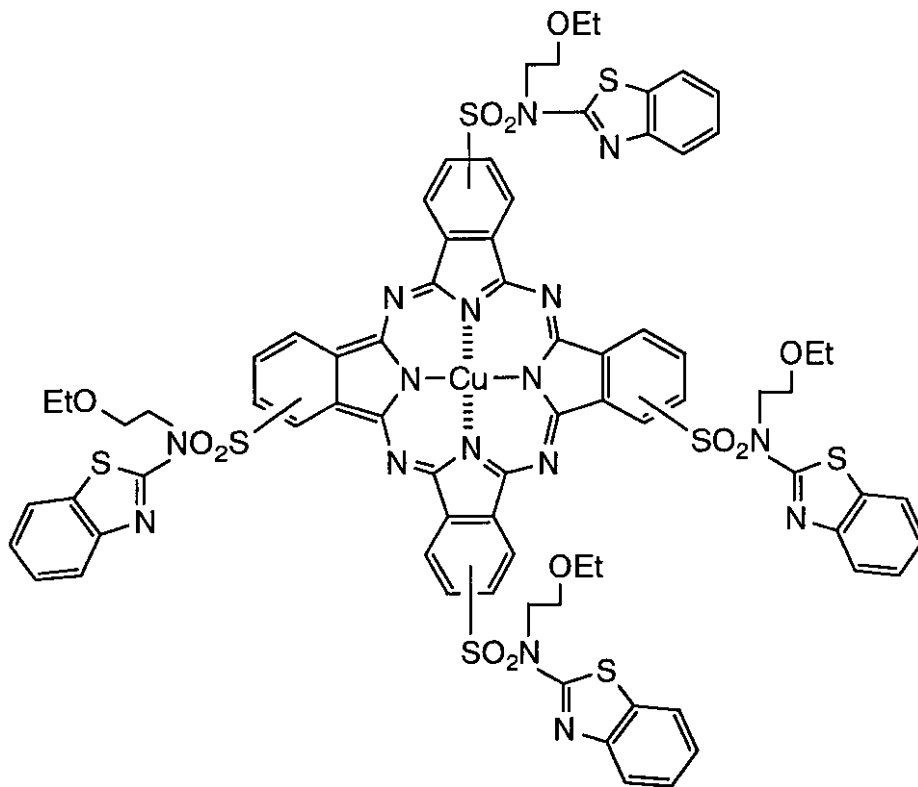
30

40

【 0 1 9 8 】

【 化 4 0 】

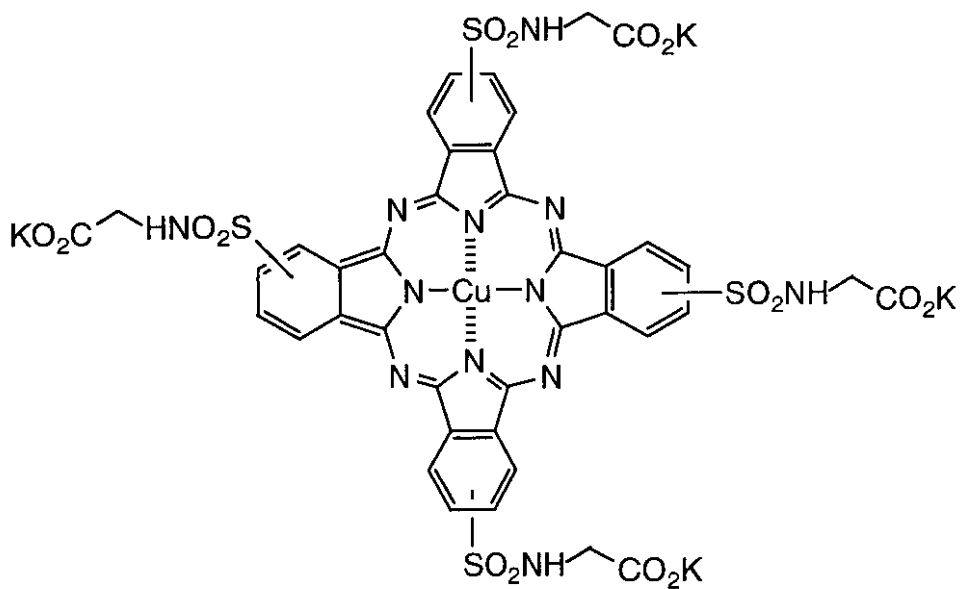
(I-9)



10

20

(I-10)



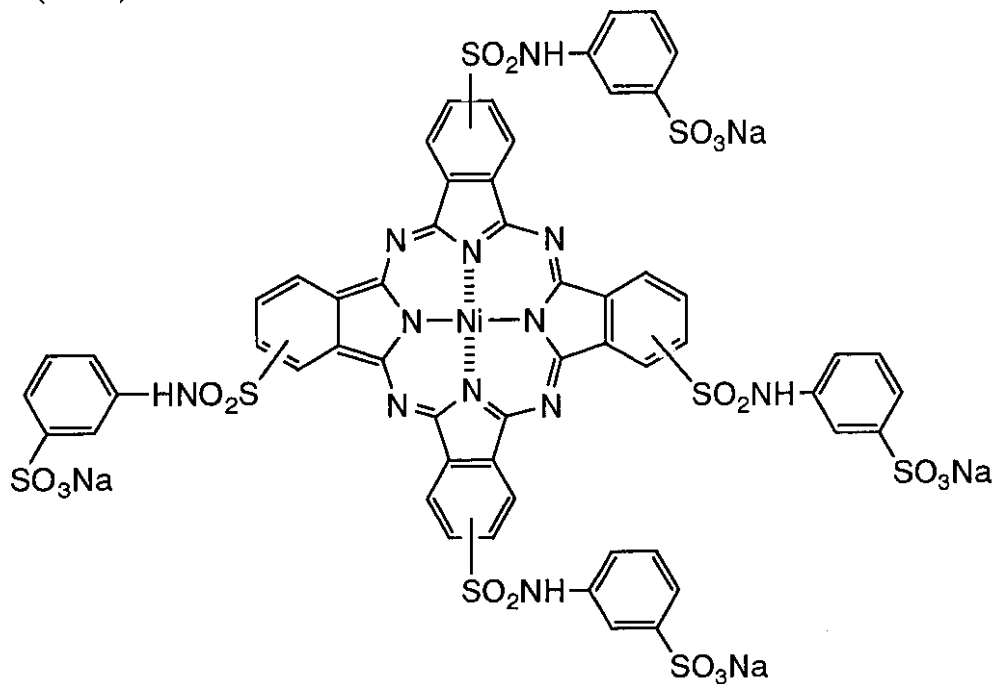
30

40

【 0 1 9 9 】

【 化 4 1 】

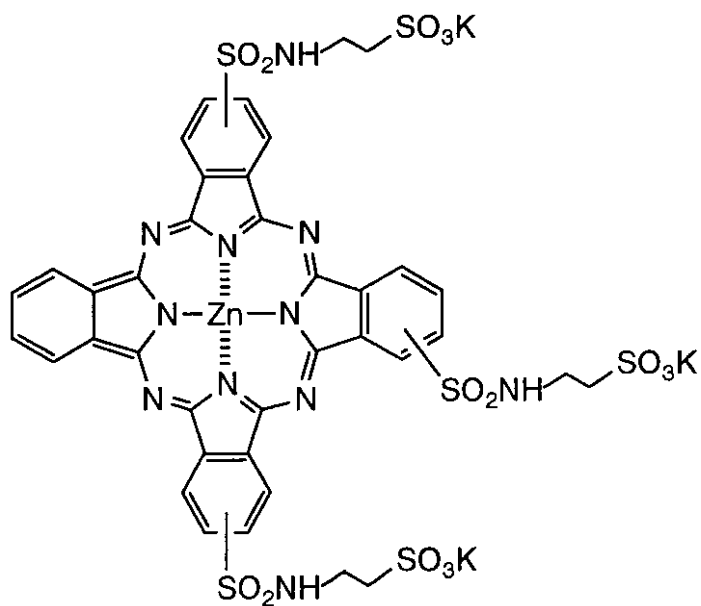
(I-11)



10

20

(I-12)

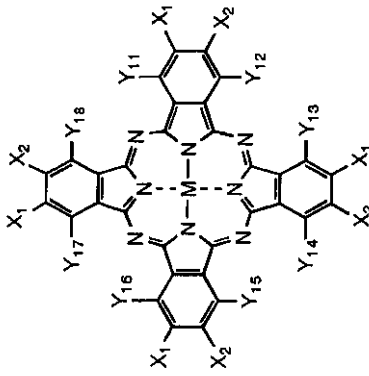


30

40

【 0 2 0 0 】

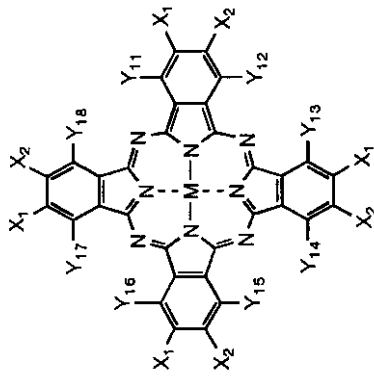
【 表 1 4 】



表中 (X₁, X₂)、(Y₁₁, Y₁₂)、(Y₁₃, Y₁₄)、(Y₁₅, Y₁₆)、(Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
101	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
102	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH(OH)-CO-NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Na	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
103	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
104	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
105	Ni	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH-CH ₂ -COO ⁻ Na ⁺	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
106	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -COO ⁻ Na ⁺	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
107	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -COO ⁻ Li ⁺	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
108	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
109	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ K	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
110	Cu	-SO ₂ -(CH ₂) ₃ -CO ₂ K	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【 0 2 0 1 】
【 表 1 5 】

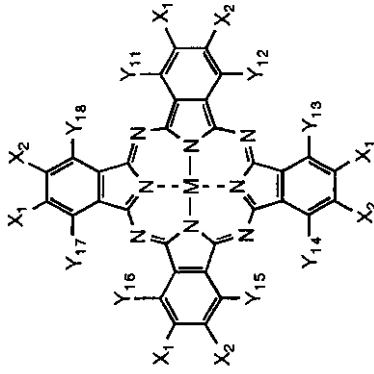


表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
111	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
112	Cu	-SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-SO ₃ Li	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
113	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ K	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
114	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-SO ₃ Li	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
115	Cu	-SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ · CH ₃	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
116	Cu	-CO-NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ K	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
117	Cu	-CO-NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【 0 2 0 2 】

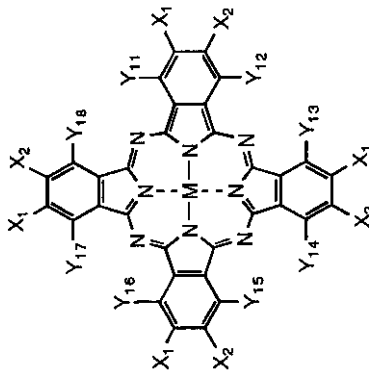
【 表 1 6 】



表中 (X₁, X₂), (Y₁₁, Y₁₂), (Y₁₃, Y₁₄), (Y₁₅, Y₁₆), (Y₁₇, Y₁₈) の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
118	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
119	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
120	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{COOLi})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
121	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
122	Cu	$-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
123	Cu	$-\text{SO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_{17}(t)$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
124	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【 0 2 0 3 】
 【 表 1 7 】

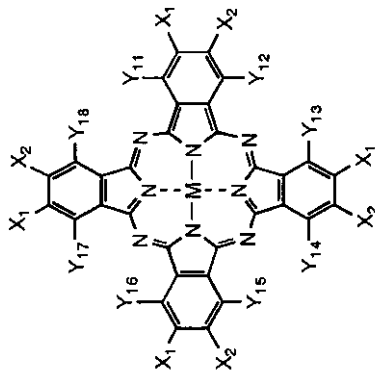


表中 (X₁, X₂)、(Y₁₁, Y₁₂)、(Y₁₃, Y₁₄)、(Y₁₅, Y₁₆)、(Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
125	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
126	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
127	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_3$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
128	Zn	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	-CN	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
129	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3$	-H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H	-Cl, -H
130	Cu	$-\text{CO}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9(\text{t})$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
131	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【 0 2 0 4 】

【 表 1 8 】

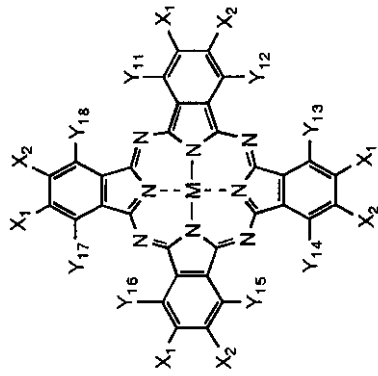


表中 (X₁, X₂)、(Y₁₁, Y₁₂)、(Y₁₃, Y₁₄)、(Y₁₅, Y₁₆)、(Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
132	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
133	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
134	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
135	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
136	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

【 0 2 0 5 】

【 表 1 9 】



表中 (X₁, X₂)、(Y₁₁, Y₁₂)、(Y₁₃, Y₁₄)、(Y₁₅, Y₁₆)、(Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
137	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
138	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
139	Cu		-Cl	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
140	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

10

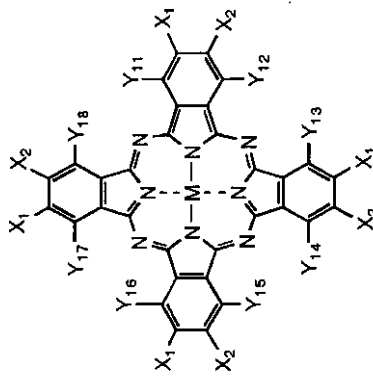
20

30

40

【 0 2 0 6 】

【 表 2 0 】



表中 (X₁, X₂)、(Y₁₁, Y₁₂)、(Y₁₃, Y₁₄)、(Y₁₅, Y₁₆)、(Y₁₇, Y₁₈)の各組の具体例はそれぞれ独立に順不同である。

化合物 No.	M	X ₁	X ₂	Y ₁₁ , Y ₁₂	Y ₁₃ , Y ₁₄	Y ₁₅ , Y ₁₆	Y ₁₇ , Y ₁₈
141	Cu	$\begin{array}{c} \text{COONa} \\ \\ -\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2 \end{array}$	-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
142	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
143	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
144	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H
145	Cu		-H	-H, -H	-H, -H	-H, -H	-H, -H

10

20

30

40

【 0 2 0 7 】

【 表 2 1 】

M-Pc(Xp₁)_n(Xp₂)_m 表中(Xp₁)、(Xp₂)の各置換基のβ位置換基の順序は順不同である。

化合物 No.	M	Xp ₁	m	Xp ₂	n
146	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_3$	1
147	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
148	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
149	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
150	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
151	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
152	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	2.5	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1.5
153	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	2	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
154	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
155	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2
156	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	1
157	Cu	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2

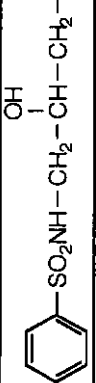
【 0 2 0 8 】
【 表 2 2 】

M-Pc(Xp₁)_n(Xp₂)_m 表中(Xp₁)、(Xp₂)の各置換基のβ位置換基の順序は順不同である。

化合物 No.	M	Xp ₁	m	Xp ₂	n
158	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
159	Cu	$-\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
160	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}}{\text{NH}}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	1
161	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	1
162	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2
163	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
164	Cu	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Li}$	2	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2
165	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{K}$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
166	Cu	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COONa}$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
167	Cu	$-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{NHCH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Li}$	2.5	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	1.5
168	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	2	$-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$	2
169	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Li}$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1
170	Cu	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{COOK}$	2	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOK}$	2

【 0 2 0 9 】
【 表 2 3 】

M-Pc(Xp₁)_a(Xp₂)_b 表中(Xp₁)、(Xp₂)の各置換基のβ位置換基内では導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	Xp ₁	III	Xp ₂	n
171	Cu	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Na	3		1
172	Cu	--SO ₃ CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ O-CH ₂ CH ₂ SO ₃ K	2	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -COOK OH 	2
173	Cu	--SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ CHCH ₂ OH	2	--CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₃ Li OH 	2
174	Cu	-SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₂ NHCH ₂ -CH-CH ₂ SO ₃ K OH 	3	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₃ OH 	1
175	Cu	-SO ₂ (CH ₂) ₃ SO ₂ NH(CH ₂) ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	2	-CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO- CH ₂ CH ₃ NH-CH ₂ -COOLi CH ₂ -CH ₂ -COOLi	2
176	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₃ OH 	3	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₂ CH ₂ -CH ₂ CH ₃ OH 	1
177	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₃	2	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₃ OH 	1
178	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH	3	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ 	1
179	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH-CH ₂ CH ₂ -CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃ 	2	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₃ O-CH ₃ 	2
180	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH-CH ₃ O-CH ₃ 	3	-SO ₂ NH-CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -OH	1
181	Cu	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -NH-CH-CH ₂ -CH ₃ CH ₃ 	3	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ -NH-CH-(CH ₃) ₂	1
182	Cu	--SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SO ₂ NH-CH ₂ -CH-CH ₃ OH 	2.5	-SO ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CO ₂ -NH-CH-CH ₂ -CH ₃ CH ₃ 	1.5

【 0 2 1 0 】

【 冊 2 4 】

M-Pc(Xp₁)_m(Xp₂)_n 表中(Xp₁)、(Xp₂)の各置換基のβ位置換基型内で導入位置の順序は順不同である。

化合物 No.	M	Xp ₁	m	Xp ₂	n
183	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	2	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	2
184	Cu	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
185	Cu	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
186	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	3	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1
187	Cu	$-\text{SO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	1
188	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	3	$-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1
189	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{SO}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$	1
190	Cu	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ -\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	3	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	1

10

20

30

40

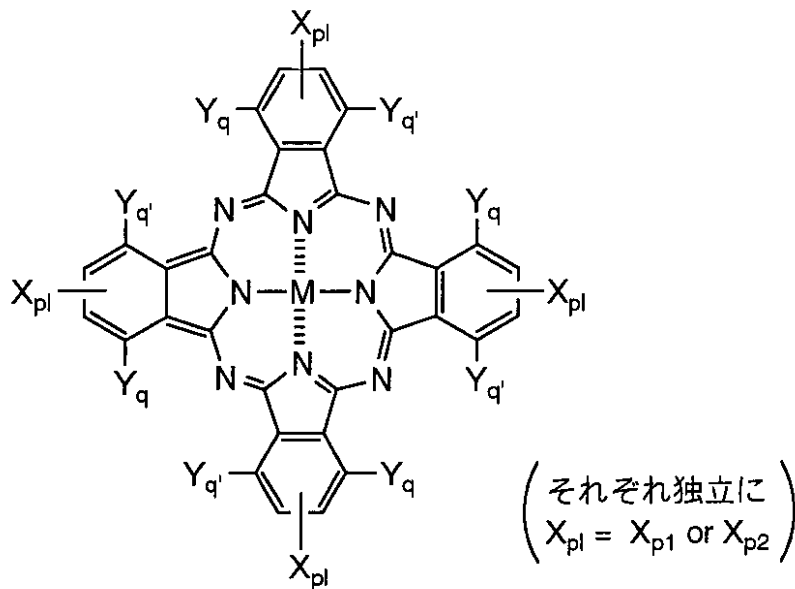
50

【0211】

なお、表21～表24のM-Pc(Xp₁)_m(Xp₂)_nで示されるフタロシアニン化合物の構造は下記の通りである。

【0212】

【化42】



10

【0213】

前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従って合成することが可能である。また、一般式(C-II)で表されるフタロシアニン染料は、前記した合成方法の他に、特開2001-226275号、同2001-96610号、同2001-47013号、同2001-193638号の各公報に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体および合成ル-トについてはこれらに限定されるものでない。

20

【0214】

シアンインク組成物は、前記フタロシアニン染料を好ましくは0.2~20質量%含有し、より好ましくは0.5~15質量%含有する。

本発明に用いられる前記フタロシアニン染料は、実質的に水溶性のものである。実質的に水溶性とは、20の水に2質量%以上溶解することを指す。

また、本発明のインクジェット用インク組成物には、前記フタロシアニン染料(シアン色素)とともに他のシアン色素を併用しうる。

30

併用しうるシアン色素としては、例えばインドアニリン色素、インドフェノール色素のようなアゾメチン色素；シアニン色素、オキソノール色素、メロシアニン色素のようなポリメチン色素；ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素のようなカルボニウム色素；本発明の一般式(C-I)以外のフタロシアニン色素；アントラキノン色素；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ色素、インジゴ・チオインジゴ色素を挙げることができる。これらの色素は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

40

【0215】

前記一般式(C-I)で表されるフタロシアニン染料は、前述した特許に従えば合成することが可能である。また、一般式(C-II)で表されるフタロシアニン染料は、特開2001-226275号、同2001-96610号、同2001-47013号、同2001-193638号に記載の方法により合成することができる。また、出発物質、染料中間体及び合成ル-トについてはこれらにより限定されるものでない。

【0216】

シアンインク100質量部中、各々の着色剤を0.2質量部以上20質量部以下含有するのが好ましい。本発明において同色相のインクとして2種以上の異なるインクを用いる場

50

合、1種のインク濃度に対して、他種のインク濃度が0.05~0.5倍であることが好ましい。

【0217】

本発明のインクセットは、上記特定のイエローインクを含有していればよく、あるいは、前記イエロー染料とともにフルカラーの画像を得るためや色調を整えるために、適宜に他の色材を併用して、例えば、ブラック用、シアン用、マゼンタ用、イエロー用、レッド用、グリーン用及びブルー用の本発明のインクを夫々調製し、これらを組み合わせることによって、カラー画像の形成に好適なインクセットとして提供することができる。この際、イエローインクと組み合わせてインクセットを構成する他のインクを調製する場合に用いる着色剤として、種々の色素(染料、顔料)を用いることができる。

10

本発明のインクジェット用インクに併用することが出来る色素の例としては、例えば以下のものを挙げる事が出来る。

【0218】

イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチンオキソノール染料等のようなメチン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げる事が出来る。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであっててもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであっててもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであっててもよい。

20

【0219】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントレン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げる事が出来る。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであっててもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであっててもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであっててもよい。

30

【0220】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサントレン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリアルもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げる事が出来る。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであっててもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであっててもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであっててもよい。

40

また、ポリアゾ染料などのブラック染料やカーボンブラック分散液も使用することが出来る。

【0221】

50

本発明において染料が油溶性の場合、高沸点有機溶媒を併用することが望ましい。本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150以上であるが、好ましくは170以上である。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス(2,4-ジ-tert-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1,1-ジエチルプロピル)フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2,4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、N,N-ジエチルドデカンアミド、N,N-ジエチルラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2,4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N,N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量10%~80%のパラフィン類）、トリメシン酸エステル類（例えば、トリメシン酸トリブチル）、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類（例えば、2,4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル)フェノール）、カルボン酸類（例えば、2-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸）、アルキルリン酸類（例えば、ジ-2(エチルヘキシル)リン酸、ジフェニルリン酸）などが挙げられる。また補助溶媒として沸点が30以上約160以下の有機溶剤（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミド）を併用してもよい。高沸点有機溶媒はカプラーに対して質量比で0~2.0倍量、好ましくは0~1.0倍量で使用できる。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-t-ブチルアクリルアミド)〕で使用してもよい。

【0222】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び/またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は、例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号

、同第157, 147号、同第159, 573号、同第225, 240A号、英国特許第2, 091, 124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

10

上記高沸点有機溶媒は、染料に対し、質量で0.1~3倍、好ましくは0.5~1倍で使用する。

【0223】

本発明で疎水性染料や高沸点有機溶媒やその他の添加剤が疎水性の場合、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることが出来る。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30以上、150以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 α -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

20

【0224】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、湿潤剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することが出来る。

30

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることが出来る。

【0225】

本発明の乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。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、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、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ルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、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アルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社)も好ましく用いられる。また、*N,N*-ジメチル-*N*-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年)、特願2001-11821号、同2001-11822号、同20001-80690号、同2001-80659号記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

40

【0226】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加

50

することも出来る。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することが出来る。これらのポリマーは $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ を含有していることが好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。 10

【0227】

乳化分散により疎水性染料を分散させて水性インクとする場合、特に重要なのはその粒子サイズコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくする事が必須である。体積平均粒子サイズで好ましくは5nm以上100nm以下である。また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク1 μ l中で5 μ m以上の粒子を10個以下、1 μ m以上の粒子を1000個以下に抑える事が重要である。 20

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることが出来る。これらの分離手段は乳化分散直後に行っても良いし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でも良い。平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることが出来る。

【0228】

乳化装置としては、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、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることが出来るが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。 30

高圧ホモジナイザーは、米国特許4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー(GAULIN INC.)、マイクロフルイダイザー(MICROFLUIDEX INC.)、アルティマイザー(株式会社スギノマシン)等がある。

また、近年になって米国特許5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DeBEE 2000(DeBEE INTERNATIONAL LTD.)があげられる。

【0229】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は500bar(5×10^7 Pa)以上であり、好ましくは600bar(6×10^7 Pa)以上、更に好ましくは1800bar(1.8×10^8 Pa)以上である。 40

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることが出来る。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、出来るだけ速やかに行うのが好まし 50

い。

【0230】

本発明において用いることが出来る水溶性有機溶剤の例には、アルコール（例、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）、多価アルコール類（例、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）、グリコール誘導体（例、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、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例、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、ポリエチレンジアミン、テトラメチルプロピレンジアミン）およびその他の極性溶媒（例、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）が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

10

20

【0231】

本発明で得られた着色微粒子分散液をインクジェット記録用インクとして用いる場合には、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙により良く浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

30

【0232】

乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10~50質量%含有することが好ましい。

40

【0233】

浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。

50

これらはインク中に10～30質量%含有すれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0234】

画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

10

【0235】

画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、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。有機の褪色防止剤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、複素環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643のVIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

20

【0236】

防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。尚、これらの詳細については「防菌防黴辞典」（日本防菌防黴学会辞典編集委員会編）等に記載されている。

30

又、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ン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、4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ニトライト、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらはインク中の0.02～5.00質量%使用するのが好ましい。

【0237】

pH調整剤は、pH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、pH4.5～10.0となるように添加するのが好ましく、pH6～10.0となるよう添加するのがより好ましい。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

40

前記有機塩基としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニアなどが挙げられる。

また、前記有機酸としては酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

【0238】

表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベン

50

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、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることが出来、ノニオン系界面活性剤としては、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릴エーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、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アルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げることが出来る。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社)も好ましく用いられる。また、N, N - ジメチル - N - アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59 - 157, 636号の第(37) ~ (38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119 (1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

10

【0239】

本発明で用いるインクの表面張力は動的・静的表面張力のいずれも、25 において20 ~ 50 mN/m以下であることが好ましく、20 ~ 40 mN/m以下であることが更に好ましい。表面張力が50 mN/mを超えると吐出安定性、混色時のにじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を20 mN/m以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

【0240】

本発明のインク粘度は、25 において1 ~ 20 mPa・sである。更に好ましくは2 ~ 15 mPa・sであり、特に好ましくは2 ~ 10 mPa・sである。30 mPa・sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1 mPa・s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

20

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2 - ピロリドン、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モノブチルエーテルなどがある。

また、粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」(技術情報協会、1999年)第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ(98増補) - 材料の開発動向・展望調査 - 」(シーエムシー、1997年)162 ~ 174 頁に記載されている。

30

【0241】

さらに本発明において、ポリマー微粒子分散物を用いることもできる。これらの詳細については特願2001 - 63780号に記載されている。

本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッ素系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0242】

本発明のインクはインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット)方式等に用いられる。

40

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0243】

50

本発明に好適に用いることができるインクジェット記録方法、インクカートリッジについては、公知のものを用いることができる。具体的には、特開2000-198958号公報等に記載されている。

【0244】

本発明のインクセット及びインクカートリッジは公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、同62-238783号公報、同10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成するのに用いることができる。

10

【0245】

以下に本発明のインクを用いてインクジェットプリントをするのに用いられる、反射型メディアである記録紙及び記録フィルムについて説明する。

記録紙及び記録フィルムおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10~250 μm 、坪量は10~250 g/m^2 が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化处理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン(例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー)でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料(例、酸化チタン、酸化亜鉛)または色味付け染料や顔料(例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム)を添加することが好ましい。

20

【0246】

支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上を併用しても良い。

30

40

【0247】

インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0248】

50

インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

10

【0249】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

20

【0250】

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スベリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

30

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物(例、フッ素油)および固体状フッ素化合物樹脂(例、四フッ化エチレン樹脂)が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁に記載されている材料等を用いることができる。

その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。なお、インク受容層は1層でも2層でもよい。

40

【0251】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性結着剤、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーサイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹

50

脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0252】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0253】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40以下）のポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0254】

本発明のインクセット又はインカートリッジを用いて上記記録紙又は記録フィルムに形成された画像は、堅牢性が高く、非常に優れたインク記録物を提供することができる。

【0255】

【実施例】

次に、本発明の実施例を挙げ、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0256】

実施例1

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40で加熱しながら1時間間攪拌した。その後、KOH 10mol/lにてpH=9に調製し、平均孔径0.25μmのマイクロフィルターで減圧濾過しイエロー用インク液を調製した。

【0257】

染料 (T-3)	14.7g
(T-4)	14.0g
ジエチレングリコール	85g
尿素	-
グリセリン	150g
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	180g
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	-
2-ピロリドン	-
サーフィノール465 (AirProducts&Chemicals社)	-
サーフィノールSTG	8.5g
トリエタノールアミン	0.9g
ベンゾトリアゾール	0.06g
PROXEL XL2	1.5g

【0258】

さらに染料種、添加剤を変えることにより、ライトシアンインク、シアンインク、ライトマゼンタインク、マゼンタインク、ブラックインクを調製し、表 - A に示す濃度のインクセット 101 を作成した。

【 0 2 5 9 】

【 表 2 5 】

表 - A

	ライトシアン	シアン	ライトマゼンタ	マゼンタ	イエロー	ブラック
染料(g/l)	T-2 8.75	T-2 35.0	T-1 7.5	T-1 30.0	T-3 14.7 T-4 14.0	T-5 20.0 T-6 20.0 T-7 20.0 T-8 20.0
ジエチレングリコール(g/l)	200	130	150	110	85	20
尿素	—	—	37	46	—	—
グリセリン(g/l)	150	180	130	160	150	120
トリエチレングリコールモノブチルエーテル(g/l)	130	140	130	140	180	—
ジエチレングリコールモノブチルエーテル(g/l)	—	—	—	—	—	230
2-ヒドロキシトロン(g/l)	—	—	—	—	—	81
サーフィノール 465(g/l)	9.8	10.5	10.5	10.0	—	—
サーフィノール STG(g/l)	—	—	—	—	8.5	9.8
トリエタノールアミン(g/l)	6.0	6.3	6.9	7.0	0.9	17.9
ベンゾトリアゾール(g/l)	0.08	0.08	0.08	0.07	0.06	0.06
Proxel XL2 (g/l)	1.1	1.2	3.5	1.5	1.5	1.1

10

20

30

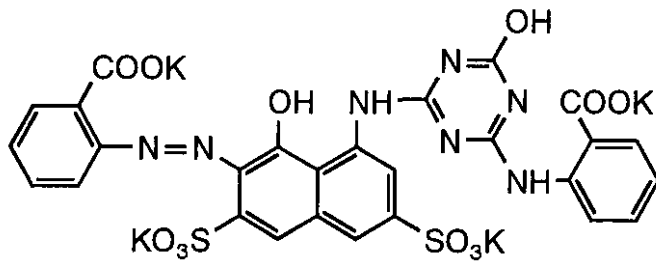
40

【 0 2 6 0 】

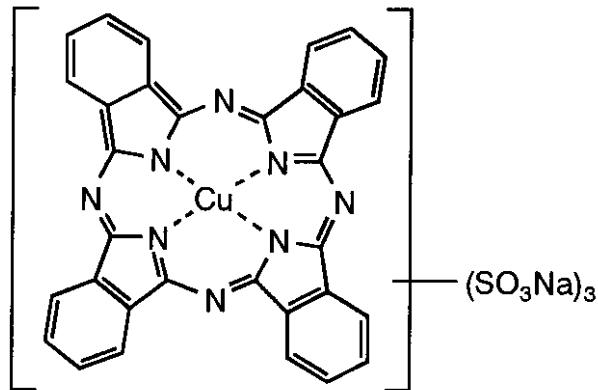
【 化 4 3 】

50

T-1



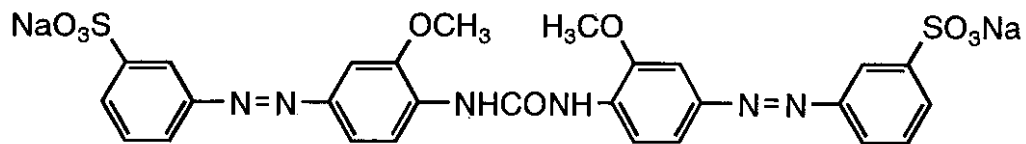
T-2



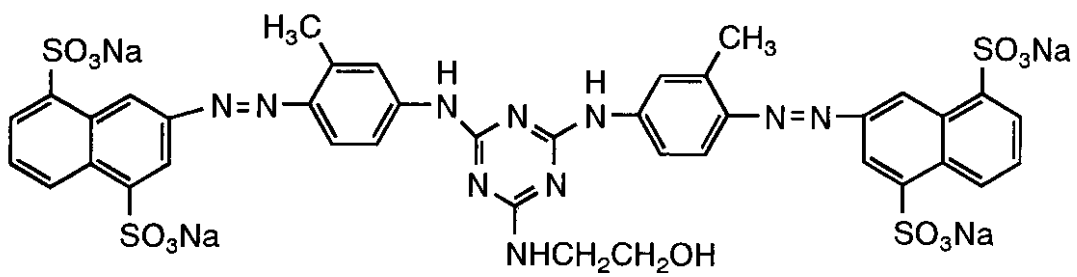
10

20

T-3



T-4



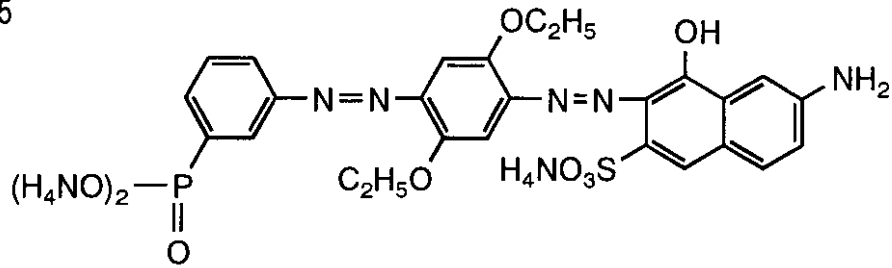
30

40

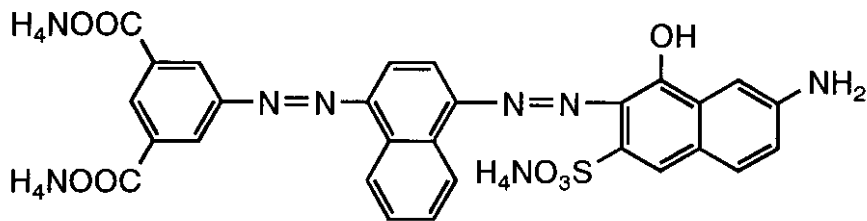
【 0 2 6 1 】

【 化 4 4 】

T-5

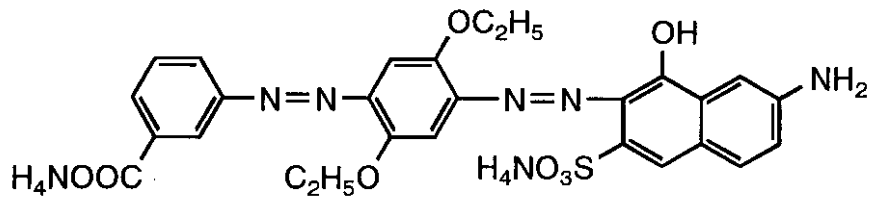


T-6



10

T-7



20

【0262】

次にインクセット101の各インクについて染料種を表-Bに従うように変更し、インクセット102~105を作成した。尚、染料を変更する場合、等モルずつも置き換えて使用することを基準とし、各インク液の透過濃度がインクセット101と同等になるように染料濃度を調節した。又、染料を併用する場合は等モルずつ使用した。

【0263】

30

【表26】

表-B

インクセット	ライトシア	シア	ライトマゼンタ	マゼンタ	イエロー	備考
101	T-2	T-2	T-1	T-1	T-3 T-4	比較
102	144	144	a-36	a-36	YI-50	本発明
103	145	144	a-36	a-36	YI-51	本発明
104	144	137 142	b-5 c-3	d-1 e-4	YI-50 YI-51	本発明
105	T-2 144	T-2 144	T-1 a-36	T-1 a-36	T-3 YI-58	本発明

40

【0264】

次にこれらのインクセット101~105をインクジェットプリンターPM770C(EPSO N社製)のカートリッジに詰め、同機にてエプソン社製インクジェットペーパーPM写真用紙に画像を印刷し、以下の評価を行った。

50

【0265】

1) 印刷性能 1 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を50枚出力し、印字の乱れを評価した。

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

【0266】

2) 印刷性能 2 はカートリッジを60度にて10日放置した後、印刷性能 1 と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

【0267】

3) 乾燥性は印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。

4) 細線の滲みについては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて評価 1 を行った。ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの評価 2 も行った。

【0268】

5) 耐水性については得られた画像を5秒間脱イオン水に浸せきした後、画像のにじみを目視にて評価した。

6) 画像保存性については、ブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

光堅牢性は印字直後の色度 (a*1、b*1) 及び明度 (L1) をグレッタグ#社製SPM100-II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 (8万5千ルクス) を7日照射した後、再び色度 (a*1、b*1)、明度 (L2) を測定し光照射前後の色差 (E) を以下の色に従い求め評価した。

$$E = \{ (a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2 + (L1 - L2)^2 \}^{1/2}$$

色差について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「5」以下の場合をA、2点が「5」以上の場合をB、全ての濃度で「5」以上の場合をCとした。

【0269】

熱堅牢性については、80条件下に6日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が「3」以下の場合をA、2点が「3」以上の場合をB、全ての濃度で「3」以上の場合をCとした。

【0270】

ガス堅牢性については、オゾン濃度0.5PPM条件下に7日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも色差が「10」以下の場合をA、2点が「10」以上の場合をB、全ての濃度で「10」以上の場合をCとした。結果を表-C、表-Dに示す。

【0271】

【表27】

表-C

インク セット	印字 性能①	印字 性能②	乾燥性	細線の 滲み①	細線の 滲み②	耐水性
101	A	A	○	○	○	○
102	A	A	○	○	○	○
103	A	A	○	○	○	○
104	A	A	○	○	○	○
105	A	A	○	○	○	○

【0272】

【表 28】

表-D

インクセット	光堅牢性	熱堅牢性	ガス堅牢性
101	B	C	C
102	A	A	B
103	A	A	A
104	A	A	B
105	A	A	B

10

【0273】

本発明のインク組成物を用いた場合、目詰まりすることなく優れた吐出安定性を得られることが分かり、耐水性、堅牢性についても優れた性能を示すことが分かる。また、本発明のインク組成物では細線を出力する際の性能もにじみがなく優れている。

尚、本発明において使用する受像紙を富士写真フイルム社製インクジェットペーパー 画彩 写真仕上げ、キャノン社製 PR101に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。また、本発明の効果は、サーフィノール465の代わりに特願2001-80090号、特願2001-11821号又は特願2001-11822号に記載されている界面活性剤を用いたり、又はこれらの界面活性剤をサーフィノール465と併用しても同様の効果が得られた。

20

【0274】

実施例2

実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(キャノン社製)のカートリッジに詰め、同機にて画像を富士写真フイルム製インクジェットペーパー 画彩 写真仕上げにプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1と同様な結果が得られた。また受像紙がEPSON社製PM写真用紙、キャノン社製 PR101の場合でも同様の効果が見られた。

【0275】

実施例3

実施例1のインクセット101からイエロー、ライトマゼンタ、マゼンタ、ライトシアン及びシアンを以下の方法により調製した油性染料使用インクに変更しインクセット201を調製した。

30

【0276】

染料(A-1)8g、界面活性剤(花王製、商品名エマル20C)19.2gを、高沸点有機溶媒(S-1)6g、高沸点有機溶媒(S-2)10g、添加剤(W-1)1.0gおよび酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次に、この粗粒分散物をマイクロフロダイザー(MICROFLUIDEXINC)にて60MPaの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に出来上がった乳化物をロータリーエバポレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。

40

上記のようにして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール140g、グリセリン64gおよび尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水を全体量が1リットルになるように加え、KOH 10mol/lにてpH=9に調整することにより表-Eの濃度に従うライトマゼンタインクを作製した。得られた乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA(日機装(株)製)を用いて測定したところ40nmであった。

【0277】

さらに使用する染料の種類・量、高沸点有機溶媒の量および各種添加剤の種類・量を表-

50

Eに従うように変更し、インクセット201を調製した。尚、表-Eに示すのは、溶剤蒸発後の最終組成物の組成である。

【0278】

【表29】

表-E

	ライト マゼンタ	マゼンタ	ライト シアン	シアン	イエロー	ブラック
染料 (g/l)	A-1 5.00	A-1 20.0	A-2 11.2	A-2 44.6	A-3 27.2	A-1 10.0 A-2 18.6 A-3 13.6
高沸点有機 溶媒 (g/l)	S-1 3.75 S-2 6.25	14.52 25.52	8.1 14.3	32.4 57.1	19.7 34.7	30.6 53.8
添加剤 W-1 (g/l)	0.625	2.5	1.2	4.8	3.4	5.2
エマル 20c (g/l)	12.0	40	15.5	62	50	72.4
ジエチレングリコ ール (g/l)	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5
グリセリン (g/l)	40.0	40.0	40.0	46.0	46.0	46.0
サーフィノール 465 (g/l)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
トリエタノールアミ ン (g/l)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
ベンゾトリアゾ ール (g/l)	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
Proxel XL2 (g/l)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱イオン水を加え1リッターとする。						
体積平均粒 子サイズ	40nm	43	31	41	45	60

10

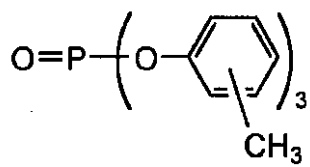
20

30

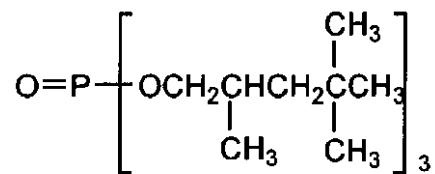
【0279】

【化45】

S-1

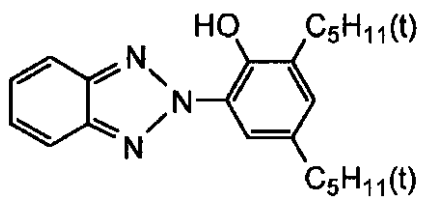


S-2



10

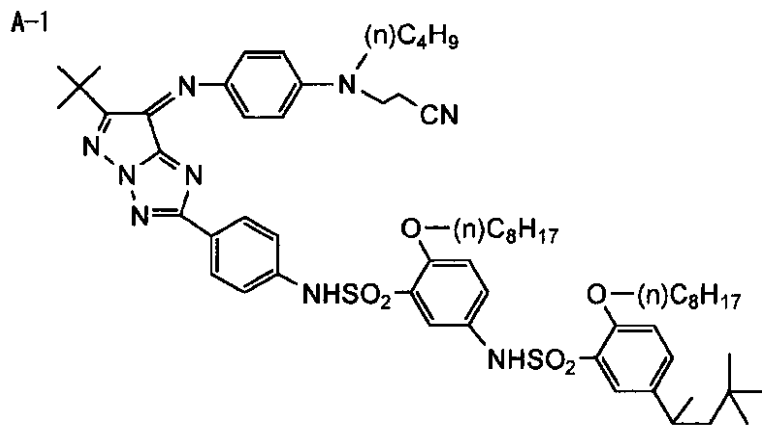
W-1



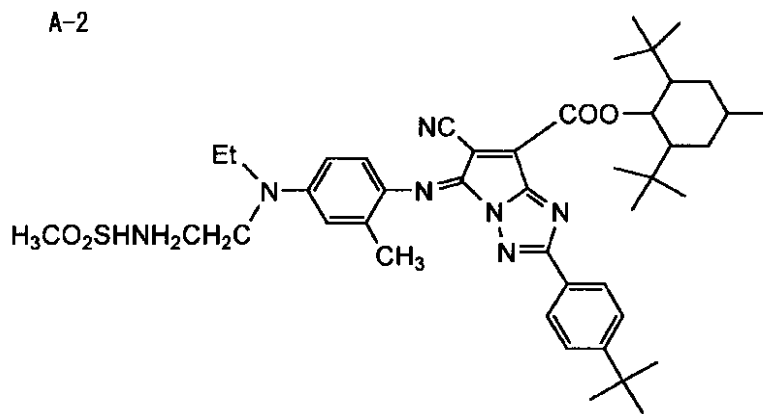
20

【 0 2 8 0 】

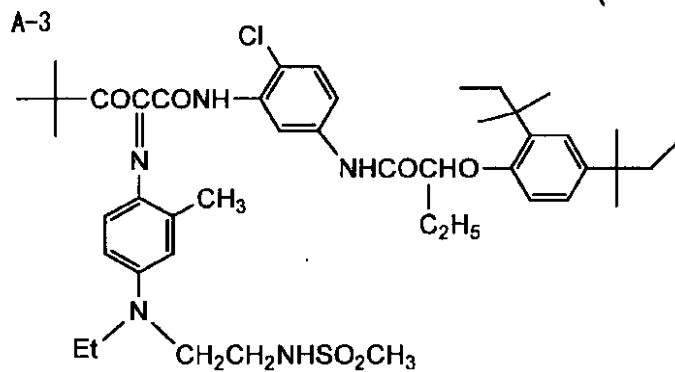
【 化 4 6 】



10



20



30

【0281】

各インクについて、表 - F のように染料種を変更して 201 と同様に、インクセット 202 ~ 205 を作成した、染料を変更する場合、等モルずつも置き換えて使用することを基準とし、各インク液の透過濃度がインクセット 201 と同等になるように染料濃度を調節した。又、染料を併用する場合は等モルずつ使用した。

【0282】

【表 30】

40

表-F

インクセット	ライトシアン	シアン	ライトマゼンタ	マゼンタ	イエロー	備考
201	A-2	A-2	A-1	A-1	A-3	比較
202	(103)	(103)	a-24	a-24	YI-57	本発明
203	(103)	(109)	a-24	a-24	YI-104	本発明
204	144	137 142	b-3 c-5	d-3 e-1	YI-105 YI-56	本発明
205	A-2 (103)	A-2 (103)	A-1 a-24	A-1 a-24	A-3 YI-57	本発明

10

【0283】

次にこれらのインクセット201～208をインクジェットプリンターPM670C（EPSON社製）のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フイルム社製インクジェットペーパー画彩写真仕上げに画像を印刷し、以下の評価を行った。

【0284】

1) 印刷性能 1 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を30枚出力し、印字の乱れを評価した。

20

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

【0285】

2) 印刷性能 2 はカートリッジを60度にて2日放置した後、印刷性能 1 と同様の方法にて印字の乱れを評価した。

3) 乾燥性は印刷直後に、指で触ったときの汚れを目視にて評価した。

【0286】

4) 細線の滲みについては、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの細線パターンを印字し目視にて評価 1 を行った。ブラックについてはマゼンタインクをベタに印字した後、ブラックの細線を印字し、2色の接触による滲みの評価 2 も行った。

30

5) 耐水性については得られた画像を5秒間脱イオン水に浸せきした後、画像のにじみを目視にて評価した。

【0287】

6) 画像保存性については、ブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。光堅牢性は印字直後の色度（ a^*1 、 b^*1 ）及び明度（ $L1$ ）をグレッタ社製にて測定した後、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（8万5千ルクス）を10日照射した後、再び色度（ a^*1 、 b^*1 ）、明度（ $L2$ ）を測定し光照射前後の色差（ E ）を以下の色に従い求め評価した。

40

$$E = \{ (a^*1 - a^*2)^2 + (b^*1 - b^*2)^2 + (L1 - L2)^2 \}^{1/2}$$
 色差について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「5」以下の場合をA、2点が「5」以上の場合をB、全ての濃度で「5」以上の場合をCとした。

【0288】

熱堅牢性については、85度条件下に4日間試料を保存する前後での色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が1、1.3及び1.6の3点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「5」以下の場合をA、2点が「5」以上の場合をB、全ての濃度で「5」以上の場合をCとした。

【0289】

ガス堅牢性については、オゾン濃度1.0PPM条件下に2日間試料を保存する前後での

50

色差を、光堅牢性と同様の方法により評価した。染料残存率について反射濃度が 1、1.3 及び 1.6 の 3 点にて評価し、いずれの濃度でも式差が「10」以下の場合を A、2 点が「10」以上の場合を B、全ての濃度で「10」以上の場合を C とした。結果を表 - G 及び表 - H に示す。

【0290】

【表31】

表-G

インク セット	印字 性能①	印字 性能②	乾燥性	細線の 滲み①	細線の 滲み②	耐水性
201	A	A	○	○	○	○
202	A	A	○	○	○	○
203	A	A	○	○	○	○
204	A	A	○	○	○	○
205	A	A	○	○	○	○

10

【0291】

【表32】

表-H

インク セット	光堅牢性	熱堅牢性	ガス堅牢性
201	B	C	C
202	A	A	B
203	A	A	A
204	A	A	B
205	B	B	B

20

【0292】

本発明のインク組成物を用いた場合、目詰まりすることなく優れた吐出安定性を得られることが分かり、耐水、についても優れた性能を示すことが分かる。堅牢性については黒部での色度の変動が少ない。本発明のインク組成物では細線を出力する際の性能もにじみがなく優れている。

尚、本発明において使用する受像紙をエプソン社製 PM 写真用紙、キャノン社製 PR 101 に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。

【0293】

本発明のインク組成物を用いた場合、目詰まりすることなく優れた吐出安定性を得られることが分かり、耐水性、堅牢性についても優れた性能を示すことが分かる。また、本発明のインク組成物では細線を出力する際の性能もにじみがなく優れている。

40

尚、本発明において使用する受像紙を EPSON 社製 PM 写真用紙、キャノン社製 PR 101 に変更した場合でも上記結果と同様の効果が見られる。また、本発明の効果は、サーフィノール 465 のかわりに特願 2001-80090 号、特願 2001-11821 号又は特願 2001-11822 号に記載されている界面活性剤を用いたり、又はこれらの界面活性剤をサーフィノール 465 と併用しても同様の効果を得られた。

【0294】

実施例 4

実施例 1 で作製した同じインクを、インクジェットプリンター BJ - F 850 (CANON 社製) のカートリッジに詰め、同機にてに画像を富士写真フイルム製 インクジェット

50

ペーパー画彩 写真仕上げにプリントし、実施例 3 と同様な評価を行ったところ、実施例 1 と同様な結果が得られた。また受像紙が E P S O N 社製 P M 写真用紙、キャノン社製 P R 1 0 1 の場合でも同様の効果が見られた。

【 0 2 9 5 】

【 発明の効果 】

本発明のインクセットを用いることにより、取り扱い性、臭気、安全性等の点から優れた、吐出安定性が高く、しかも得られる画像の色相、耐光性、耐水性にも優れ、細線の滲みなど画質についての欠点無く、過酷な条件下での画像保存性を改良することができる。従って、本発明のインクセット及びインクカートリッジ、更にこれらを搭載したプリンターは、長期間、あるいは過酷な条件下に経持したインクでも優れた吐出安定性を維持することができる。さらに得られる記録物も高堅牢である。

フロントページの続き

- (72)発明者 田口 敏樹
静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 矢吹 嘉治
神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 原田 徹
神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内
- (72)発明者 和地 直孝
静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2C056 EA13 FC01
2H086 BA55 BA60
4J039 BC03 BC16 BC19 BC33 BC40 BC50 BC51 BC52 BC53 BC54
BC55 BC60 BC65 BC72 BC79 BE02 EA17 EA41 EA42 EA44
EA46 GA24